

# UNIVERSITE DE LIMOGES

Ecole doctorale : Science et ingénierie en matériaux, mécanique, énergétique et aéronautique

Faculté des Sciences et Techniques / SPCTS – UMR CNRS 7315

**Thèse N° 12-2012**

pour obtenir le grade de

**Docteur de l'Université de Limoges**

Spécialité : Matériaux céramiques et traitements de surface

Présentée et soutenue par :

**Guillaume LEVEQUE**

le 5 avril 2012

**Matériau de type apatite pour pile  
à combustible : élaboration, caractérisations  
électrique et structurale, mise en forme**

Thèse dirigée par Philippe THOMAS et Isabelle JULIEN

## JURY :

### Rapporteurs :

Mme. Florence ANSART  
M. Jean-Marc BASSAT

Professeur, CIRIMAT,  
Directeur de Recherche, CNRS,

Université Paul Sabatier, Toulouse  
ICMCB, Bordeaux

### Examineurs :

M. Philippe THOMAS  
Mme Isabelle JULIEN

Directeur de Recherche, SPCTS,  
Maître de Conférences, SPCTS,

Université de Limoges  
Université de Limoges

### Invités :

Mlle Emilie BECHADE  
M. Olivier MASSON  
M. Alain DENOIRJEAN

Maître de Conférences, SPCTS,  
Professeur, SPCTS,  
Directeur de Recherche, SPCTS,

ENSCI Limoges  
Université de Limoges  
Université de Limoges





« La science ne sert qu'à vérifier les découvertes de l'instinct. »

*Jean Cocteau*



Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire de Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS – UMR n°7315) de l'Université de Limoges. Je tiens à remercier son directeur Thierry Chartier de m'avoir permis d'intégrer cette équipe afin de mener mon doctorat.

Je souhaite remercier Madame Florence Ansart, Professeur au CIRIMAT à Toulouse et Monsieur Jean-Marc Bassat, Directeur de Recherche CNRS à l'ICMCB, pour avoir accepté de rapporter ce travail de thèse et pour leurs remarques judicieuses.

J'exprime ma très sincère reconnaissance à mes directeurs de thèse, Madame Isabelle Julien et Monsieur Philippe Thomas pour avoir assuré l'encadrement de ce travail et pour m'avoir guidé pendant ces trois années (et des balayures...). Je les remercie pour leur écoute et le savoir qu'ils ont su me transmettre. Je voudrais aussi remercier Monsieur Alain Denoirjean pour son aide et son expérience qu'il a pu m'apporter pour mes essais de projection plasma ainsi qu'à Monsieur Olivier Masson pour sa patience et sa précieuse aide pour structurer mes travaux. Par ailleurs, mes remerciements et ma gratitude se dirigent vers Emilie Béchade, "ma prédécesseur", qui n'a pas hésité à m'accorder beaucoup de son temps afin de me transmettre son expérience sur le sujet.

A Alain Grimaud, Etienne Laborde et Solange Degot, les Mac Gyver de l'expérimentation, pour tous les trucs et astuces qu'ils ont su développer pour mener à bien mes recherches. Je remercie également Pierre Carles et ses microscopes pour leur aide précieuse dans l'analyse de mes échantillons. Je tiens aussi à remercier mes binômes : Antoine Bacciochini et Geoffrey Darut, les fous de la torche ainsi que Simon Goutier, emissive boy !!!

Je ne saurais oublier mes collègues et amis pour leur présence et leur bonne humeur.

Dans un premier temps, je souhaite remercier mes compatriotes du bureau « thésards homme » du bâtiment de chimie : Mathieu Gendre pour ses expériences de « pourrissement de l'orange » et qui donnait une allure inégalable à mon bureau lors de mes déplacements... Guillaume Di Vita sans qui je n'aurai pu suivre les étapes du tour de France avec tant de justesse dans l'analyse !!! Jérémy David qui n'a pas souhaité s'éloigner de moi lors du déménagement au CEC afin de pouvoir continuer à me faire profiter des aventures de son chaton déglingo... Sans oublier la touche féminine, Lucie N'guyen, qui aura réussi à supporter nos débats hautement philosophiques pendant quelques mois !!! Félicitations à elle... Ma

pensée s'oriente aussi vers Aénor Pons, « la relève », qui entre dans le cercle et qui saura, à n'en pas douter, donner un nouvel élan à ce sujet !!!

Mon amitié et ma reconnaissance se dirigent vers mes collègues de la première heure que j'ai côtoyés tant aux pauses café qu'aux barbecues !!! Da-vi-d Ha-ma-ni tout d'ab-ord, pour son hu-mour cos-ti-que et une ar-ti-cu-la-tion pro-pre à lui et Florian Jean ou l'homme qui n'articule plus... Je pense aussi à Julie Cornette qui a su me supporter depuis nos premiers pas à l'IUT (c'est bon tu vas pouvoir décompresser !!), Nabil Berkaine ou l'homme aux serviettes hygiéniques (enfin je me comprends...), Laura Portal qui veut tout savoir sans rien écouter (« euh hein ? Quoi ? Qu'est ce que t'as dit ? J'ai pas suivi...»), Fabien Rémondière, le Jean-Paul Gautier du labo, Jenny Tellier la « lapinette », Abid Berghout le bandit de l'automobile (heureusement que j'ai pas cédé !!!), Jean-René Duclère qui m'a énormément fait murir lors de mon stage de master 2 (scientifiquement je précise !!!), et enfin Richard Mayet qui a su me rassurer sur ma condition physique pendant toutes ces années ainsi que pour sa bonne humeur lors des pauses déjeuner chargées de fous rires.

Je tiens aussi à remercier tout ceux qui ont vécu de l'extérieur cette fin de vie étudiante : Bertrand « Dieu » Garden, Anthony « striker » Chanivot, Nicolas « duduss » Dussartre, Nicolas « pomplard » Sage et tous ceux dont le temps à manqué... pour m'avoir diverti au cours de nos soirées groupe de parole...

Enfin, un ENORME merci à mes parents et à ma sœur, sans qui tout ceci n'aurait pu prendre forme, pour leur soutien, leur présence et leur bienveillance. J'espère qu'ils trouveront dans ce travail toute ma reconnaissance et tout mon amour.

Je dédie ce mémoire à mes regrettés grands-parents qui n'auront pas pu assister à l'aboutissement de mon travail.

# Sommaire

<b>Introduction générale.....</b>	<b>- 9 -</b>
<b>Chapitre I. Les oxyapatites silicatées au lanthane comme électrolyte pour piles à combustible SOFC.....</b>	<b>- 15 -</b>
I.1. Les piles à combustible .....	- 15 -
I.2. Les piles à combustible à oxyde solide (SOFC) .....	- 17 -
I.2.1. Cahier des charges des constituants d'une PAC de type SOFC .....	- 18 -
I.2.2. Matériaux d'électrolyte envisagés afin d'abaisser la température de fonctionnement..	- 21 -
I.3. Les silicates de lanthane à structure apatite .....	- 23 -
I.3.1. Généralités sur les apatites stœchiométriques et leur structure .....	- 23 -
I.3.2. Propriétés de conduction .....	- 26 -
I.3.2.1. Influence de la nature du cation lanthanide .....	- 26 -
I.3.2.2. Influence des substitutions et de la stœchiométrie en ions $O^{2-}$ .....	- 28 -
I.3.2.3. Influence de la structure .....	- 31 -
I.3.2.4. Influence de la pureté .....	- 32 -
I.3.2.5. Influence de la microstructure .....	- 35 -
I.3.2.7. Bilan.....	- 39 -
I.3.3. Mécanismes de conduction.....	- 40 -
I.3.3.1. Mécanisme interstitiel.....	- 40 -
I.3.3.2. Mécanisme lacunaire .....	- 45 -
I.3.3.3. Autres mécanismes proposés .....	- 46 -
I.3.4. Méthodes de synthèse .....	- 48 -
I.3.4.1. Voie solide .....	- 48 -
I.3.4.3. Autres méthodes de synthèse.....	- 51 -
I.3.5. Mise en forme de l'électrolyte.....	- 52 -
I.3.5.1. Coulage en bande.....	- 53 -
I.3.5.2. Projection plasma .....	- 54 -
I.4. Conclusions .....	- 59 -
<b>CHAPITRE II. Elaboration et caractérisation des poudres d'apatite.....</b>	<b>- 63 -</b>
II.1. Protocole et techniques expérimentales.....	- 63 -
II.1.1. Protocole de Synthèse .....	- 64 -
II.1.2. Caractérisation.....	- 65 -
II.1.3. Les précurseurs.....	- 67 -
II.1.3.1. La silice : $SiO_2$ .....	- 67 -
II.1.3.2. L'oxyde de lanthane : $La_2O_3$ .....	- 68 -
II.2. Préparation et étude du réactif $La_2O_2CO_3$ .....	- 70 -
II.2.1. La phase $La_2O_2CO_3$ .....	- 70 -
II.2.2. Elaboration de $La_2O_2CO_3$ .....	- 74 -
II.3. Synthèse de l'apatite à partir de $La_2O_2CO_3$ .....	- 79 -
II.3.1. Préparation des mélanges / Protocole.....	- 80 -

II.3.2. Etude en température de la synthèse .....	- 80 -
II.3.3. Calculs de la stœchiométrie des poudres.....	- 85 -
II.4. Conclusion .....	- 86 -

## **CHAPITRE III. Elaboration de matériaux massifs en vue de leur caractérisation électrique ..... - 89 -**

III.1. Etude de la densification des massifs .....	- 89 -
III.1.1. Techniques expérimentales .....	- 89 -
III.1.1.1. Mise en forme des échantillons.....	- 90 -
III.1.1.2. Frittage .....	- 90 -
III.1.1.3. Caractérisation des pastilles .....	- 91 -
III.1.2. Densification des échantillons .....	- 92 -
III.1.2.1. Pressage uniaxial.....	- 92 -
III.1.2.2. Pressage isostatique .....	- 96 -
III.2. Caractérisation électrochimique .....	- 100 -
III.2.1. Technique expérimentale .....	- 100 -
III.2.2. Interprétation des diagrammes .....	- 104 -
III.2.2.1. Traitement des diagrammes enregistrés sur les massifs obtenus par pressage uniaxial.....	- 105 -
III.2.2.2. Traitement des diagrammes mesurés sur les massifs obtenus par pressage isostatique.....	- 108 -
III.2.2.3. Bilan .....	- 110 -
III.2.3. Résultats .....	- 113 -
III.2.3.1. Influence de la technique de mise en forme.....	- 113 -
III.2.3.2. Influence de la composition .....	- 114 -
III.3. Conclusion.....	- 118 -

## **CHAPITRE IV. Caractérisation structurale..... - 123 -**

IV.1. Techniques expérimentales .....	- 124 -
IV.1.1. Détermination de la structure moyenne par diffraction des rayons X sur poudre ...	- 124 -
IV.1.1.1. Analyses par diffraction des rayons X.....	- 124 -
IV.1.1.2. Affinement de structure .....	- 125 -
IV.1.2. Détermination de l'ordre local .....	- 128 -
IV.1.2.1. Diffusion totale des rayons X .....	- 128 -
IV.1.2.2. Protocole expérimental .....	- 131 -
IV.1.3. Analyse par spectroscopie Raman .....	- 134 -
IV.2. Oxyapatites synthétisées via $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (Chapitre II).....	- 135 -
IV.2.1. Résultats préliminaires.....	- 135 -
IV.2.2. Evolution des paramètres structuraux avec la composition de l'apatite.....	- 136 -
IV.3. Oxyapatites pures .....	- 142 -
IV.3.1. Synthèse .....	- 142 -
IV.3.1.1. Les précurseurs .....	- 143 -
IV.3.1.2. Analyse par diffraction des rayons X des produits de synthèse .....	- 145 -
IV.3.2. Structure moyenne .....	- 147 -

IV.3.2.1. Résultats préliminaires.....	- 147 -
IV.3.2.2. Evolution des paramètres structuraux avec la composition de l'apatite...	- 148 -
IV.2.3.Ordre local .....	- 154 -
IV.4. Signature vibrationnelle par spectroscopie Raman .....	- 158 -
IV.4.1. Bilan bibliographique .....	- 158 -
IV.4.2. Evolution des spectres de diffusion Raman avec la composition.....	- 161 -
IV.5. Conclusions .....	- 165 -

## **CHAPITRE V. mise en forme d'électrolytes de structure apatite ..... - 169 -**

V.1. Coulage en bande .....	- 170 -
V.1.1. Technique expérimentale .....	- 171 -
V.1.1.1. Préparation de la suspension .....	- 171 -
V.1.1.2. Coulage des bandes .....	- 172 -
V.1.2. Optimisation du cycle de déliantage des pastilles.....	- 173 -
V.1.3. Caractérisation électrochimique.....	- 176 -
V.1.4. Conclusion .....	- 178 -
V.2. Projection plasma de suspensions (SPS) .....	- 179 -
V.2.1. Techniques expérimentales .....	- 179 -
V.2.1.1. Montage de projection plasma .....	- 179 -
V.2.1.2. Préparation de suspensions .....	- 181 -
V.2.1.3. Préparation des substrats .....	- 183 -
V.2.1.4. Paramètres de projection .....	- 184 -
V.2.2. Résultats .....	- 187 -
V.2.2.1. Influence de la nature de la suspension.....	- 188 -
V.2.2.2. Influence du nombre de « couches » déposées .....	- 190 -
V.2.2.3. Influence de la distance de projection.....	- 193 -
V.2.2.4. Mesures d'émissivité.....	- 195 -
V.2.3. Conclusions .....	- 198 -

## **CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES ..... - 203 -**

Références bibliographiques.....	- 209 -
Liste des figures .....	- 219 -
Liste des tableaux .....	- 225 -
Annexe 1 : Mesure de la masse volumique des pastilles.....	- 227 -
Annexe 2 : Spectroscopie d'impédance.....	- 228 -
Annexe 3 : Généralités sur les mécanismes de transport des atomes .....	- 232 -
Annexe 4 : Spectres d'impédance.....	- 235 -
Annexe 5 : Diagrammes de Schouler calculés .....	- 238 -
Annexe 6 : Influence de la technique de mise en forme sur les diagrammes d'impédance .....	- 239 -
Annexe 7 : Mesures d'impédance des trois compositions synthétisées via $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ .....	- 240 -
Annexe 8 : Analyse Spectrométrique .....	- 241 -



# ***INTRODUCTION GENERALE***



## ***INTRODUCTION GENERALE***

Ces dernières années, l'épuisement annoncé des ressources fossiles ainsi que la forte croissance de la consommation électrique individuelle ont encouragé le développement nécessaire de nouvelles sources d'énergie. De plus, la prise de conscience des problèmes de réchauffement climatique a conduit à réfléchir à une réduction d'émissions de gaz à effet de serre comme le gaz carbonique. Ce constat alarmant a amené à la fois les politiques et les industriels à repenser le futur énergétique et à favoriser la recherche sur la production d'énergie « propre ».

Les piles à combustible (PAC), imaginées par Sir William Grove en 1839, permettent de transformer l'énergie chimique en énergie électrique via des réactions d'oxydoréduction entre un combustible et un comburant. De plus, elles présentent des avantages environnementaux non négligeables tels qu'un rendement électrique et énergétique élevés (rendement global de l'ordre de 75%), de très faibles émissions de gaz nocifs, de faibles nuisances sonores ainsi qu'une production d'énergie localisée transportable, qui font de ces systèmes de très bons candidats.

Depuis son invention, cette technologie PAC a subi un développement cyclique. Le cycle précédent, datant des années 1970, s'est heurté aux contraintes liées au stockage et à la production d'hydrogène, à leur faible durée de vie ainsi qu'à leur coût. Actuellement et de par les efforts de plusieurs grands groupes industriels et constructeurs automobiles, les perspectives d'un développement commercial n'ont jamais été aussi prometteuses. Parmi les différents types de piles à combustible, les piles à oxyde solide (solid oxide fuel cells, SOFC), qui présentent généralement un rendement global élevé et une capacité à fonctionner avec différents combustibles, seront probablement la filière gagnante pour la production décentralisée d'électricité.

Cette technologie en est maintenant au stade du prototype, mais la haute température de fonctionnement (900°C-1000°C) inhérente à ce type de dispositif et qui est rendue nécessaire afin d'obtenir une conductivité ionique suffisante de l'électrolyte, conduit à un vieillissement prématuré des composants de la pile ainsi qu'à un temps de mise en route du système

prolongé. Les propriétés requises pour l'électrolyte sont, par conséquent, principalement imposées par les hautes températures de fonctionnement des SOFC. L'objectif actuel est donc d'abaisser cette température de fonctionnement par l'utilisation de nouveaux matériaux d'électrolyte présentant une conductivité ionique élevée vers 700-800°C car la zircone yttrée (matériau classiquement utilisé) ne répond plus aux exigences du cahier des charges pour cette gamme de températures. C'est pourquoi, les recherches se sont orientées vers les céramiques à base d'oxydes.

Parmi les matériaux étudiés ces dernières années, les oxyapatites silicatées au lanthane de formule générale  $\text{La}_{10-x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2\pm\delta}$  pourraient constituer une alternative intéressante à la zircone yttrée. En effet, leur structure inclut de larges tunnels favorables à la diffusion des ions oxyde, selon un mécanisme encore sujet à controverses, induisant une conductivité ionique élevée mais anisotrope. L'amélioration des performances électriques des PAC de futures générations passe donc par une meilleure maîtrise de leurs procédés d'élaboration afin d'optimiser leur formulation ainsi que leur microstructure.

Le sujet de ce travail de thèse s'inscrit dans ce cadre. Il paraît primordial dans un premier temps d'optimiser le procédé de synthèse par voie solide des phases oxyapatites silicatées au lanthane afin d'obtenir des poudres les plus pures possibles en vue de leur mise en forme puis de leur caractérisation structurale et électrique. Notre choix s'est porté sur l'étude des phases apatites de formulation générale  $\text{La}_{9,33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+1,5x}$  ( $0 < x < 0,34$ ).

Dans un deuxième temps, la mise en forme par coulage en bande de ces matériaux sera mise en œuvre. Une approche plus exploratoire de synthèse et de mise en forme de ces matériaux par projection plasma de suspensions sera aussi menée car elle pourrait présenter l'intérêt de pouvoir réaliser la synthèse ainsi que la mise en forme de l'électrolyte en une seule étape.

La démarche scientifique qui a été menée au cours de cette étude sera retracée suivant cinq chapitres.

Le premier chapitre permet de poser la problématique en présentant brièvement les différents types de PAC ainsi que leur principe de fonctionnement, avec une attention toute

particulière portée sur les SOFC. Le cahier des charges du matériau d'électrolyte justifie l'intérêt d'utiliser les oxyapatites silicatées au lanthane dont la structure constituée de « grands tunnels de conduction » est, par conséquent, présentée dans cette partie. Un état de l'art sur ces matériaux est dressé afin de comprendre notamment les effets de leur microstructure sur leurs propriétés de conduction.

Le second chapitre présente une méthode de synthèse simplifiée de ces matériaux. Cette méthode consiste à utiliser le dioxycarbonate de lanthane  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  et la silice  $\text{SiO}_2$  comme réactifs pour obtenir des phases pures, et ce en grande quantité, afin d'optimiser et de simplifier le procédé d'élaboration industriel.

Afin de mesurer la conductivité ionique de ces matériaux, les poudres ainsi obtenues ont été mises en forme par pressage (uniaxial et isostatique) puis densifiées par frittage naturel. L'étude bibliographique ayant montré qu'un apport en lanthane conduisant à une sur-stœchiométrie en oxygène provoquait une élévation de la conductivité ionique de ces matériaux, trois compositions ont été visées : une composition de référence stœchiométrique en oxygène  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  ainsi que deux compositions sur-stœchiométriques en oxygène  $\text{La}_{9,56}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,345}$  et  $\text{La}_{9,67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,51}$ . Les microstructures ainsi que les propriétés électriques des massifs obtenus seront présentées dans la troisième partie.

Le quatrième chapitre de ce manuscrit est consacré à la caractérisation structurale des apatites synthétisées précédemment mais surtout d'apatites de référence synthétisées sous atmosphère contrôlée à partir de précurseurs de haute pureté.

Le cinquième chapitre est consacré à la mise en forme d'électrolytes de structure apatite. Dans un premier temps, des essais de mise en forme par coulage en bande seront réalisés et une étude exploratoire de synthèse et de mise en forme de ces matériaux par projection plasma de suspensions sera présentée avant de conclure sur l'ensemble des résultats de ce mémoire.



***CHAPITRE I :***  
***LES OXYAPATITES SILICATEES***  
***AU LANTHANE***  
***COMME ELECTROLYTE***  
***POUR PILES A***  
***COMBUSTIBLE SOFC***



# **CHAPITRE I. LES OXYAPATITES SILICATEES AU LANTHANE COMME ELECTROLYTE POUR PILES A COMBUSTIBLE SOFC**

Ce chapitre bibliographique présente le principe de fonctionnement d'une pile à combustible SOFC ainsi que les différents matériaux qui la constituent. La diminution de la température de fonctionnement de la pile à 700°C requiert une diminution de l'épaisseur de l'électrolyte ou bien l'utilisation de nouveaux matériaux d'électrolytes et d'électrodes présentant une conductivité suffisante, de l'ordre de 0,1 S/cm, entre 600°C et 800°C. Nous allons faire, dans un premier temps, un état de l'art des différents matériaux utilisés pour un fonctionnement de la pile à 700°C, sans toutefois présenter une liste exhaustive de ces matériaux puis nous présenterons le matériau d'électrolyte utilisé dans cette étude.

## **I.1. Les piles à combustible**

La première pile à combustible a été découverte au milieu du XIXe siècle par Sir William Grove (Figure 1) juriste au Royal Institut de Londres<sup>[1,2]</sup> s'appuyant sur la découverte de l'effet pile à combustible par l'allemand Christian Schönbein en 1839. Ce générateur électrochimique était une pile hydrogène/oxygène en milieu acide sulfurique constituée d'électrodes de platine platiné. L'énergie de la réaction d'« électrolyse inverse de l'eau » (équation (1)) est alors récupérée.



**Figure 1 : Sir William Grove (1811-1896)**

Cependant, la puissance de cette batterie constituée de 50 cellules élémentaires était encore trop faible.

En 1895, une première pile à combustible charbon-air à électrolyte fondu KOH de puissance 1,5 kW fut construite par W.W. Jacques mais ce n'est qu'à partir des années 1930

que son utilisation fut envisageable suite aux travaux de Francis T. Bacon (Figure 2), ingénieur britannique, qui réalisa la première pile à combustible fonctionnelle grâce à l'utilisation d'un électrolyte alcalin (KOH). Il put ainsi présenter, en 1959, un système délivrant jusqu'à 5kW. Ce modèle de générateur électrique pouvant délivrer une grande densité massique d'énergie en atmosphère confinée<sup>[3]</sup> servira aux piles à combustible (PAC) utilisées par la NASA pour équiper certaines de leurs navettes spatiales.



**Figure 2 : Francis Thomas Bacon avec son générateur électrique**

Les recherches concernant ces systèmes furent alors à leur apogée dans le monde jusque dans les années 1970 mais leur conception se heurta aux contraintes liées au stockage et à la production d'hydrogène, à leur faible durée de vie ainsi qu'à leur coût. L'intensité des travaux réalisés diminua alors jusqu'au années 90 et jusqu'à ce qu'une prise de conscience des problèmes environnementaux de plus en plus préoccupants s'installe. Lors des 15 dernières années, de nombreux systèmes de PAC purent voir le jour et être éventuellement commercialisés. Néanmoins, leur développement est encore en cours pour les hisser à un niveau de performance et de coût acceptable.

Il existe donc un grand nombre de familles de piles à combustible répertoriées selon la nature de leur électrolyte dans le Tableau 1.

sigle	Combustible (Anode)	Electrolyte / Charge transportée	Oxydant (Cathode)	Température de fonctionnement	rendement en stack	Industrialisation	Application principale
<b>AFC</b> (Alkaline Fuel Cell)	H <sub>2</sub>	solution KOH OH <sup>-</sup>	O <sub>2</sub>	80°C	60-70%	2002	secours et qualité véhicules électriques engins spatiaux
<b>PEMFC</b> (Proton exchange Membrane Fuel cell)	H <sub>2</sub>	membrane échangeuse H <sup>+</sup>	air/O <sub>2</sub>	90°C	50-70%	2002	alimentation sites isolés bus Applications portables
<b>DMFC</b> (Direct Methanol Fuel Cell)	Méthanol	membrane échangeuse H <sup>+</sup>	air/O <sub>2</sub>	60-90°C	20-30%	/	secours et qualité bus Applications portables
<b>PAFC</b> (Phosphoric Acid Fuel Cell)	H <sub>2</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> H <sup>+</sup>	air/O <sub>2</sub>	200°C	55%	/	cogénération tertiaire secours et qualité
<b>MCFC</b> (Molten Carbonate Fuel Cell)	H <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	air/O <sub>2</sub>	650°C	55%	2008	production décentralisée cogénération industrielle cogénération tertiaire
<b>PCFC</b> (Proton Ceramic Fuel Cell)	H <sub>2</sub>	céramique oxyde H <sup>+</sup>	air/O <sub>2</sub>	400-700°C		/	Stationnaire
<b>SOFC</b> (Solid Oxide Fuel Cell)	H <sub>2</sub>	céramique oxyde O <sup>2-</sup>	air/O <sub>2</sub>	700 -1000°C	60-65%	2006	cogénération secours et qualité navires et sous-marins

**Tableau 1 : Les différentes familles de PAC <sup>[4]</sup>**

Les deux familles possédant les rendements énergétiques les plus élevés sont la filière polymère à basse température PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) ainsi que la filière céramique à haute température SOFC (Solid Oxyde Fuel Cell). Elles sollicitent donc, actuellement, la majorité des recherches de développement concernant ces systèmes de génération d'énergie. Les PCFC (Proton Ceramic Fuel Cell), aussi utilisées à température intermédiaire, présentent un intérêt moindre du à la dégradation rapide de leur membrane et à l'emploi de catalyseurs coûteux.

La thématique de ces travaux de recherche portant sur l'élaboration et la caractérisation de nouveaux matériaux céramiques oxydes conducteurs ioniques pour application en tant qu'électrolyte au sein des SOFC, le principe de fonctionnement de ce type de PAC sera détaillé par la suite.

## I.2. Les piles à combustible à oxyde solide (SOFC)

La pile à combustible à électrolyte oxyde solide (SOFC) peut être définie comme un système électrochimique multicouche de céramiques utilisant un combustible et un comburant gazeux (Figure 3). Le principe de fonctionnement simplifié d'une cellule est présenté à la Figure 4.

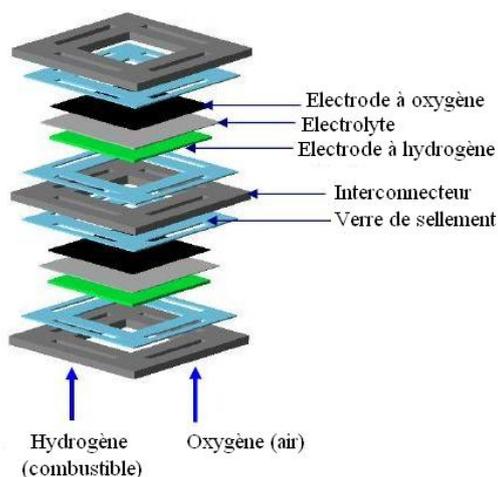


Figure 3 : PAC de type SOFC

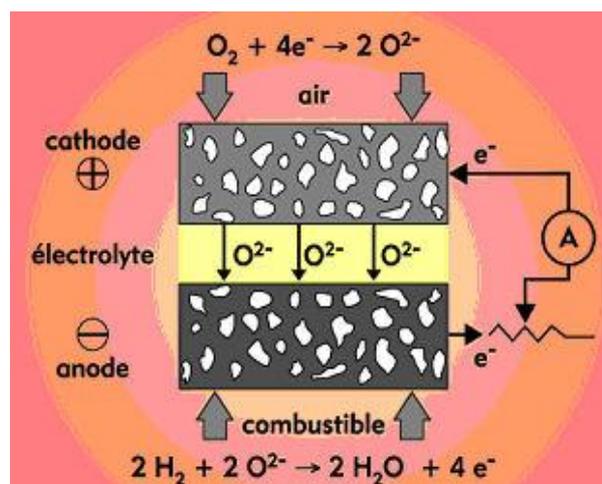
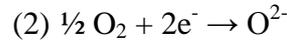
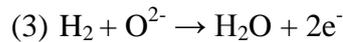


Figure 4 : Schéma de fonctionnement d'une cellule élémentaire de PAC de type SOFC<sup>[4]</sup>

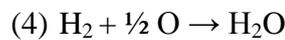
Ces systèmes sont constitués d'une électrode à oxygène (cathode), d'une électrode à combustible (anode) et d'un électrolyte solide. L'oxygène de l'air est dissocié à la cathode pour former des anions  $O^{2-}$  selon la réaction (2) :



Les ions  $O^{2-}$  ainsi formés vont alors pouvoir migrer au travers de l'électrolyte qui est une membrane isolante électriquement, empêchant les réactifs de se mélanger et de venir oxyder le dihydrogène à la cathode pour produire de l'eau (équation (3)).



Réaction bilan :



Cette réaction étant l'inverse de l'électrolyse de l'eau, la PAC fait donc réagir les deux gaz pour produire de l'eau et récupérer de l'énergie sous forme d'électricité d'où l'intérêt de ces systèmes comme sources d'énergie non polluantes.

Les cellules de ce type peuvent alors être connectées entre elles à l'aide d'interconnecteurs afin de générer une quantité suffisante d'électricité.

### I.2.1. Cahier des charges des constituants d'une PAC de type SOFC

Les performances de ces systèmes étant directement liées aux propriétés de leurs matériaux constitutifs, et plus particulièrement aux propriétés de conduction ionique de l'électrolyte, il s'avère donc primordial de respecter certaines conditions<sup>[5]</sup>.

#### Matériaux d'anode :

Tout d'abord, le matériau d'anode doit être stable en milieu réducteur car il est en contact avec le combustible. Sa porosité doit être élevée (20-40%) pour une bonne circulation du combustible (et augmenter le nombre de points triples  $O^{2-}/e^-/H_2$ ) jusqu'à l'électrolyte pour réagir avec les ions oxyde et favoriser l'évacuation de l'eau formée. Ce matériau doit posséder une conductivité électronique élevée, une bonne stabilité chimique jusqu'à des pressions

partielles en oxygène de l'ordre de  $10^{-20}$  atm. Son coefficient de dilatation thermique doit aussi être compatible avec celui des autres constituants de la pile.

Le matériau d'anode le plus couramment utilisé est un cermet Ni/YSZ (avec un électrolyte YSZ)<sup>[6,7]</sup>. Sa composition proche de celle de l'électrolyte (YSZ) permet d'ajuster leurs coefficients de dilatation thermique mais également de délocaliser la réaction d'oxydation de l'hydrogène dans le volume du matériau d'anode.

#### Matériaux de cathode :

Ce matériau doit collecter les charges et réduire l'oxygène de l'air qui va diffuser vers l'électrolyte.

C'est pourquoi, tout comme à l'anode, les matériaux de cathode doivent être poreux afin de favoriser la diffusion de l'oxygène vers l'électrolyte, stables sous air et compatibles mécaniquement et chimiquement avec les autres constituants.

Les recherches actuelles s'orientent vers l'utilisation d'oxydes de structure pérovskite qui possèderaient la double propriété de conducteur électronique et ionique. De plus, ce sont des catalyseurs de la réduction de l'oxygène qui permettent de diminuer la résistance totale. Ces conducteurs mixtes sont des pérovskites de type  $\text{LaCoO}_3$ ,  $\text{BaCoO}_3$  ou  $\text{LaFeO}_3$ <sup>[8]</sup>.

#### Interconnecteurs (ou plaques bipolaires) :

Ces plaques doivent jouer deux rôles, l'un étant de collecter l'énergie électrique aux électrodes et l'autre étant de séparer le combustible et le comburant<sup>[9]</sup>. Dans ce contexte, les recherches actuelles s'orientent vers les alliages métalliques de types aciers inoxydables ferritiques (Crofer22APU, AL453, Fe30Cr) ou base nickel (Haynes230).

#### Matériaux d'électrolyte :

L'électrolyte joue le rôle d'isolant électronique au cœur de la pile et doit conduire les ions  $\text{O}^{2-}$  de l'anode vers la cathode. Sa résistance totale (notée  $R_T$ ) doit donc être la plus faible possible à la température de fonctionnement (classiquement inférieure à  $0,3 \Omega \cdot \text{cm}^{2[10]}$ ). Sa conductivité ionique (notée  $\sigma$ ) doit être « pure » (nombre de transport électronique typiquement inférieur ou égal à 0,1). Elle est définie par l'équation (5) où  $l$  correspond à l'épaisseur de l'électrolyte et  $S$  à sa surface.

$$(5) \sigma = \frac{1}{R_T} \cdot \frac{1}{S}$$

A 700°C, la conductivité ionique doit être supérieure à 10<sup>-1</sup> S.cm<sup>-1</sup> pour un électrolyte d'une épaisseur de 150 µm et à 10<sup>-2</sup> S.cm<sup>-1</sup> pour une épaisseur de 15 µm. De plus, le matériau choisi doit être stable pour une large gamme de pressions partielles en oxygène (de 1 atm à 10<sup>-20</sup> atm) et être suffisamment dense pour jouer le rôle de barrière gazeuse entre l'anode et la cathode (supérieur à 95% de la densité théorique). L'électrolyte doit aussi être compatible chimiquement et mécaniquement avec les autres constituants et donc posséder une bonne résistance à la rupture, un coefficient de dilatation thermique adapté et une bonne stabilité chimique.

La zircone yttrée YSZ est actuellement le matériau le plus utilisé en tant qu'électrolyte<sup>[11]</sup>. En effet, ce matériau possède les propriétés de conduction ionique requises pour des températures de fonctionnement comprises entre 800 et 1000°C. Cependant la conductivité de cette céramique n'est plus suffisante à 700°C ( $\sigma = 0,0082 \text{ S.cm}^{-1}$ )<sup>[12]</sup> si l'épaisseur de l'électrolyte reste inchangée.

Ces hautes températures de fonctionnement des électrolytes de type YSZ favorisant les cinétiques chimiques réactionnelles d'oxydoréduction et améliorant les propriétés de conduction ioniques sont cependant nuisibles à l'incorporation des piles SOFC dans un système entraînant un vieillissement prématuré des composants. La durée de vie de la pile va ainsi être réduite par ces fortes contraintes thermiques et mécaniques dues au cyclage thermique.

Les recherches actuelles s'orientent donc vers la diminution de la température de fonctionnement de l'électrolyte afin que ces systèmes puissent délivrer une énergie électrique compétitive pour des températures voisines de 700°C. Plusieurs possibilités sont alors envisageables pour atteindre cet objectif. La première consiste à diminuer l'épaisseur de l'électrolyte afin d'en réduire la résistance aux ions. Cependant, cette diminution nuit grandement aux propriétés mécaniques de cette barrière gazeuse et détériore sa résistance aux chocs thermiques.

Ainsi, la majorité des recherches actuelles s'orientent également vers la seconde possibilité : l'élaboration d'une nouvelle génération de matériaux possédant une conductivité ionique suffisante à plus basse température. Ce cahier des charges permet alors d'établir une

liste de candidats susceptibles au remplacement de la zircone yttrée pour ce type d'applications.

### I.2.2. Matériaux d'électrolyte envisagés afin d'abaisser la température de fonctionnement

Plusieurs exemples de matériaux dont les propriétés de conduction ionique sont intéressantes pour des températures de fonctionnement voisines de 700°C peuvent être trouvés dans la littérature. Le diagramme d'Arrhenius présenté à la Figure 5<sup>[13]</sup> confirme que de « nouveaux » matériaux possèdent des performances de conduction ionique supérieures à celles de la zircone yttrée YSZ (matérialisée par la courbe en pointillés) pour une gamme de température de 500 à 1000°C. Ces candidats potentiels au remplacement de la zircone yttrée sont décrits ci-après.

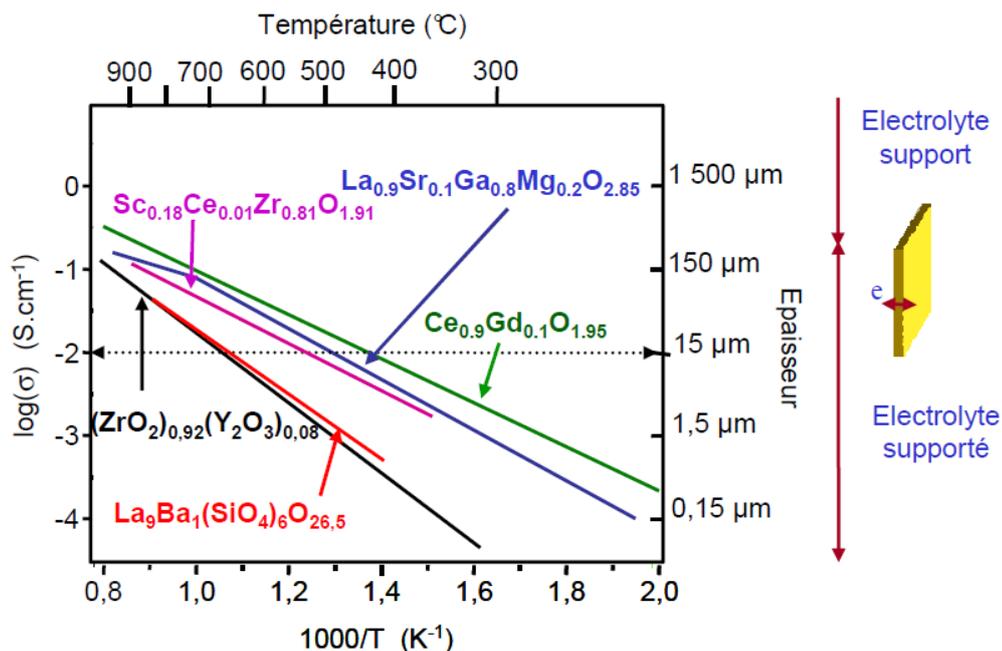


Figure 5 : Diagrammes d'Arrhenius de certains conducteurs anioniques à pression atmosphérique<sup>[13]</sup>

- La Zircone scandiée possède des valeurs de conductivité ionique pure élevées de l'ordre de  $\sigma_{700^\circ\text{C}} = 7.10^{-1}$  S/cm pour  $10\text{ScSZ}$ <sup>[14]</sup>, dans une large gamme de pressions partielles en oxygène ainsi que de bonnes stabilités chimique et mécanique. Cependant, ce matériau présente un vieillissement plus rapide et un coût plus important que la zircone yttrée YSZ.

- Les Gallates de lanthane de formulations  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_y\text{Mg}_{1-y}\text{O}_3$  ( $x \sim 0,9$ ,  $y \sim 0,8$ ) (LSGM) et  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_y\text{Mg}_{1-y-z}\text{Co}_z\text{O}_3$  ( $x \sim 0,8$ ,  $y \sim 0,8$ ,  $z \sim 0,085$ ) (LSGMC) sont de bons conducteurs ioniques ( $\sigma_{700^\circ\text{C}} = 1,2 \cdot 10^{-1}$  S/cm pour LSGMC<sup>[12]</sup>) mais le gallium est un élément coûteux et volatil qui est aisément réduit sous faible  $\text{PO}_2$  d'où une synthèse délicate avec la formation de phases secondaires. De plus, les gallates ont tendance à réagir avec les matériaux d'électrodes.
- Les Cérines substituées de formulation  $\text{Ce}_x\text{A}_{1-x}\text{O}_y$  où A = Gd (GDC), Sm (SDC), Y (YDC) ou Ca (CDC) dont la conductivité ionique est d'environ  $7 \cdot 10^{-2}$  S/cm à  $700^\circ\text{C}$  pour GDC<sup>[14]</sup> peuvent se réduire partiellement selon la température et la pression partielle en oxygène. En pratique, il est difficile d'envisager travailler avec ce type de matériaux en tant qu'électrolytes à des températures supérieures à  $600^\circ\text{C}$ .
- Les composés pyrochlores ( $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_2(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})_2\text{O}_7$  et  $\text{Gd}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ), malgré leurs valeurs de conductivité ionique élevées pouvant atteindre  $\sigma_{1000^\circ\text{C}} = 5 \cdot 10^{-2}$  S/cm pour  $\text{Gd}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{Ti}_2\text{O}_7$ <sup>[15]</sup> deviennent conducteurs électroniques sous atmosphère réductrice.
- Les Oxyapatites de formulation  $\text{A}_{10-x}\text{B}_x(\text{MO}_4)_6\text{O}_{2\pm\delta}$  (où A est une terre rare, B un alcalin, alcalino-terreux ou métal de transition et M est du silicium ou germanium) possèdent une bonne stabilité chimique et présentent de bonnes valeurs de conduction ionique pouvant atteindre  $\sigma_{700^\circ\text{C}} \approx 10^{-2}$  S/cm<sup>[16,17]</sup> pour la composition  $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ . Ces matériaux sont stables et leur conductivité reste ionique quel que soit le domaine de pression partielle en oxygène. De plus, les possibilités de substitutions ioniques sont très importantes au sein de ces structures réputées pour être d'une grande stabilité.

Les apatites au germanium connaissent un intérêt moindre du fait de la volatilisation à haute température du germanium (au delà de  $1250^\circ\text{C}$ )<sup>[18-19]</sup> difficile à maîtriser, de sa tendance à former des phases vitreuses telles que  $\text{La}_2\text{GeO}_5$  et du coût élevé de  $\text{GeO}_2$ . De plus, ces phases sont instables en milieu réducteur.

Parmi les différents matériaux présentés, les valeurs de conductivité ionique ainsi que la grande stabilité chimique des apatites font de celles-ci des matériaux de choix pour la

réalisation d'électrolytes. C'est pourquoi nos travaux s'orienteront vers l'élaboration et la caractérisation de ce type de matériaux. Nous écarterons les compositions contenant du germanium et focaliserons notre étude sur les apatites silicatées.

### I.3. Les silicates de lanthane à structure apatite

La formulation générale d'une apatite stœchiométrique est  $Me_{10}(XO_4)_6Y_2$  où Me représente le plus souvent un cation divalent,  $XO_4$  un anion moléculaire trivalent et Y un anion monovalent. De nombreux composés cristallisent sous forme d'apatite, le plus souvent suivant un empilement hexagonal compact de groupe spatial  $P6_3/m$ <sup>[20-21]</sup> même s'il peut varier suivant la composition envisagée<sup>[22]</sup> car leur structure relativement « souple » peut accepter de nombreux ions en substitution sur les deux sites (Me et Y).

L'apatite peut cristalliser de façon naturelle dans un grand nombre d'environnements. Les variétés les plus couramment rencontrées sont les phosphates de calcium  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH,F,Cl)_2$  respectivement appelés hydroxyapatite, fluoroapatite et chloroapatite phospho-calcique. Ces apatites naturelles ou synthétiques sont fréquemment utilisées dans la fabrication d'engrais phosphatés. L'hydroxyapatite phosphocalcique, possédant une composition chimique proche de la phase minérale des tissus osseux, est utilisée en chirurgie comme substitut osseux en tant que prothèse ou encore en simple comblement<sup>[23-24]</sup>. Ce ne sont pas là les seules applications de ces matériaux. En effet, ils peuvent aussi posséder des propriétés de piégeage des métaux lourds<sup>[25]</sup>, de conditionnement de radioéléments<sup>[26,27]</sup> ou encore de conduction ionique<sup>[22,28-29]</sup>, propriété qui nous intéresse plus particulièrement, pour les silicates de lanthanes de formulation  $La_{10-x}(SiO_4)_6O_{3-x/2}$ . Depuis les années 1990, ces derniers font l'objet de nombreux travaux de recherche pour une utilisation en tant qu'électrolyte potentiel pour les piles à combustible de type SOFC. La connaissance de leur structure s'avère donc nécessaire à la compréhension de ces phénomènes de conduction afin de pouvoir les améliorer.

#### I.3.1. Généralités sur les apatites stœchiométriques et leur structure

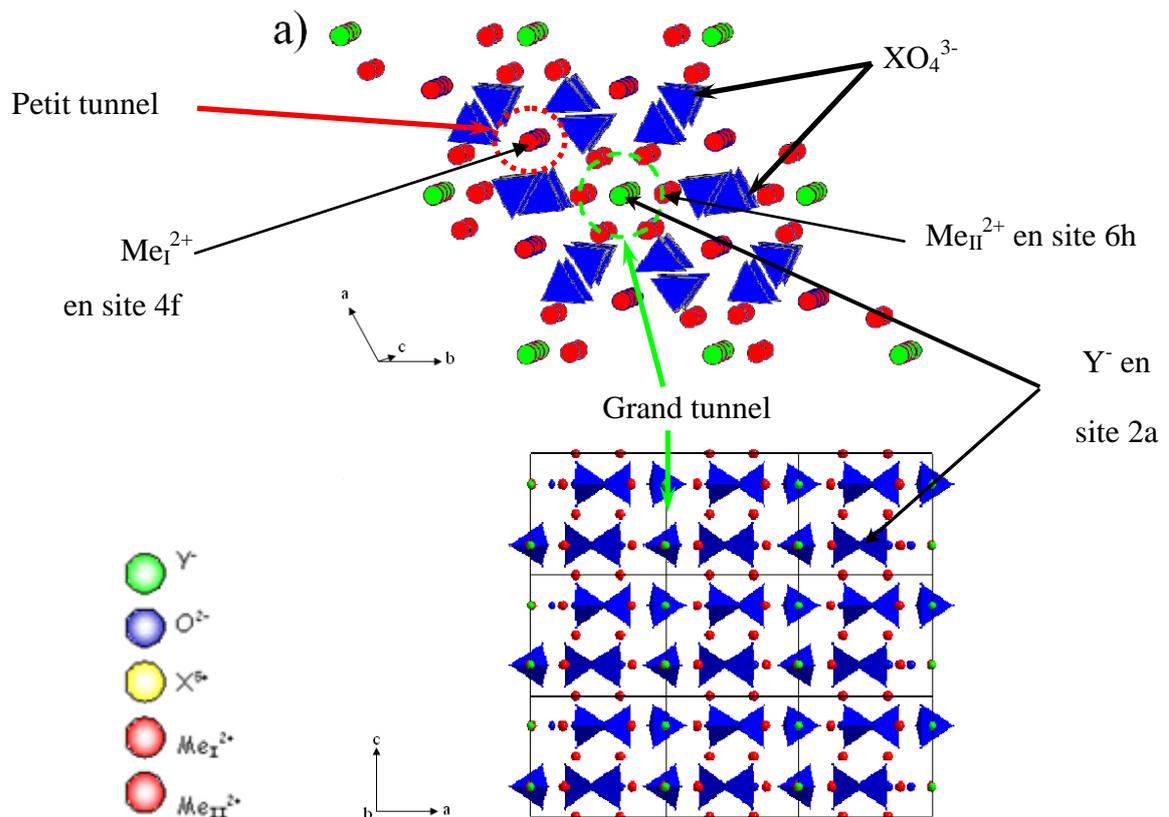
L'apatite de formule générale  $Me_{10}(XO_4)_6Y_2$  cristallise dans le système hexagonal. Le groupe d'espace  $P6_3/m$  est généralement utilisé pour la décrire (Figure 6). Le

Tableau 2 récapitule la position des atomes dans cette structure<sup>[22,30]</sup>.

Le squelette de cette structure se compose de groupements tétraédriques  $XO_4$  disposés dans le plan  $xOy$ , en deux couches par mailles. Les atomes d'oxygène situés aux sommets de ces tétraèdres entourent alors les cations qui occupent les sites X.

Site	Multiplicité et Symbole de Wyckoff	Positions équivalentes
Y	2a	$(0; 0; \frac{1}{4}), (0; 0; \frac{3}{4})$
Me(I)	4f	$(\frac{1}{3}; \frac{2}{3}; z), (\frac{2}{3}; \frac{1}{3}; z), (\frac{2}{3}; \frac{1}{3}; z + \frac{1}{2}), (\frac{1}{3}; \frac{2}{3}; \frac{1}{2} - z)$
Me(II)	6h	$(x; y; \frac{1}{4}), (1-y; x-y; \frac{1}{4}), (y-x; 1-x; \frac{1}{4}), (1-x; 1-y; \frac{3}{4}), (y; y-x; \frac{3}{4}), (x-y; x; \frac{3}{4})$
X		
O(I)		
O(II)		
O(III)	12i	$(x; y; z); (1-x; 1-y; 1-z); (1-x; 1-y; \frac{1}{2} + z); (x; y; \frac{1}{2} - z); (1-y; x-y; z); (y; y-x; 1-z); (y; y-x; \frac{1}{2} + z); (1-y; x-y; \frac{1}{2} - z); (y-x; 1-x; z); (x-y; x; 1-z); (x-y; x; \frac{1}{2} - z); (y-x; 1-x; \frac{1}{2} - z)$

Tableau 2 : Sites de symétrie du groupe  $P6_3/m$  selon les tables internationales de cristallographie



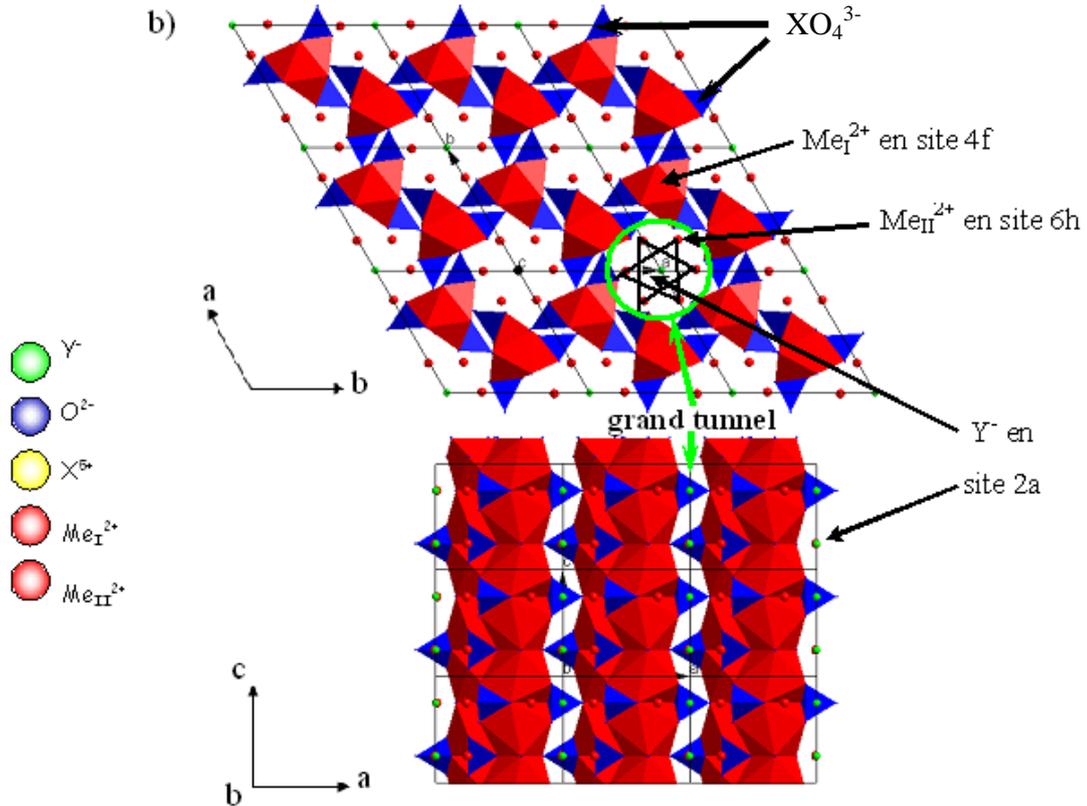


Figure 6 : a) et b) Représentations de la structure d'une apatite  $Me_{10}(XO_4)_6Y_2$  dans le groupe d'espace  $P6_{3/m}$

Deux types de tunnels, parallèles à l'axe  $Oz$ , peuvent ainsi être distingués :

- des « petit tunnels », au nombre de quatre par maille, sont occupés par les cations  $Me_I^{2+}$  situés en sites 4f et en coordination 9 avec les atomes d'oxygène appartenant aux tétraèdres  $XO_4$ . Les polyèdres ainsi obtenus sont représentés en rouge sur la Figure 6.
- des « grands tunnels » sont formés par les six cations  $Me_{II}^{2+}$  (en site 6h) en coordination 7 avec 6 atomes d'oxygène des tétraèdres et l'ion noté  $Y^-$ . Ils contiennent, en leur centre, les anions  $Y^-$  situés en cote  $\frac{1}{4}$  et  $\frac{3}{4}$  de la maille suivant l'axe  $c$  (en vert sur la Figure 6).

De nombreuses substitutions sont envisageables au sein des structures apatites de formulation générale  $Me_z(XO_4)_6Y_2$ . Les Cations  $Me^{2+}$  peuvent être substitués par des cations de terres rares  $Ln^{3+}$  et les sites des cations  $X^{5+}$  peuvent être occupés par le silicium  $Si^{4+}$ . De plus, les anions  $Y^-$  peuvent être substitués par des ions  $O^{2-}$ . On parle dans ce cas, d'oxyapatites silicatées de terres rares de formulation  $Ln_{9,33\pm x}(SiO_4)_6O_{2\pm 1,5x}$ . Les sites X sont complètement occupés tandis que les sites Me comportent des lacunes. Les sites Y sont soit

lacunaires soit excédentaires en ion oxyde. La composition  $\text{Ln}_{9,33}(\text{SiO}_4)\text{O}_2$  stœchiométrique en ions  $\text{O}^{2-}$  est généralement prise comme référence. De par leur position au centre des grands canaux, les anions  $\text{O}^{2-}$  sont faiblement liés au reste du réseau ce qui leur confère une certaine mobilité le long de l'axe c. Cette possibilité de circulation d'anions au sein de la structure apatite est donc très intéressante en vue d'une application en tant qu'électrolyte pour piles à combustible à oxyde solide.

### I.3.2. Propriétés de conduction

Depuis les travaux de Nakayama en 1995<sup>[31]</sup>, qui a mesuré les valeurs de conductivité ionique d'oxyapatites en fonction de la nature du cation de terre rare, l'attention s'est essentiellement portée sur ces oxyapatites de terres rares de type  $\text{Ln}_{10-x}\square_x(\text{XO}_4)\text{O}_{2\pm\delta}$  où Ln est un lanthanide. La conduction semble être essentiellement due au déplacement des ions  $\text{O}^{2-}$  situés dans les grands tunnels. Elle est influencée par le nombre et la nature des substituants, la température ainsi que par la microstructure de l'électrolyte. Une comparaison des propriétés électriques de matériaux de différentes compositions élaborés à partir de cette formulation de base sera dressée dans ce chapitre.

#### *I.3.2.1. Influence de la nature du cation lanthanide*

La grande « souplesse » de la structure apatite permet d'envisager des substitutions du cation de lanthanide  $\text{Ln}^{3+}$  par un grand nombre d'autres cations de la classification périodique. Le Tableau 3<sup>[31,32]</sup> donne les valeurs de conductivité et les énergies d'activation pour des apatites sur-stœchiométriques en oxygène de formulation  $\text{Ln}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$  substituées par des ions  $\text{Ln}^{3+}$  de nature différente.

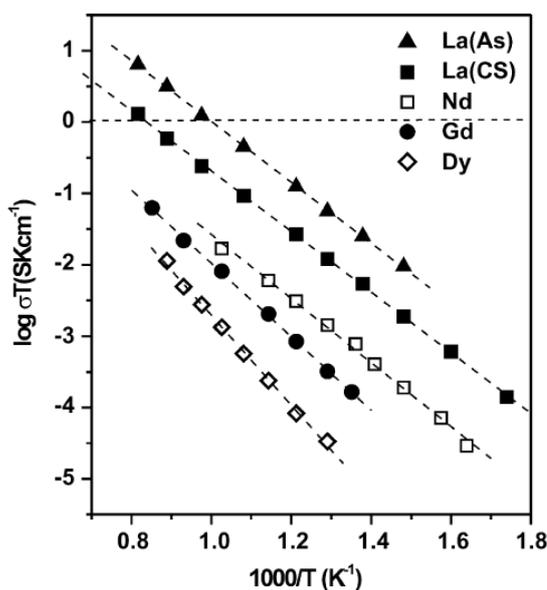
	Composition	Conductivité (S.cm <sup>-1</sup> ) à 700°C	Ea (eV)*	Rayon ionique effectif du lanthanide (Å) (coord. 7/coord. 9)
La <sup>3+</sup>	La <sub>10</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	1,08 x10 <sup>-2</sup>	0,65/0,38	1,10/1,22
Pr <sup>3+</sup>	Pr <sub>10</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	6,00 x10 <sup>-3</sup>	0,58/0,32	1,06/1,18
Nd <sup>3+</sup>	Nd <sub>10</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	1,89 x10 <sup>-3</sup>	0,61/0,49	1,04/1,16
Sm <sup>3+</sup>	Sm <sub>10</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	3,90 x10 <sup>-4</sup>	0,76/0,72	1,02/1,13
Gd <sup>3+</sup>	Gd <sub>10</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	1,71 x10 <sup>-4</sup>	0.87	1,00/1,11
Dy <sup>3+</sup>	Dy <sub>10</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	1,86 x10 <sup>-6</sup>	1.09	0,97/1,08
Ho <sup>3+</sup>	Ho <sub>10</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	3,2 x10 <sup>-7</sup>	1.28	0,91/1,07
Er <sup>3+</sup>	Er <sub>10</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	1,1 x10 <sup>-7</sup>	1.3	0,94/1,06
Yb <sup>3+</sup>	Yd <sub>10</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	1,4 x10 <sup>-6</sup>	1.37	0,92/1,04

**Tableau 3 : Quelques valeurs de conductivité et d'énergie d'activation obtenues sur des échantillons polycristallins d'apatite<sup>[31,32]</sup> (\* quand deux valeurs sont indiquées, des énergies d'activation différentes sont observées selon le domaine de température étudié)**

Les valeurs de conductivité passent de 10<sup>-6</sup> à 10<sup>-2</sup> S/cm à 700°C pour des rayons de Ln<sup>3+</sup> allant de 0,94 Å à 1,1 Å. Plus le diamètre du lanthanide est grand et plus la valeur de conductivité ionique est élevée. Le lanthane possédant la taille la plus importante semble donc être le meilleur candidat. En effet, l'oxyapatite au lanthane possède la valeur de conductivité la plus importante de 1,08.10<sup>-2</sup> S/cm.

La conductivité anionique des apatites est donc grandement influencée par la nature du cation et plus particulièrement par le rayon ionique de la terre rare utilisée.

La Figure 7<sup>[33]</sup> présente l'évolution des diagrammes d'Arrhénius obtenus pour différentes formulations d'oxyapatites de terres rares. Ces résultats confirment bien que les meilleures valeurs de conductivité sont obtenues pour l'oxyapatite au lanthane qui présente, dans ce cas, des valeurs de l'ordre de 10<sup>-2</sup> S.cm<sup>-1</sup> à 700°C. L'énergie d'activation devient aussi minimale pour la formulation au lanthane et de l'ordre de 0,9 eV.



**Figure 7 : Evolution de la conductivité ionique pour les compositions Ln<sub>10</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>3</sub>. La(AS) et La(CS) correspondent aux compositions au lanthane élaborées à partir de silice amorphe et de silice cristallisée<sup>[33]</sup>**

En effet, la conductivité augmente et l'énergie d'activation diminue lorsque le rayon ionique, et par conséquent le volume de la maille augmente. L'augmentation du volume de la maille induirait une diminution des interactions électrostatiques entre atomes et favoriserait ainsi le déplacement des ions oxydes situés dans les tunnels<sup>[31,34,35]</sup>.

De plus, cette étude montre que l'utilisation de silice amorphe comme réactif permet d'obtenir des valeurs de conductivité nettement plus importante qu'avec une silice cristallisée. En effet, l'apatite obtenue à partir de la silice cristallisée conduit 10 fois moins bien avec une valeur de conductivité de l'ordre de  $10^{-4}$  S.cm<sup>-1</sup> à 700°C.

Le lanthane, qui est le cation le plus volumineux, semble donc être le meilleur choix pour obtenir des propriétés de conduction optimales. Il faut cependant être prudent quant à l'analyse de ces résultats. En effet, l'incorporation d'un anion O<sup>2-</sup> en sur-stœchiométrie dans la maille de l'oxyapatite conduit souvent à la formation d'une quantité importante de phases secondaires<sup>[16,34,36-37]</sup>. Les propriétés de conduction ionique du matériau en seront modifiées et la valeur de conductivité mesurée et reportée dans le Tableau 3 ne correspond pas forcément à la conductivité du composé Ln<sub>10</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>3</sub> pur.

Afin de s'affranchir des problèmes de pureté, la composition de type silicate de lanthane stœchiométrique en ion oxyde La<sub>9,33</sub>□<sub>0,67</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> sera donc prise comme composition de référence pour nos travaux.

### 1.3.2.2. Influence des substitutions et de la stœchiométrie en ions O<sup>2-</sup>

Le lanthane, de par la grande « souplesse » de la structure apatite, peut être substitué (en partie) par des cations divalents Me<sup>2+</sup> comme Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> ou encore Ba<sup>2+</sup>. Ces cations pourront alors occuper les sites Me<sub>I</sub> ou Me<sub>II</sub> de l'apatite en fonction de leur nature, de leur taille et de leur charge. L'analyse structurale de ces composés permet alors de localiser les cations en substitution dans la structure suivant la composition<sup>[28,35,38]</sup>. Les substitutions par des cations à valence mixte ne seront pas abordées car elles engendrent une conduction électronique<sup>[39-40]</sup>, à éviter dans le cas de la réalisation de matériaux d'électrolyte.

### Substitution du cation lanthane

- **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<sup>[28,41-42]</sup> ont montré que l'association lacunes cationiques et ajout de gros cations substituants ( $\text{Ba}^{2+}$  ou  $\text{Sr}^{2+}$ ), 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 du lanthane par des cations divalents  $\text{Me}^{2+}$  et de supprimer les lacunes cationiques (ex :  $\text{La}_8\text{Me}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  pour  $x = 1,33$ <sup>[41]</sup>), engendre une chute brutale de la conductivité quelle que soit la composition considérée. Ce dernier point est très important car il met en avant l'importance des lacunes cationiques pour la conductivité. Les formulations ne présentant pas de lacune cationique ne seront pas étudiées dans ce travail.

- **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<sup>[28,37,43]</sup> sur ce type de compositions (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 ( $x > 0,25$ ), les valeurs de conductivité chutent :  $\sigma < 1,1 \cdot 10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$  pour  $\text{La}_{8,58}\text{Ca}_{0,75}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1,625}$ <sup>[28,37]</sup>. Ce type de compositions ne paraît donc pas intéressant et ne sera pas abordé dans la suite de ce manuscrit.

- **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 une non stœchiométrie sur le site Y. Des ions supplémentaires sont introduits en sites interstitiels<sup>[44-46]</sup>. Ces formulations présentent des valeurs de conductivité nettement supérieures à celles mesurées sur l'apatite de référence<sup>[28,36,45,46]</sup>. 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 ( $\sigma_{500^\circ\text{C}} = 6,6 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ )<sup>[41]</sup> et ce malgré la suppression des lacunes cationiques : l'ajout d'oxygène interstitiel semble avoir un effet plus important que les lacunes.

En jouant sur la quantité de cation lanthane afin d'obtenir les compositions  $\text{La}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1,5x-12}$ , une amélioration des propriétés de conduction est aussi envisageable. La Figure 8<sup>[47]</sup> représente l'évolution de la conductivité de ces composés présentant des défauts de stœchiométrie pour un nombre d'ions oxydes voisin de la stœchiométrie (2).

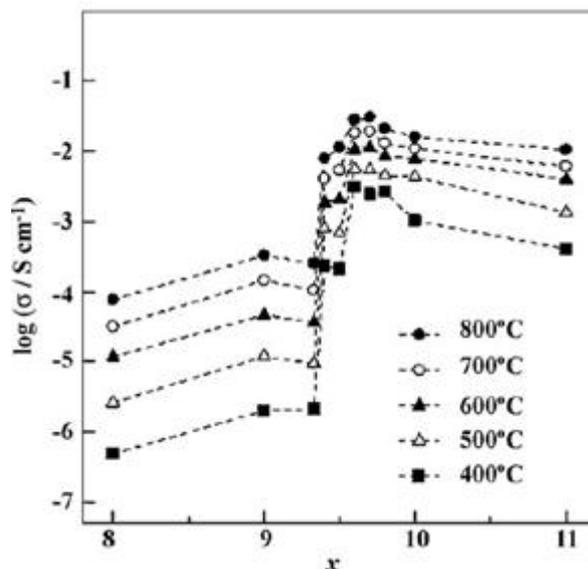


Figure 8 : Relation entre conductivité et stœchiométrie en lanthane pour les compositions  $\text{La}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1,5x-12}$ <sup>[47]</sup>

Pour chaque température, un saut de conductivité est observée pour  $x = 9,4-9,5$  et les valeurs de conductivités sont nettement supérieures pour  $9,6 < x < 11$  que dans le domaine  $8 < x < 9,33$ . De plus, pour  $9,6 < x < 11$ , les poudres obtenues ne sont pas pures et présentent des traces de phase secondaire  $\text{La}_2\text{SiO}_5$ . Les plus fortes valeurs de conductivités sont obtenues pour  $\text{La}_{9,67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,55}$  ( $\sigma_{400^\circ\text{C}} = 2,4 \cdot 10^3 \text{ S/cm}$ ).

Chesnaud et al.<sup>[48]</sup> ont aussi étudié les propriétés de conduction ionique d'oxyapatites silicatées au lanthane de compositions  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ,  $\text{La}_{9,60}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,4}$ ,  $\text{La}_{9,80}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,7}$  et  $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$  (Figure 9<sup>[48]</sup>). Ces travaux confirment l'existence d'un maximum de conductivité pour la composition  $\text{La}_{9,60}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,4}$  alors qu'une forte sur-stœchiométrie en oxygène, comme pour  $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ , engendre des valeurs de conductivité beaucoup plus faible.

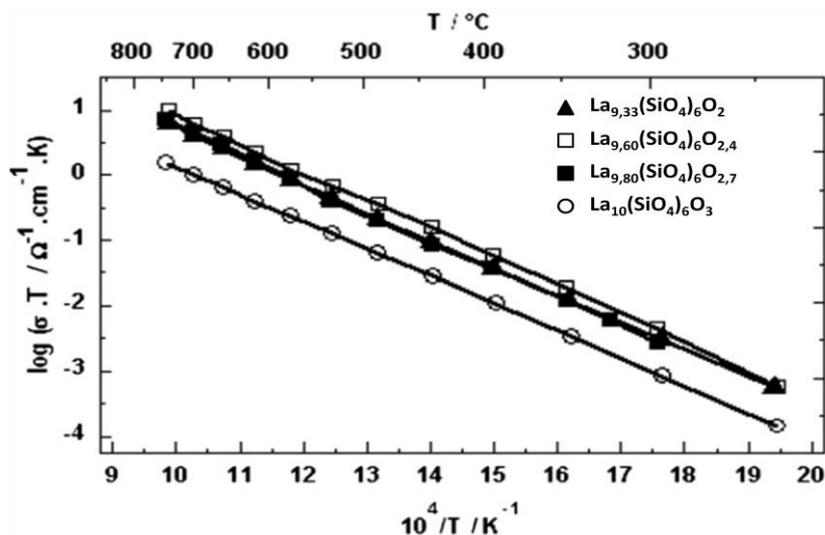


Figure 9 : Diagramme d'Arrhénius de  $\text{La}_{9,33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$  pour les compositions  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ,  $\text{La}_{9,60}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,4}$ ,  $\text{La}_{9,80}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,7}$  et  $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ <sup>[48]</sup>

De plus, Orera et al.<sup>[46]</sup>, ayant étudié les propriétés de conduction ioniques de formulations  $\text{La}_{8+x}\text{Sr}_{2-x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+x/2}$  ( $0 < x < 1$ ), ont confirmé la nette augmentation des valeurs de conductivité ionique associées à un excès d'atomes d'oxygène dans la structure. Cette

augmentation est aussi accompagnée d'une forte diminution des valeurs d'énergies d'activation de 1,3 à 0,6 eV pour les compositions sur-stœchiométriques en oxygène. Ce phénomène a aussi été observé par Kim et al. pour les matériaux de formulation  $\text{La}_{9,33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+1,5x}$  [44].

Les compositions sur-stœchiométriques en oxygène de formulation  $\text{La}_{9,33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+1,5x}$  semblent donc être les plus prometteuses en vue d'obtenir les valeurs de conductivité ionique les plus importantes. Nos travaux porteront, par conséquent, sur l'étude d'oxyapatites silicatées au lanthane de composition  $\text{La}_{9,33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+1,5x}$ .

### 1.3.2.3. Influence de la structure

Les études menées sur des monocristaux montrent que la conductivité des apatites est anisotrope (Tableau 4 [32,49,50]). Les valeurs de conductivité selon les axes a et b ne sont pas négligeables mais un facteur dix existe entre ces valeurs et celles déterminées selon l'axe c. En effet, ces résultats montrent que les ions  $\text{O}^{2-}$  semblent circuler principalement dans les grands tunnels (type II) le long de l'axe c.

Composition	Conductivité $\sigma$ (S/cm)		
		$\sigma_{300^\circ\text{C}}$ (Ea en eV)	$\sigma_{500^\circ\text{C}}$ (Ea en eV)
$\text{Sm}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	Parallèle à c	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$
	Perpendiculaire à c	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$4,9 \cdot 10^{-3}$
$\text{Pr}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	Parallèle à c	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$
	Perpendiculaire à c	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$
$\text{Nd}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	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)

**Tableau 4 : Evolution des valeurs de conductivité parallèlement et perpendiculairement à l'axe c de monocristaux de structure apatite obtenus par fusion de zone** [32,49,50]

Kim et al [44] ont récemment étudié l'anisotropie des propriétés de conduction d'échantillons polycristallins d'apatite de formulation  $\text{La}_{9,33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$  ( $-0,5 < x < 1,25$ ). Ces travaux ont mis en évidence des valeurs d'énergie d'activation beaucoup plus faibles pour les grains orientés selon l'axe c (0,33 eV) que pour ceux orientés perpendiculairement à cette

direction (0,70 eV) et ont permis de compléter et confirmer les résultats présentés au Tableau 4.

Par conséquent, l'orientation aléatoire des grains obtenue dans le cas de matériaux frittés limite la diffusion des espèces dans la direction recherchée. La conductivité moyenne du matériau est inférieure à celle obtenue pour un monocristal orienté selon l'axe c et l'énergie d'activation augmente.

L'élaboration de couches minces épitaxiées pourrait donc être une alternative intéressante afin d'améliorer les performances électriques de ces matériaux. Dans ce but, des essais de mise en forme d'apatite par projection plasma seront réalisés dans nos travaux et seront présentés au chapitre V.2. Projection plasma de suspensions (SPS)

#### 1.3.2.4. Influence de la pureté

La synthèse des oxyapatites silicatées au lanthane est difficile. Par conséquent, les formulations recensées dans la littérature, et plus particulièrement celles qui sont sur-stœchiométriques en oxygène, présentent généralement des phases secondaires de type  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  et  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  [16,51-37,52].

En effet, ces deux phases sont les seules à être définies dès la température ambiante sur le diagramme de phase du système  $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  (Figure 10<sup>[53]</sup>).

La phase apatite  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  n'est pas définie sur ce diagramme. Sa position théorique a été ajoutée (trait rouge) à titre indicatif. Cette phase étant usuellement formée et caractérisée dans la littérature<sup>[28,54,38,55-56]</sup>, devrait alors se situer dans le domaine de solution solide de composition  $\text{La}_{9,33\pm x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2\pm 1,5x}$  indiqué en pointillés rouges et compris entre les

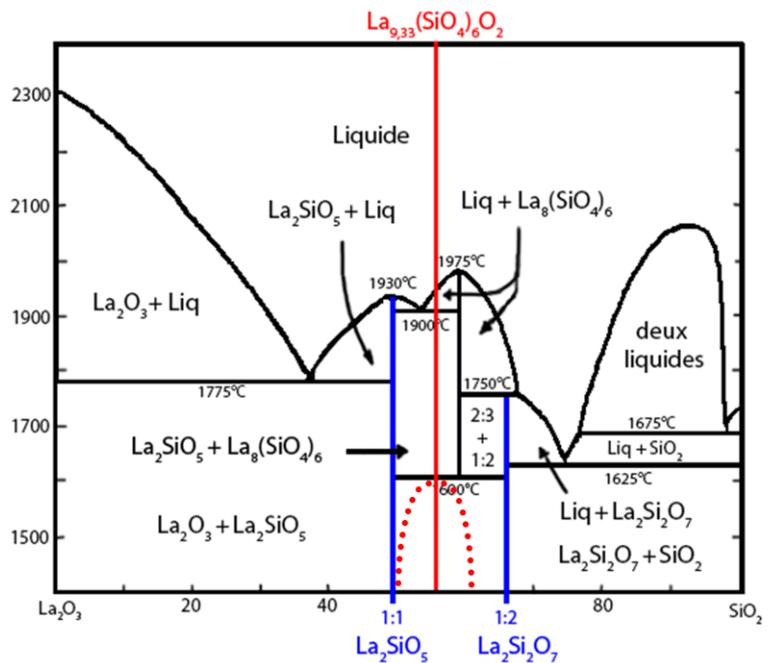


Figure 10 : Diagramme de phase du système  $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ <sup>[53]</sup>

phases  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  et  $\text{La}_2\text{SiO}_5$ . Un écart trop important à la composition de référence  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  engendrera donc la formation d'une des deux phases secondaires définies.

Ces phases secondaires, dont la quantité varie selon le mode de synthèse<sup>[57]</sup>, ont, jusqu'à présent, été considérées comme isolantes et peuvent être à l'origine des valeurs de conductivité hétérogènes observées dans la littérature.

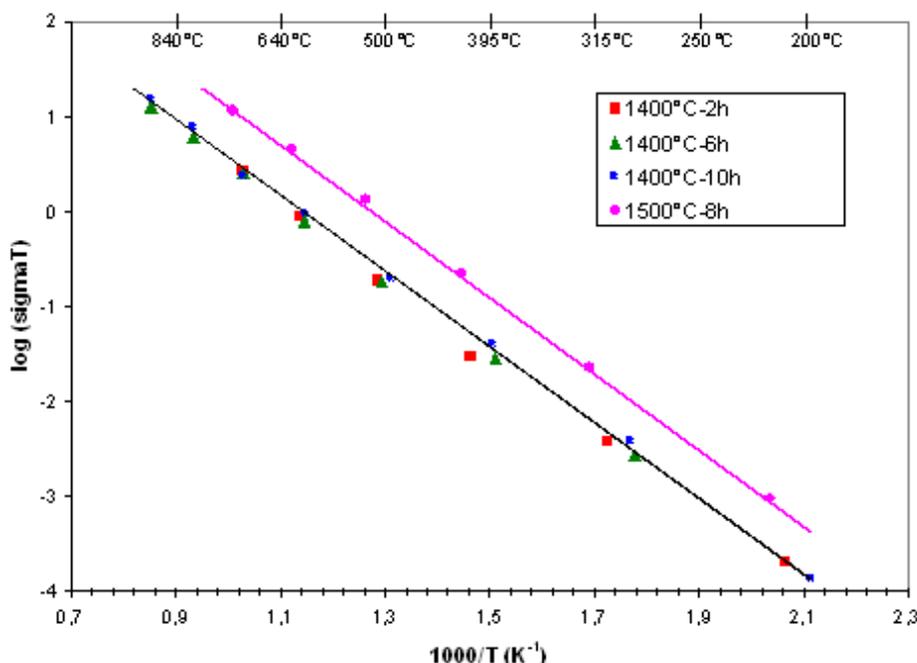


Figure 11 : Diagramme d'Arrhenius des conductivités sur des apatites  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  frittés à 1400°C pendant 2, 6 et 10h et à 1500°C pendant 8h<sup>[51]</sup>

Par exemple, C. Bonhomme a montré dans ces travaux<sup>[51]</sup> que la conductivité de l'apatite  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  frittée à 1400°C pendant 2 h, 6 h ou 10 h est de l'ordre de  $2,5 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  à 700°C (Figure 11<sup>[4]</sup>) et peut augmenter d'un ordre de grandeur sur un échantillon fritté à plus haute température (1500°C/8h) ( $\sigma_{700^\circ\text{C}} = 1,2 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ ).

La présence des phases secondaires  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  et  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , mise en évidence par microscopie électronique en transmission sur l'échantillon fritté à 1400°C (Figure 12), pourrait être à l'origine de ces valeurs basses de conductivité. En effet, une augmentation de la taille des grains et une résorption partielle des deux phases secondaires sont observées sur l'apatite frittée à 1500°C.

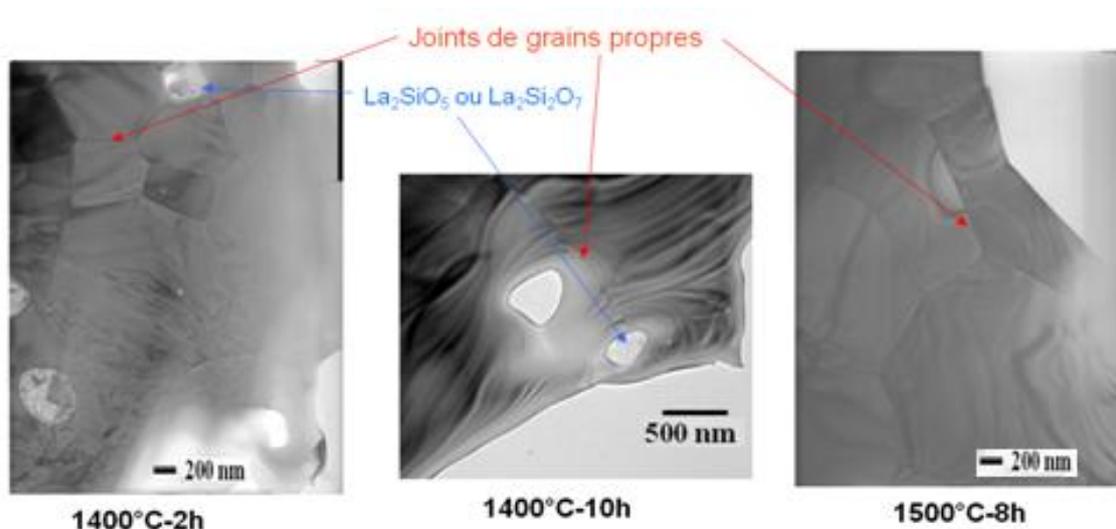


Figure 12 : Images de microscopie électronique à transmission sur des matériaux d'apatites frittés à 1400°C pendant 2h et 1500°C pendant 8h<sup>[51]</sup>. Des impuretés aux joints de grains sont visibles pour les matériaux frittés à 1400°C

Chesnaud et collaborateurs ont mis en évidence la formation de la phase secondaire  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  au cours de la synthèse des composés  $\text{La}_{9,33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$  pour  $x > 0,27$  soit à partir de la composition  $\text{La}_{9,60}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,4}$  ce qui est en accord avec les précédents travaux de Leonreina<sup>[22]</sup>. La Figure 13<sup>[48]</sup> met en évidence la forte chute des valeurs de conductivités associée à l'augmentation de la quantité de phase secondaire  $\text{La}_2\text{SiO}_5$ .

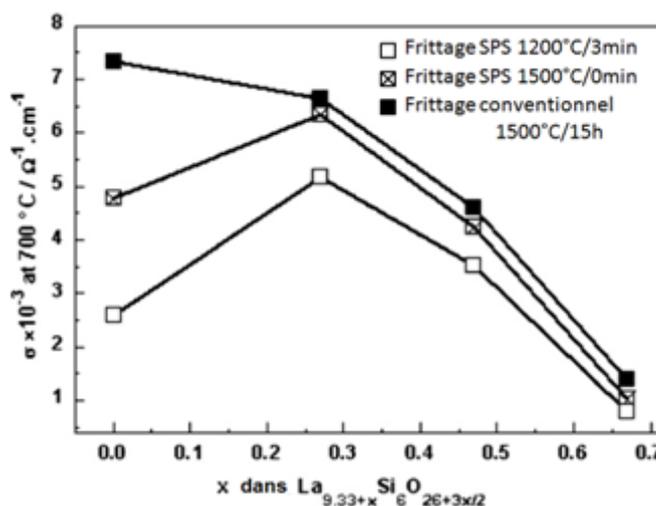


Figure 13 : évolution de la conductivité à 700°C en fonction de la stœchiométrie de  $\text{La}_{9,33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$  pour différents types de frittage<sup>[48]</sup>

L'élimination des phases secondaires permet donc d'améliorer grandement les valeurs de conductivité ionique des électrolytes.

### 1.3.2.5. Influence de la microstructure

Des études antérieures ont clairement mis en évidence l'influence capitale de la microstructure de l'électrolyte sur les propriétés de conduction.

La Figure 14<sup>[16]</sup> représente l'évolution de la taille des grains d'une pastille frittée de composition  $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$  en fonction de la température de frittage. Il est important de noter que la taille des grains augmente de façon importante avec l'augmentation de la température de frittage.

Nous comprenons alors aisément l'influence de la taille des grains sur les valeurs de conductivité de l'électrolyte (Figure 15<sup>[16]</sup>). En effet, lorsque la température de frittage augmente, la conductivité des grains augmente progressivement. Pour les faibles températures de frittage (jusqu'à  $1400^\circ\text{C}$ ), les spectres d'impédance mettent clairement en évidence les deux contributions des grains et des joints de grains. Quand les températures de frittage et la taille des grains augmentent, les arcs sont superposés aux hautes fréquences et les contributions sont difficilement dissociables. Les propriétés de conduction des massifs sont donc grandement améliorées par l'augmentation de la taille des grains (par conséquent, avec l'augmentation de la température de frittage).

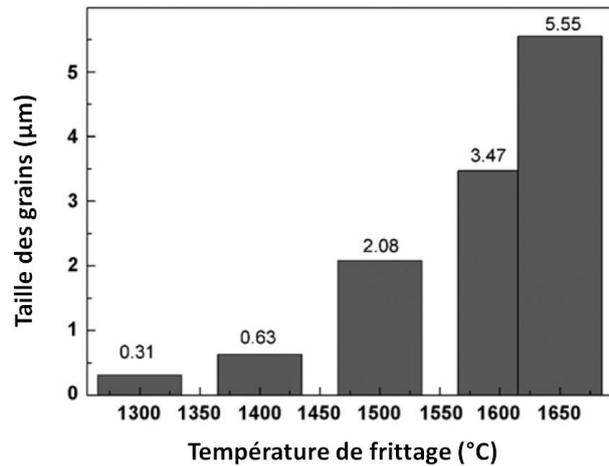


Figure 14 : Influence de la température de frittage sur la taille des grains du matériau  $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ <sup>[16]</sup>

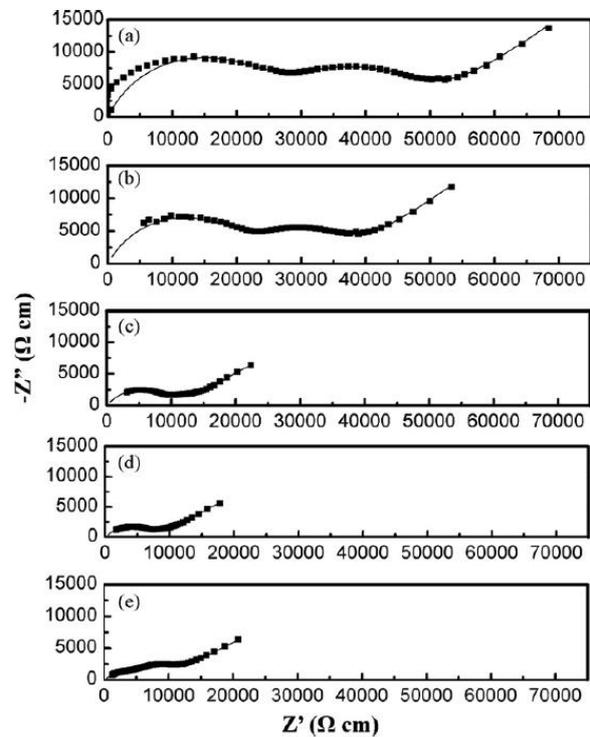


Figure 15 : Spectres d'impédance mesurés à  $400^\circ\text{C}$  pour  $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$  fritté à (a)  $1300^\circ\text{C}$ , (b)  $1400^\circ\text{C}$ , (c)  $1500^\circ\text{C}$ , (d)  $1600^\circ\text{C}$  et (e)  $1650^\circ\text{C}$  pendant 10h<sup>[16]</sup>

En 2009, Porras-Vazquez et son équipe<sup>[58]</sup> ont densifié l'apatite  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  par trois techniques différentes : frittage conventionnel, frittage réaction ainsi que frittage par spark plasma. Ces travaux ont conduit à des massifs denses (de l'ordre de 100 % de la densité théorique par spark plasma, 98 % de la densité théorique par frittage conventionnel et 95 % de la densité théorique par frittage réaction) présentant des tailles de grains différentes (Figure 16<sup>[58]</sup>).

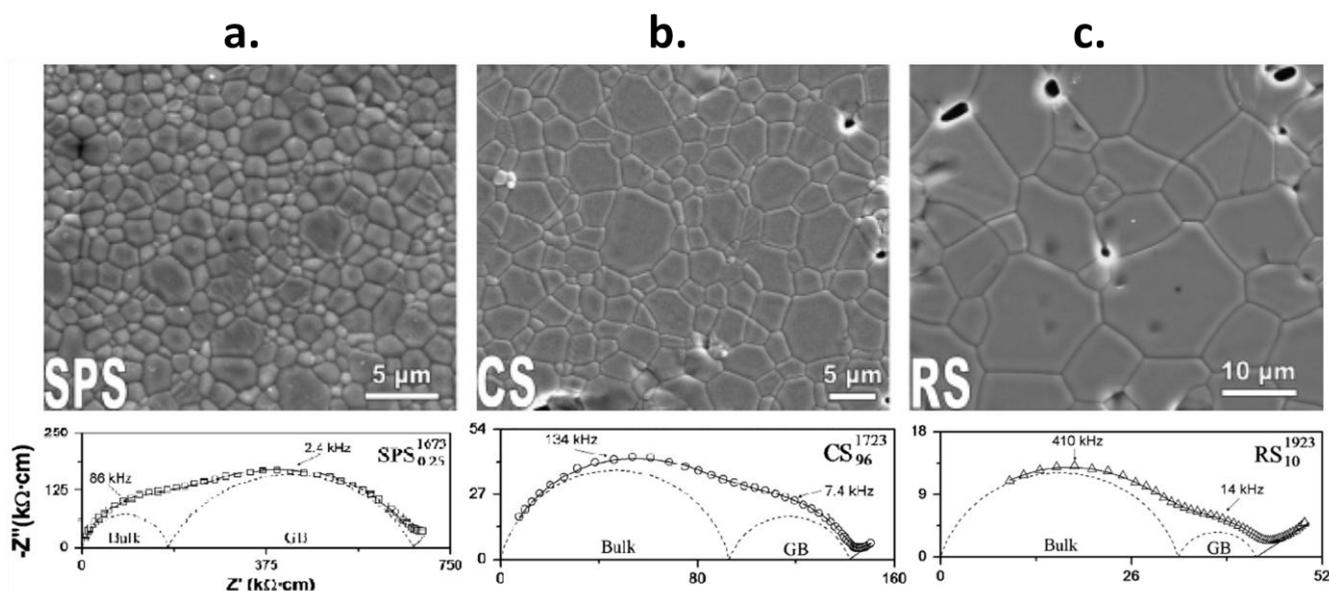


Figure 16 : Images de microscopie à balayage et spectres d'impédance associés de l'apatite  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  obtenu par a) spark plasma (SPS), b) frittage conventionnel (CS) et c) frittage réaction (RS)<sup>[58]</sup>

Le frittage réaction permet d'obtenir la plus grosse granulométrie, de l'ordre de 12  $\mu\text{m}$ , et conduit aux meilleures propriétés de conduction ionique du matériau ( $\sigma_{\text{bulk}400^\circ\text{C}} = 3,1 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ ). La technique par spark plasma présente des grains six fois plus petits (2  $\mu\text{m}$ ) et des valeurs de conductivité beaucoup plus faibles ( $\sigma_{\text{bulk}400^\circ\text{C}} = 5,7 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ ). Par conséquent, plus la taille des grains est importante et meilleure seront les valeurs de conductivité ionique de l'apatite. Ces travaux confirment aussi la forte diminution de la conductivité des joints de grains qui

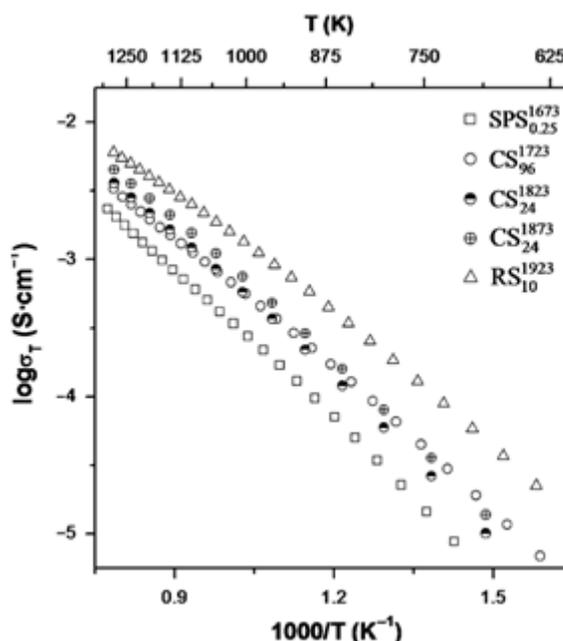


Figure 17 : Diagramme d'Arrhenius de  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  obtenu par spark plasma (SPS), frittage conventionnel (CS) à différentes températures et par frittage réaction (RS)<sup>[58]</sup>

accompagne l'augmentation de la taille des grains (Figure 17<sup>[58]</sup>).

L'étude de Martinez-Gonzalez et al.<sup>[33]</sup> a aussi mis en évidence que l'utilisation de silice amorphe comme réactif permet d'obtenir une taille de grain plus importante qu'avec de la silice cristallisée. Les valeurs de conductivité augmentent de façon non négligeable avec la silice amorphe comme réactif et, par conséquent, avec l'augmentation de la taille des grains.

Donc, au cours de notre étude, l'objectif sera d'obtenir des matériaux microstructurés possédant des grains de taille la plus grande possible afin de diminuer la contribution résistive des joints de grains, et donc augmenter la conductivité ionique globale des massifs.

Les valeurs de conductivité de l'électrolyte sont aussi directement liées au taux de densification, et donc à la porosité, de l'électrolyte. En effet, plus le matériau sera dense et plus la conductivité ionique de celui-ci sera élevée (Figure 18<sup>[59]</sup>). Il existe donc une température de frittage optimale pour laquelle le matériau sera le plus dense possible.

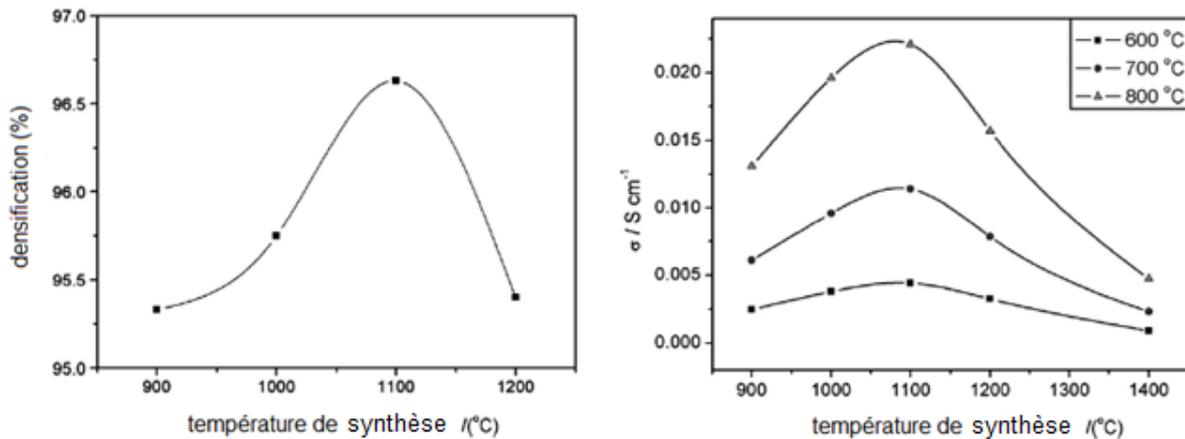


Figure 18 : Relation entre valeurs de conductivité ionique et taux de densification de l'apatite  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  en fonction de la température de synthèse<sup>[59]</sup>

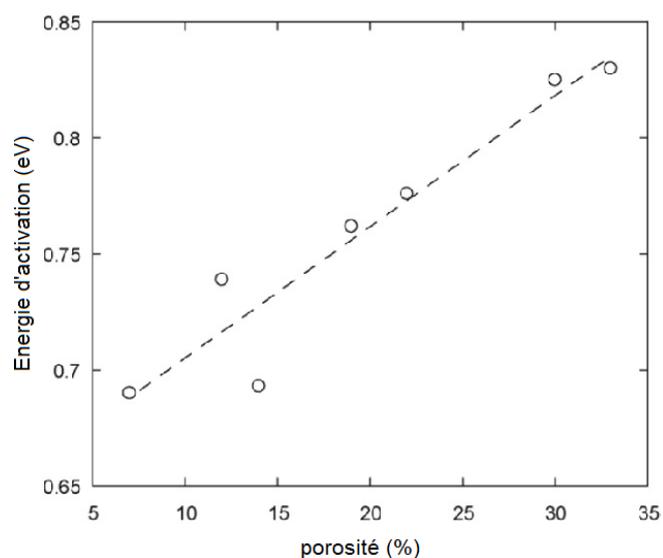
L'influence de la porosité sur les propriétés électriques de l'oxyapatite  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  a été étudiée par Panteix<sup>[55]</sup>. Des massifs avec des taux de densification divers ont été caractérisés par la méthode d'impédance complexe. La réponse haute fréquence associée à la contribution en volume (grains) est bien plus affectée par la porosité que la contribution aux joints de grains (Tableau 5<sup>[55]</sup>).

Porosité (%)	contribution des grains		contribution des joints de grains	
	R (kΩ.cm)	CPE (pF.cm <sup>-1</sup> )	R (kΩ.cm)	CPE (pF.cm <sup>-1</sup> )
7	61,4	118	62,9	1,1
12	140,1	82	72,4	0,66
14	107,6	92	88,8	1,48
19	141,9	61	54,1	1,47
22	222,6	50	65,1	0,40
30	316,1	20	151,4	0,41
33	1417,8	15	343,5	0,66

**Tableau 5 : Paramètres affinés des mesures d'impédance (500°C) de pastilles de La<sub>9,33</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> présentant différentes valeurs de porosité<sup>[55]</sup>**

En conséquence, l'emplacement exclusif de la porosité aux points triples de la microstructure pousse à considérer le comportement électrique des échantillons de céramique poreuse comme celui de matériaux composites faits d'apatite avec les quantités variées d'inclusions d'air.

L'augmentation des énergies d'activation associées aux valeurs de porosité est présentée à la Figure 19<sup>[55]</sup>. L'énergie d'activation est corrélée à un phénomène microscopique (le déplacement d'ions oxydes dans la structure apatite), tandis que la porosité se trouve à l'échelle macroscopique : il n'est pas évident de lier ces deux paramètres dans un premier temps. Une éventuelle explication consiste en une modification des lignes de courant. Dans un matériau parfaitement densifié, on suppose que ces lignes sont parallèles au champ électrique. Les lignes de courant doivent contourner les inclusions d'air dans un échantillon poreux, ce qui nécessite une énergie plus haute pour traverser les pastilles : "le volume mesuré" n'est pas "le volume réel" du matériau.



**Figure 19 : Influence de la porosité de pastilles de La<sub>9,33</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> sur les valeurs d'énergie d'activation<sup>[55]</sup>**

Ainsi, la conductivité et l'énergie d'activation sont des facteurs dépendant grandement du taux de porosité. Ces constatations ont été confirmées quelle que soit la composition de l'apatite considérée : La<sub>9,33</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub><sup>[59,55]</sup>, La<sub>10</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>3</sub><sup>[60]</sup>.

Une microstructure complètement dense est alors requise pour obtenir de hautes performances du conducteur ionique.

En conclusion, la mise en forme et le cycle de frittage (plus particulièrement la température de frittage) sont également des paramètres importants puisqu'ils conditionnent, entre autre, la microstructure et la composition ainsi que la densité des pastilles, facteurs essentiels dans la conductivité des apatites<sup>[61]</sup>. La diminution de la quantité de phase(s) secondaire(s) ainsi que l'accroissement granulaire engendrent une nette augmentation des valeurs de conductivité du massif considéré.

### 1.3.2.7. Bilan

Cette étude bibliographique a permis de sélectionner les compositions d'apatite semblant les plus adaptées afin d'être utilisées en tant qu'électrolyte solide pour piles à combustible de type SOFC. Les apatites silicatées au lanthane de formulation  $\text{La}_{9,33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+1,5x}$ <sup>[34,22,31,36]</sup> présentent des valeurs de conductivité ionique intéressantes. En effet, une sur-stœchiométrie en oxygène sur le site 2a confère des propriétés de conduction encore supérieures de par l'enrichissement de la structure en porteurs de charge et l'augmentation du volume de la maille.

Les valeurs de conductivité obtenues dans la littérature font de ces matériaux d'excellents candidats au remplacement des YSZ utilisées jusqu'à présent. Nous pouvons aussi noter que les valeurs de conductivité présentées dans ce chapitre diffèrent et ce même pour une composition identique. Ces valeurs ne traduisent pas la conduction effective que pourront présenter de telles céramiques. En effet, la structure<sup>[54,55]</sup> et plus particulièrement la morphologie des grains<sup>[38]</sup> ainsi que la porosité résiduelle<sup>[28]</sup> au sein du matériau dense affecteront grandement ces valeurs de conductivité et peuvent expliquer de telles différences.

L'objectif sera alors de synthétiser des silicates de lanthane sur-stœchiométriques en oxygène sans phases secondaires. La densité des massifs devra être maximale et la technique de densification devra conduire à une taille de grain importante afin d'accroître les valeurs de conductivité ionique de l'électrolyte. L'influence de la technique de mise en forme pourra alors être corrélée aux propriétés de conduction des apatites.

### I.3.3. Mécanismes de conduction

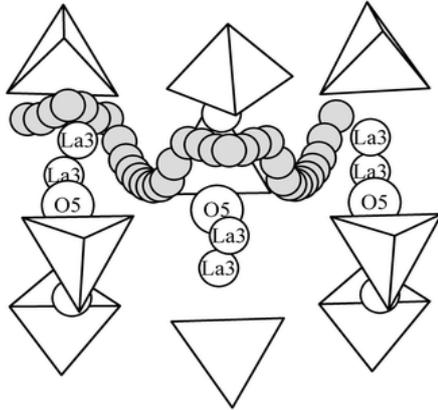
Beaucoup de questions se posent encore sur la nature du mécanisme de conduction au sein des apatites. Cependant, les différents auteurs semblent maintenant s'accorder sur un mécanisme interstitiel mais la localisation d'un site cristallographique pour les ions oxyde interstitielset par conséquence les chemins de conduction sont encore très discutés.

#### *I.3.3.1. Mécanisme interstitiel*

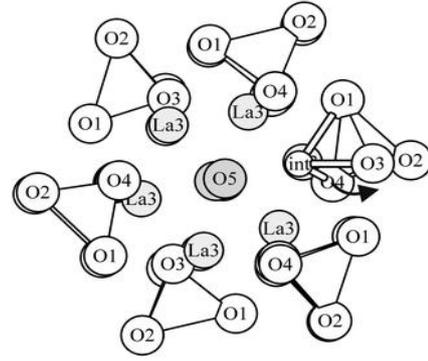
Dans un premier temps, les atomes d'oxygène en excès au sein de la structure de l'apatite ont été situés en positions interstitielles proches des grands tunnels parallèles à l'axe c. Ces positions ont mené différents auteurs à proposer différents mécanismes de conduction le long des tunnels.

En 2001, un premier mécanisme de conduction ionique au sein de l'apatite  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  a été proposé par Samson et coll.<sup>[62]</sup>. Des analyses par diffraction des neutrons ont mis en évidence le déplacement d'une partie des atomes d'oxygène des tunnels en position idéale (0, 0, 0,25) vers de nouveaux sites interstitiels (0, 0,  $\approx$  0,38) créant ainsi des défauts de Frenkel et du désordre au sein des canaux de conduction. L'existence concomitante de lacunes cationiques sur les sites du lanthane permettrait des distorsions structurales locales facilitant le déplacement d'une partie des atomes d'oxygène du canal vers le site interstitiel.

En complément de ce travail, Tolchard et coll.<sup>[63]</sup> ont étudié, en 2003, les mécanismes de conduction pour différentes compositions d'apatite ( $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  et  $\text{La}_8\text{Sr}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ) sur la base de calculs de minimisation de l'énergie de réseau à l'aide du logiciel de calcul GULP<sup>[64]</sup>. Le premier chemin de conduction envisagé fut un chemin linéaire et lacunaire (lacunes anioniques en site 2a) le long de l'axe c. Dans un second temps, ces études ont permis de décrire un chemin de conduction non linéaire (dit « sinusoïdal ») (Figure 20<sup>[74]</sup>), avec une migration des ions oxydes le long des sites interstitiels en périphérie des grands canaux (Figure 21<sup>[74]</sup>).



**Figure 20 : Chemin de diffusion des ions oxydes selon un chemin sinusoïdal pour la composition  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ <sup>[74]</sup>**



**Figure 21 : Position du site interstitiel supposé pour la composition  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{26}$ <sup>[74]</sup>**

Les calculs d'énergie d'activation ainsi réalisés ont montré que, suivant la composition de l'apatite, le mécanisme de conduction est différent. Dans le composé  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{26}$  les anions migrent préférentiellement le long des positions interstitielles situées en périphérie des grands tunnels (Figure 20 et Figure 21<sup>[63]</sup>). Les atomes d'oxygènes des canaux (en position 2a) ne seraient pas impliqués dans le processus de diffusion (Figure 20). L'atome d'oxygène des tunnels étant très proche des tétraèdres  $\text{SiO}_4$ , ces derniers vont subir d'importantes distorsions lors du déplacement des ions mobiles. Par contre, il est aussi à noter que l'absence de lacunes cationiques sur le site du lanthane pour la composition  $\text{La}_8\text{Sr}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$  conduit à un processus de conduction différent et linéaire le long de la lacune d'oxygène située en 2a le long de l'axe c beaucoup plus « gourmand » en énergie.

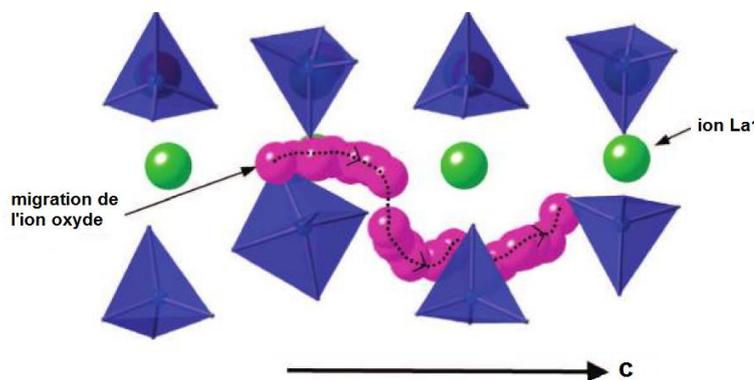
Par la suite, Leon-Reina et coll.<sup>[22,65-66]</sup> ont porté une attention toute particulière à l'étude, par diffraction des rayons X et diffraction des neutrons, des chemins de conduction au sein de ces matériaux. Les études en température ont permis de confirmer expérimentalement l'existence de nouveaux sites interstitiels pour l'ion oxyde selon la température considérée (Tableau 6<sup>[22,67,68]</sup>).

composition	position du site interstitiel	température (K)	occupation
$\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	[0,017(5) ; 0,269(4) ; 0,605(4)]	15	0,021 (1)
	[0,00(3) ; 0,25(3) ; 0,58(2)]	300	0,005 (1)
	[0,01(4) ; 0,23(4) ; 0,62(3)]	773	0,009 (2)
	[0,01(2) ; 0,24(2) ; 0,62(2)]	1173	0,010 (2)
$\text{La}_{9,55}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,32}$	[-0,001(8) ; 0,224(8) ; 0,580(6)]	300	0,019 (2)
	[0,229(9) ; 0,596(9) ; 0,024(4)]	773	0,024 (4)
	[0,236(9) ; 0,576(9) ; 0,023(4)]	1173	0,023 (4)
$\text{La}_{9,60}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,4}$	[0,016(2) ; 0,228(2) ; 0,606(1)]	300	0,077 (2)

**Tableau 6 : Sites interstitiels proposés par Leon-Reina dans les silicates de lanthane après analyse par diffraction des neutrons** <sup>[22,67,68]</sup>

Pour les compositions  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ,  $\text{La}_{9,55}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,32}$  et  $\text{La}_{9,60}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,4}$ , le site interstitiel est très proche de la position moyenne d'un des atomes d'oxygène O(3) des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  <sup>[68]</sup>. La relaxation locale du réseau structural permettrait l'incorporation de cet oxygène en accord avec la position obtenue par les modélisations de Tolchard et al. <sup>[63]</sup>. Le paramètre d'agitation thermique associé à O(3) est très « grand » et traduit la relaxation locale des tétraèdres  $\text{SiO}_4$ .

En 2008, des techniques de simulation à l'échelle atomique ont été utilisées par Jones <sup>[69]</sup> pour explorer les défauts et la migration d'ions oxygène en excès au sein de l'apatite silicatée  $\text{La}_{9,67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,5}$ . Les résultats obtenus sont récapitulés ci-dessous :



**Figure 22 : Chemin de conduction, proposé par Jones, au sein de  $\text{La}_{9,67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,5}$**  <sup>[69]</sup>

- L'existence d'atomes d'oxygène en position interstitielle a été identifiée à la périphérie du canal de conduction aux positions prévues par la modélisation de Tolchard <sup>[63]</sup> pour la composition déficiente en lanthane  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ .
- La migration d'ion oxygène dans  $\text{La}_{9,67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,5}$  suit un chemin interstitiel non-linéaire à la périphérie du tunnel suivant la direction c (Figure 22 <sup>[69]</sup>). L'énergie d'activation calculée pour ce processus interstitiel, égale à 0,87 eV, est élevée <sup>[69]</sup>.
- Les simulations indiquent que le mécanisme de conduction peut être vu comme un mécanisme par lequel l'ion oxygène interstitiel passe d'une unité de silicate  $\text{SiO}_4$  à l'autre (Figure 23 <sup>[69]</sup>).

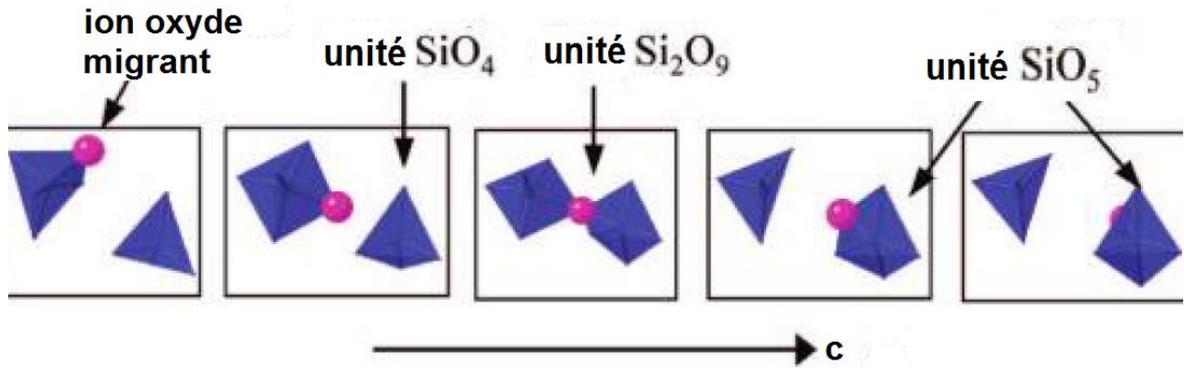


Figure 23 : Mécanisme de conduction, proposé par Jones, au sein de  $\text{La}_{9,67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,5}$ <sup>[69]</sup>

Plus récemment, le mécanisme de conduction des apatites de type  $\text{La}_{9,33+2x/3}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+x}$  a été étudiée au laboratoire SPCTS par la méthode de calcul de la valence de liaisons<sup>[45]</sup>. Au cours de ces travaux, l'existence d'un site interstitiel en position (0,106, 0,018, 0,588), formant un défaut complexe ( $2\text{O}_i''$ ,  $1\text{V}_\text{O}^{\circ\circ}$ ) a été mis en évidence. Le mécanisme proposé est un mécanisme de type push-pull par déplacement coopératif de l'ion interstitiel et de l'ion oxyde O(4) le long de l'axe c suivant un chemin incurvé (Figure 24<sup>[4]</sup>).

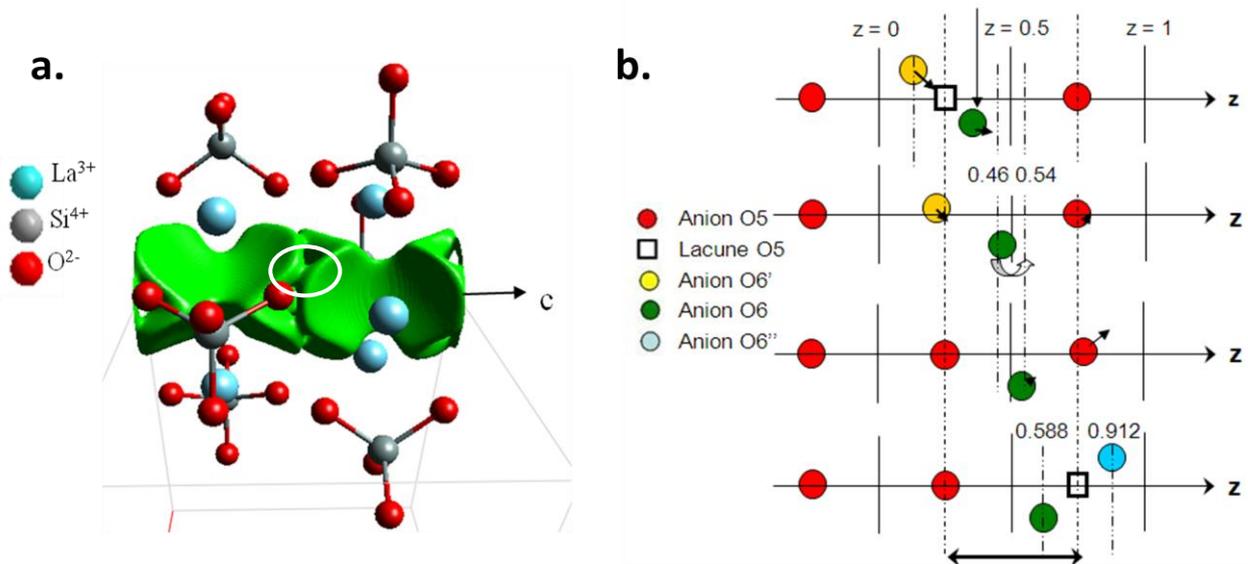


Figure 24 : Proposition de mécanisme de conduction selon Béchade et représentation du déplacement du défaut complexe le long d'une demi-maille<sup>[4]</sup>

Ce type de chemin de conduction, proposé par Béchade<sup>[45]</sup>, par diffusion des ions oxydes dans la structure via les sites O(4) et les sites interstitiels O(5) selon un mécanisme suivant la direction [001] a été confirmé par Guillot et al.<sup>[13]</sup> (Figure 25). L'oxygène interstitiel en position O(5) est supposé se déplacer vers une lacune adjacente en position O(4) impliquant le déplacement de l'autre oxygène O(5).

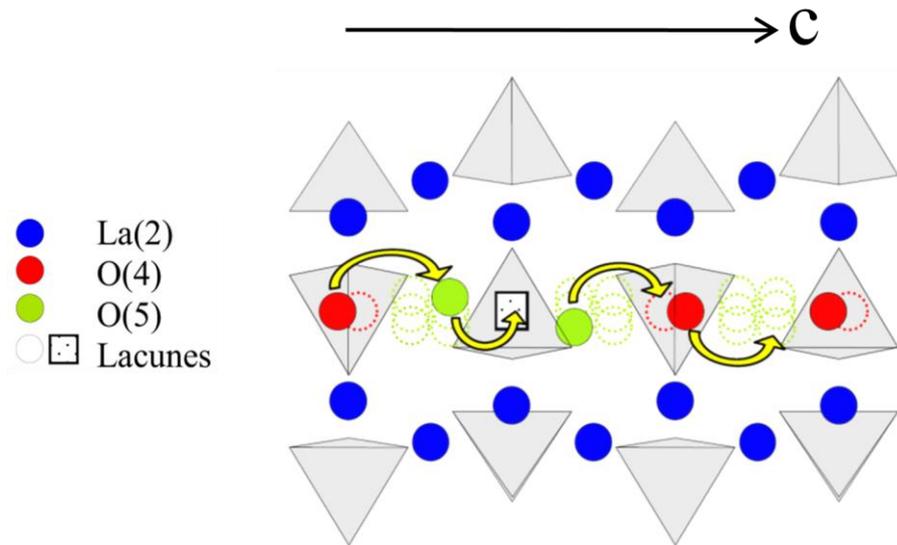


Figure 25 : Proposition de mécanisme de conduction de type push-pull selon Guillot<sup>[13]</sup>

Dernièrement, les travaux de Liao et al.<sup>[21]</sup> ont mis en évidence la formation de positions interstitielles splittées accompagnant un excès en oxygène au sein de l'apatite. Lorsque la charge partielle de l'élément oxygène est neutre ( $O_i^x$ ) (Figure 26.a) ou présente une charge négative ( $O''_i$ ) (Figure 26.b), les positions interstitielles suivent l'axe c et le centre de la paire splittée est situé au centre du tunnel de conduction. Par contre, si l'oxygène possède deux charges négatives ( $O'''_i$ ) alors les positions interstitielles splittées seront orientées suivant [012] (Figure 26.c). Le centre de la paire ne sera donc plus situé au centre des canaux. Pour cette configuration et pour la composition  $La_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ , les positions interstitielles des ions oxydes déterminées ; (-0,0820, -0,0964, 0,6093) et (0,0117, 0,1051, 0,9144) correspondent bien à celles proposées par Béchade<sup>[70]</sup>.

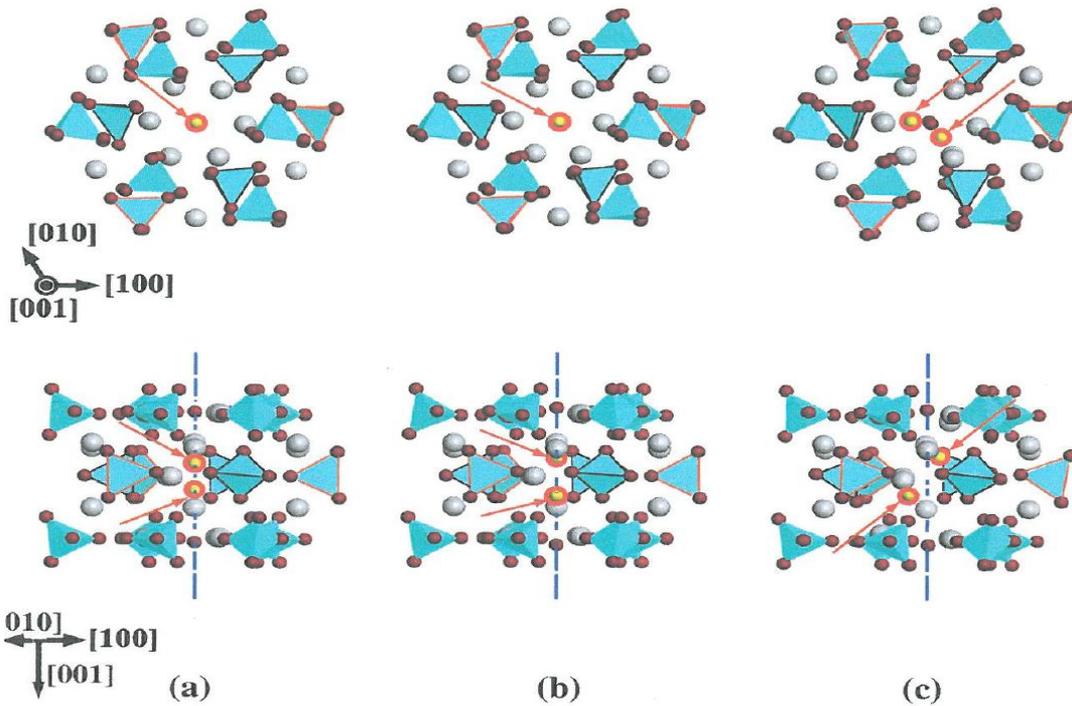


Figure 26 : Différentes vues des structures les plus stables du composé  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  : (a) neutre, (b) une charge négative, (c) 2 charges négatives [22] (Les paires splittées sont indiquées par les flèches) [46]

Un mécanisme de conduction interstitiel de type « push-pull » le long des grands tunnels de conduction semble être le plus probable à l'heure actuelle. Cependant, la théorie selon laquelle il existe un site interstitiel, plus particulièrement pour  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  n'est pas partagée par toute la communauté scientifique et, par conséquent, d'autres mécanismes de conduction ont été proposés.

### 1.3.3.2. Mécanisme lacunaire

Tout d'abord, en 2005, Okudera et al.<sup>[71]</sup> n'ont pas détecté la présence d'ions interstitiels au sein des canaux de conduction d'un monocristal de composition  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ . Les affinements de structures réalisés divergent avec l'ajout d'un ion en position interstitielle déterminée par Tolchard. Ils concluent sur la non-existence de défauts dans les tunnels de conduction de la composition  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ .

En 2006, Matsubuchi et al.<sup>[72]</sup> ont étudié la structure  $\text{RE}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  par diffraction des neutrons sur poudre et par la méthode du maximum d'entropie. Comme précédemment, aucun site interstitiel n'a été mis en évidence. Cette étude suggère aussi qu'en présence de lacunes cationiques sur le site RE (en comparaison avec  $\text{RE}_8\text{Sr}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$ ) la légère rotation des

tétraèdres, proposée par Tolchard<sup>[63]</sup>, faciliterait le déplacement des ions oxyde dans le canal, d'où un paramètre d'agitation  $\beta_{33}$  élevé pour l'atome O(4).

### 1.3.3.3. Autres mécanismes proposés

En 2006, les équipes du CEA<sup>[38,73,73]</sup> ont affiné leurs résultats obtenus par diffraction des neutrons sur  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  en utilisant la position interstitielle de Leon-Reina<sup>[67]</sup> (très proche de celle proposée par Tolchard<sup>[63]</sup>). Ces affinements divergent aussi malgré le faible taux d'occupation de ces sites (0,010) ainsi que pour des compositions sur-stœchiométriques en oxygène. Pour ces auteurs, des ions interstitiels sont vraisemblablement présents dans ces compositions mais sont répartis de façon aléatoire créant ainsi des distorsions de la maille. Les études structurales menées sur des apatites de type  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  ont montré la présence d'ions oxydes interstitiels dans les composés sur-stœchiométriques en oxygène mais aucun site cristallographique supplémentaire n'a été mis en évidence au sein de la structure. Les atomes d'oxygène se placeraient de manière aléatoire dans la structure et impliqueraient une distorsion locale du réseau cristallin. Il y aurait donc existence conjointe d'anions interstitiels le long du canal de conduction et d'autres dans des positions aléatoires. Ces ions ne seraient donc pas uniquement situés dans le canal de conduction de la structure. En effet, si tous les ions oxydes supplémentaires étaient situés dans le canal, ils devraient être détectés par diffraction des neutrons. De plus, la densité nucléaire du site situé dans le canal est très étalée selon c,  $\beta_{33}=0,177 \text{ \AA}^{-2}$ . Enfin, les agitations thermiques des atomes d'oxygène des tétraèdres situés à proximité du canal sont très anisotropes pouvant être attribuées à un phénomène de relaxation des tétraèdres.

En 2007, Kendrick et al.<sup>[74]</sup> ont proposé, à partir de l'étude des distorsions locales autour de l'ion oxyde interstitiel, un mécanisme de conduction pour la composition  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ . Ce chemin de conduction implique la rotation des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  (Figure 27<sup>[74]</sup>). Dans ce cas, la présence d'un ion oxyde à la périphérie du canal induirait la formation d'unités  $\text{Si}_2\text{O}_9$  et permettrait la conduction perpendiculairement aux canaux par rotation des tétraèdres.

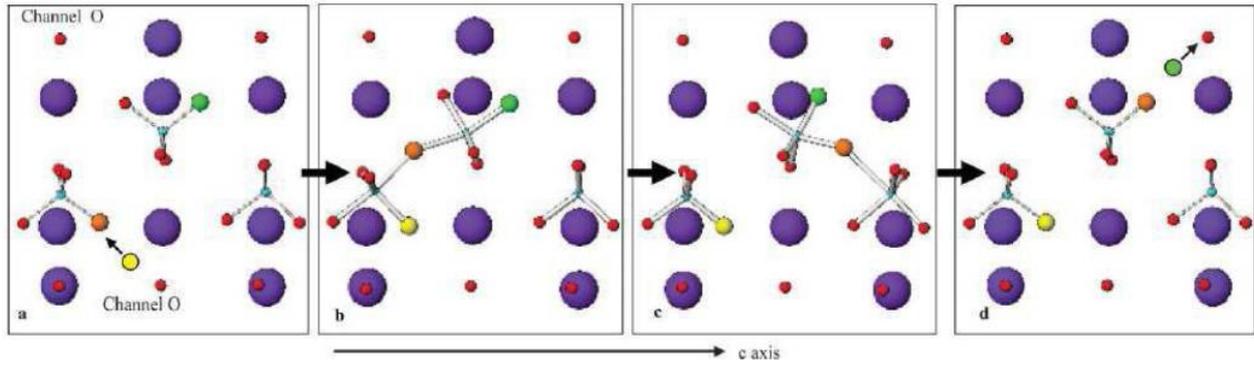


Figure 27 : Proposition de mécanisme de conduction perpendiculaire à l'axe c selon Kendrick<sup>[74]</sup>

En 2009, Matsushita et son équipe<sup>[75]</sup> ont déterminé la structure et la densité nucléaire de l'apatite  $\text{La}_{9,50}\text{Si}_6\text{O}_{26,25}$  par diffraction des neutrons. L'affinement de Rietveld par la méthode du maximum d'entropie à 10 K a permis de confirmer l'existence d'ions oxygène en position interstitielle. Cependant, leur position semble être aléatoire autour du site La2.

### **Bilan :**

Ainsi, bien que de nombreuses controverses subsistent dans la littérature quant à la localisation d'ions supplémentaires, il semblerait cependant que la majorité des auteurs [38,36,72,68,76] s'accordent à dire que l'ajout d'ions au sein de la maille reste possible. De nombreuses preuves indirectes confirment l'existence de ces ions dans la littérature. En effet, la principale est une nette augmentation des facteurs d'agitation thermique des ions localisés dans les tunnels (en site 2a) lors de l'ajout d'ion au sein de la structure apatite.

D'autres preuves indirectes sont également apportées par les travaux de Yoshioka<sup>[76]</sup>, 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  $\text{La}^{3+}$  augmentent et la taille des triangles formés par les cations La2 (en site 6h) diminue 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  $\text{La}^{3+}$  (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.<sup>[63]</sup> pour réaliser les affinements de la composition  $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ . Les facteurs de fiabilité 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.

Il sera donc intéressant au cours de ces travaux d'avancer d'autres éléments pouvant confirmer ou infirmer les hypothèses proposées dans la littérature. Pour cela, une étude structurale par diffraction des rayons X ainsi que par diffusion totale des rayons X sera réalisée sur les matériaux d'apatite synthétisée au cours de notre étude et sera présentée au chapitre IV.

### I.3.4. Méthodes de synthèse

La synthèse d'apatite donne généralement lieu à la formation des phases secondaires  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  et  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (chapitre I.2.2.4, Figure 10) et l'obtention de composé pur est délicate.

Les silicates de lanthane sont le plus souvent obtenus par réaction en voie solide cependant quelques équipes ont également mis au point des procédés d'élaboration par voie sol-gel<sup>[61,77-78]</sup> ou encore des méthodes moins classiques comme l'auto-combustion<sup>[79,80]</sup>, la mécano-synthèse<sup>[81]</sup>, les réactions hydrothermales<sup>[82]</sup>, la co-précipitation<sup>[29,16]</sup> ou encore la « fusion de zone »<sup>[83,50,84,85]</sup>. Certains auteurs ont aussi montré que des matériaux densifiés à partir de poudres de morphologies différentes engendrent des valeurs de conductivité différentes<sup>[86]</sup>. La méthode de synthèse ainsi que celle de mise en forme et de frittage joueront ainsi un rôle important sur les performances électrochimiques du matériau d'apatite.

#### I.3.4.1. Voie solide

Ce procédé est le plus souvent utilisé. Il consiste à porter à haute température un mélange de réactifs dans des proportions contrôlées (Figure 28). Dans le cas des oxyapatites silicatées au lanthane, les réactifs les plus souvent utilisés sont l'oxyde de lanthane  $\text{La}_2\text{O}_3$  et la silice  $\text{SiO}_2$ . Il est important de noter que l'oxyapatite silicatée au lanthane élaborée via la silice amorphe présente de

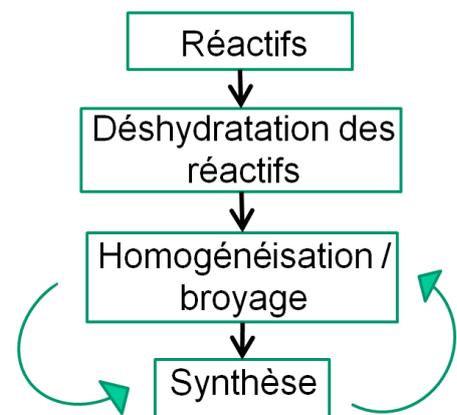


Figure 28 : Synthèse par voie solide/solide

meilleures valeurs de conductivité ( $\sigma_{550^{\circ}\text{C}} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$ ) que celle synthétisée à l'aide de la silice cristallisée ( $\sigma_{550^{\circ}\text{C}} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$ )<sup>[33]</sup>.

Le mélange des deux réactifs est préalablement broyé afin d'homogénéiser et d'augmenter la réactivité des poudres. Certains auteurs favorisent des calcinations en alternance avec des étapes de broyage<sup>[87,88]</sup>. La température et la durée de calcination pourront donc être adaptées ainsi que le nombre de cycles de calcinations.

Cette méthode d'élaboration reste peu coûteuse et facile à mettre en œuvre. De plus, de gros volumes d'apatite peuvent être obtenus par ce biais. Néanmoins, les produits synthétisés ne sont pas toujours purs. Dans la majorité des cas, les phases secondaires  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  et  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  très stables en température ainsi que des restes de réactif  $\text{La}_2\text{O}_3$  peuvent être observés<sup>[16,51,59-48, 54,37,52,89,90]</sup>.

Les études du mélange  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  réalisées par E. Béchade<sup>[45]</sup> au cours de ses travaux de thèse, ont permis de mettre en évidence les mécanismes réactionnels qui engendrent la formation des phases secondaires silicatées  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  et  $\text{La}_2\text{SiO}_5$ . En effet, la forte hygroscopicité de  $\text{La}_2\text{O}_3$  engendre, après attrition du mélange des précurseurs dans l'éthanol, la formation des phases  $\text{La}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)$  et  $\text{La}(\text{OH})_3$  (Figure 29). La déshydratation de la phase  $\text{La}(\text{OH})_3$  engendre la formation du composé  $\text{LaOOH}$  qui est hautement réactif. Ce dernier, en présence de  $\text{SiO}_2$ , va se restructurer et perdre une molécule d'eau. Cette réaction permet alors la formation de phase silicatée  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  aux alentours de  $420^{\circ}\text{C}$  (équation (6)).



La formation de l'apatite se fait quand à elle à plus haute température (environ  $900^{\circ}\text{C}$ ), lorsque l'oxyde de lanthane est totalement déshydraté et décarbonaté.

En revanche la décomposition en température de l'hydroxycarbonate  $\text{La}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)$  en  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  ne semble pas conduire à la formation d'impureté.

Les groupements OH jouent donc un rôle

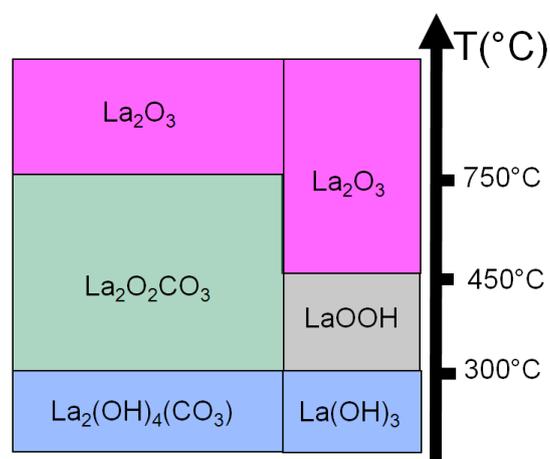


Figure 29 : Evolution en température des différentes phases formées après attrition de  $\text{La}_2\text{O}_3$  sous éthanol

majeur sur la réactivité des poudres dans le système  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  et ils peuvent modifier totalement la stoechiométrie des produits finaux.

La nature du réactif au lanthane aux basses températures va influencer fortement la réactivité. Elle peut cependant être maîtrisée par un protocole de synthèse adapté. Deux voies ont donc été proposées pour éviter la formation de traces de phases secondaires et obtenir ainsi une apatite totalement pure :

- La première méthode consiste à débiter la calcination du mélange  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  à une température supérieure à  $450^\circ\text{C}$  pour limiter au maximum la formation de  $\text{LaOOH}$  en déplaçant l'équilibre de la réaction 6 (préchauffage du four avant synthèse).
- La deuxième méthode consiste à former préalablement du dioxycarbonate de lanthane  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ . Dans ce cas, il n'y aura pas formation de la phase  $\text{LaOOH}$  conduisant à la présence des phases secondaires  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  et  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  et les groupements  $\text{CO}_3$  déjà présents au début de la calcination vont bloquer « l'accrochage » des groupements  $\text{SiO}_2$  pour des températures allant jusqu'à  $600^\circ\text{C}$ .

La première méthode, testée par Béchade<sup>[45]</sup>, reste relativement contraignante puisqu'elle nécessite une calcination préalable de l'oxyde de lanthane à  $800^\circ\text{C}$  pour déshydrater/décarbonater ce dernier puis introduction du mélange «  $\text{La}_2\text{O}_3$  »/ $\text{SiO}_2$  dans un four préchauffé à  $450^\circ\text{C}$  pour s'affranchir de la formation de la phase  $\text{LaOOH}$ . Malgré ces précautions, quelques traces de phases secondaires subsistent.

Il paraît donc intéressant, au cours de nos travaux, d'utiliser directement  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  comme réactif afin de s'affranchir de la formation de phases secondaires et éviter d'avoir à réaliser un préchauffage du four. Néanmoins, il est à noter que ce réactif n'existe pas sous une forme commercialisée. Des essais de calcination de l'oxyde de lanthane sous  $\text{CO}_2$  seront réalisés afin d'obtenir le réactif  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  en vue de synthétiser des poudres d'apatite pures (chapitre II.2).

### I.3.4.2. Voie sol-gel

Compte tenu des difficultés rencontrées pour obtenir un composé pur, lors de la synthèse par voie solide, certains auteurs<sup>[61,77,78,90-91]</sup> ont préféré utiliser une méthode de synthèse de type sol-gel basée sur la polymérisation de précurseurs organométalliques (Figure 30<sup>[92]</sup>). Cette méthode a permis d'obtenir des poudres réactives submicroniques d'apatite pure à des températures relativement faibles : 1000°C pour Celerier et al.<sup>[93]</sup> et 800°C pour Tao et al.<sup>[61,94]</sup>. Néanmoins, ces auteurs mettent en évidence la difficulté rencontrée pour densifier les poudres obtenues ainsi que l'obtention de massifs présentant des grains de petite taille (entre 0,3 et 0,5µm) conduisant à de faibles valeurs de conductivité. Finalement, un traitement thermique à haute température (supérieur à 1500°C<sup>[61]</sup>) semble encore nécessaire réduisant ainsi grandement les avantages de ce procédé.

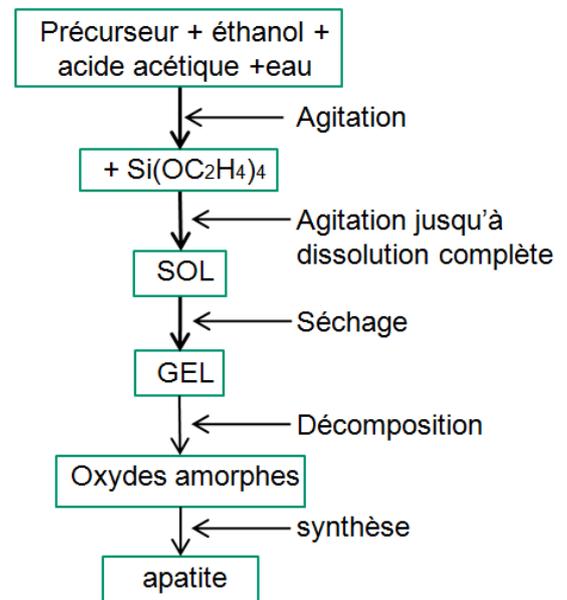


Figure 30 : Exemple de procédé de synthèse par voie sol-gel

### I.3.4.3. Autres méthodes de synthèse

L'élaboration d'apatite est aussi envisageable en utilisant des procédés moins étudiés tels que l'auto-combustion<sup>[79,80]</sup>, la mécano-synthèse<sup>[81]</sup>, les réactions hydrothermales<sup>[82]</sup> et la co-précipitation<sup>[29,16]</sup>. Des monocristaux d'oxyapatites silicatées peuvent être obtenus par « fusion de zone »<sup>[83,50,84,85]</sup> cependant aucune composition à base de lanthane n'a encore été étudiée à notre connaissance.

Le procédé de lyophilisation<sup>[95,48,96]</sup> a aussi permis de synthétiser des nanoparticules d'apatites conduisant, suite à un frittage SPS, à des massifs de haute densité et présentant des valeurs de conductivité élevées ( $\sigma_{700^\circ\text{C}} = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$  pour la composition  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ). Néanmoins, la quantité de poudre synthétisée reste très faible (environ 10g).

Une synthèse par combustion de nitrates d'urée<sup>[52]</sup> a permis d'obtenir de l'oxyapatite de formulation  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  pure. Les massifs obtenus par frittage à  $1400^\circ\text{C}/3\text{h}$  ne sont pas très dense (96% par la méthode de poussée d'Archimède) et présentent des valeurs de conductivité ionique médiocres ( $\sigma_{700^\circ\text{C}} = 4,38 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ ) vraisemblablement due à une taille de grains faible (30,5 nm).

Récemment, la méthode de précipitation associée à une distillation azéotropique<sup>[59]</sup> a permis de synthétiser l'oxyapatite de composition  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  pure pour une température de synthèse élevée supérieure à  $1200^\circ\text{C}$ . Cependant cette technique reste délicate à mettre en œuvre et n'est pas envisageable pour synthétiser de grandes quantités d'oxyapatite silicatée au lanthane.

Plusieurs travaux<sup>[45,59]</sup> ont montré la possibilité d'éliminer, après frittage, la phase secondaire  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  présente après synthèse. Par conséquent, si la synthèse est réalisée afin de mettre en forme des massifs pour des mesures électrochimiques, il faudra éviter la formation de la phase  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  qui subsiste à plus haute température et donc ne s'élimine pas au frittage.

La synthèse par voie solide semble donc être celle à privilégier. En effet, si un nouveau protocole, permettant d'obtenir des silicates de lanthane purs, est mis en place, cette technique permettra d'élaborer simplement de grandes quantités de poudres d'apatite pure en vue d'une production à grande échelle. Nous nous attacherons donc à diminuer au maximum les températures de synthèse (gain d'énergie) et le nombre d'étapes nécessaires (gain de temps) à la formation d'oxyapatite pure par voie solide.

### I.3.5. Mise en forme de l'électrolyte

Dans ce chapitre seront présentées deux techniques de mise en forme d'électrolyte envisageables pour l'élaboration de couches minces denses pour un cœur de pile. Les massifs obtenus devront satisfaire au cahier des charges et, par conséquent, présenter de faibles épaisseurs (de l'ordre de quelques dizaines de microns) et de hautes densités (supérieures à 95% de la valeur théorique) afin d'assurer une bonne séparation des gaz combustible et comburant.

Les deux procédés les plus adéquats pour l'élaboration de ces couches minces semblent être le coulage en bande et la projection plasma de poudre (APS : atmospheric plasma spraying) ou de suspensions (SPS : suspension plasma spraying).

#### 1.3.5.1. Coulage en bande

La mise en forme d'apatite par coulage en bande a été étudiée, pour des applications en tant qu'électrolyte pour pile à combustible, au cours des dernières années<sup>[4,17,60]</sup>. La suspension céramique est laminée sur un support, ce qui confère aux bandes déposées des épaisseurs contrôlées et uniformes sur toute sa longueur. Les bandes obtenues vont être découpées, empilées puis thermocompressées. Les pastilles ainsi formées présentent des densités en cru élevées et pourront être frittées après une étape de déliantage. Des massifs d'épaisseurs et de diamètres maîtrisés pourront alors être élaborés via cette méthode de mise en forme extrêmement reproductible.

En 2009, Jiang et al.<sup>[60]</sup> ont mesuré des valeurs de conductivité ionique importantes égales à  $1.50 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}^{-1}$  à  $500^\circ\text{C}$  et  $3.46 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}^{-1}$  à  $800^\circ\text{C}$  pour un électrolyte apatite d'environ 5 mm d'épaisseur de composition  $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$  fritté à  $1650^\circ\text{C}$ . Les taux de densification des massifs obtenus sont de l'ordre de 95 % de la densité théorique.

En 2010, des couches de  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  de 260  $\mu\text{m}$  d'épaisseur ont aussi été élaborées par C. Bonhomme<sup>[89]</sup>. Dans ce cas, l'apatite « pure » a été synthétisée à  $1400^\circ\text{C}$  pendant 4h puis frittée à  $1500^\circ\text{C}$  pendant 8h. Le taux de densification obtenu est très élevé (99,4%) et une valeur de conductivité de  $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $700^\circ\text{C}$  est mesurée. Ces travaux ont aussi montré qu'il était nécessaire de s'affranchir des moindres traces d'oxyde de lanthane  $\text{La}_2\text{O}_3$ , très hygroscopique, après synthèse afin d'obtenir une bonne tenue mécaniques des bandes après coulage.

Récemment, l'élaboration de bandes d'oxyapatite substituée de composition  $\text{La}_{10}\text{AlSi}_5\text{O}_{26,5}$ , d'environ 260  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, a été optimisée par Santacruz<sup>[17]</sup>. L'importance cruciale de la taille des particules sur l'aspect des bandes a été mis en évidence et révèle l'augmentation des propriétés de conduction avec l'augmentation de la taille des particules de la suspensions (taille micrométrique favorable). Un cycle de frittage de  $1650^\circ\text{C}$  (10 h) a permis d'obtenir des pastilles d'environ 200 $\mu\text{m}$  d'épaisseur, relativement denses

(95%), présentant des valeurs de conductivité intéressantes ( $\sigma_{700^\circ\text{C}} = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ ). Cependant, les valeurs de conductivité obtenues restent moyennes pour une température de frittage si élevée.

Par conséquent, le protocole proposé par C. Bonhomme qui est présenté à la Figure 31<sup>[4]</sup> sera choisi comme modèle au cours de nos travaux.

L'un des avantages majeurs de cette méthode est de pouvoir mettre en forme directement des cellules complètes de cœur de pile à partir des matériaux les plus performants. L'étape de thermocompression permet d'assurer une bonne cohésion en crue de ces structures multicouches en vue de l'étape finale de cofrittage des matériaux. Une demi cellule de cœur de pile de type SOFC composée d'un électrolyte de type apatite ( $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ ) et une cathode de structure pérovskite ( $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ) a d'ailleurs déjà été mise en forme par coulage en bande par C. Bonhomme<sup>[89]</sup>.

Cette technique peut donc permettre de mettre en forme des électrolytes de structure apatite, de façon reproductible, pour une fabrication à l'échelle industrielle et ainsi d'espérer obtenir des microstructures et des performances « constantes ». Par conséquent, des essais de coulage en bande seront réalisés au cours des travaux présentés dans ce manuscrit.

### 1.3.5.2. Projection plasma

Le procédé de projection par plasma d'arc en courant continu (Figure 32) consiste à créer un arc électrique entre l'anode et la cathode d'une torche plasma. Un mélange gazeux, soufflé à travers l'arc, est chauffé et est partiellement ionisé pour former le plasma. Le jet de plasma en extinction est éjecté de la tuyère à grande vitesse (500 à 2000 m/s) et à hautes températures (10000-15000 K)<sup>[97]</sup>.

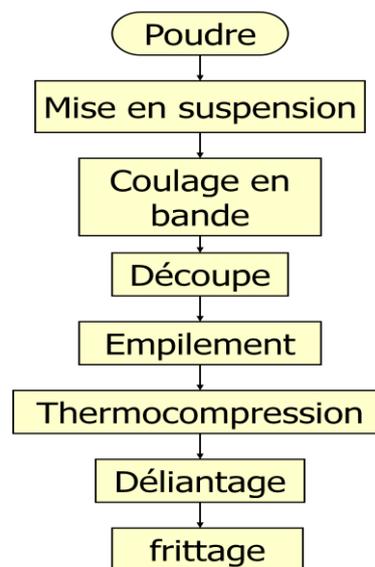


Figure 31 : Protocole de mise en forme par coulage en bande<sup>[4]</sup>

Les particules sont injectées dans l'écoulement plasma. Elles y sont chauffées, si possible fondues, et accélérées vers le substrat. Les gouttelettes, correspondant aux particules fondues, s'écrasent sur le substrat et s'empilent les unes sur les autres, formant ainsi un dépôt de structure lamellaire. Néanmoins, la projection par plasma reste une technique complexe car un très grand nombre de paramètres entrent en jeu et sont souvent interdépendants.

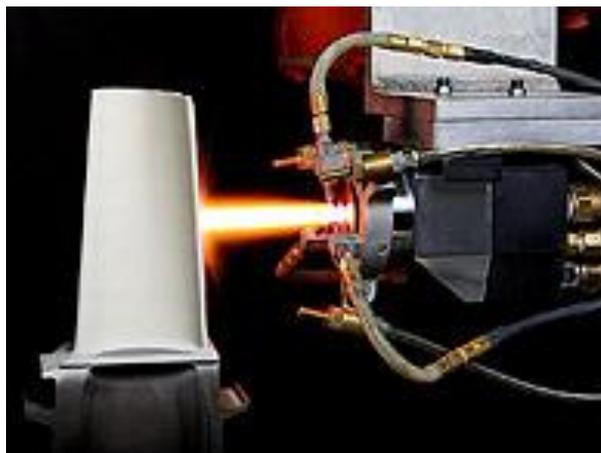


Figure 32 : Dispositif de projection plasma

Cette technique peut donc permettre d'élaborer directement des électrolytes ainsi que des matériaux d'électrode de façon rapide et peu coûteuse<sup>[98]</sup>. Les réactions entre l'électrolyte et les matériaux d'électrode peuvent être éliminées par ce procédé qui ne nécessite pas de traitement thermique long<sup>[98]</sup>. Cependant, la projection plasma engendre généralement des dépôts de structure lamellaire peu denses. Un traitement thermique post-projection s'avère donc souvent nécessaire pour obtenir des couches denses<sup>[98]</sup>. De nombreuses améliorations comme l'utilisation de poudres plus fines ou la diminution de la pression au cours de la projection sont en cours de développement afin d'obtenir des électrolytes plus fins, denses et homogènes sans avoir recours à un traitement post-projection.

La majorité des études réalisées concernant l'élaboration d'électrolytes ont été réalisées par projection plasma de poudre aussi appelée APS (atmosphere plasma spraying)<sup>[98,99]</sup>. Cette technique, plus ancienne, est la mieux connue. Néanmoins, le souci majeur de ce procédé est la formation de fissures provoquées des contraintes thermo-mécaniques et à des défauts d'empilement au cours de la projection<sup>[98-100]</sup>. Des dépôts de silicates de lanthane de formulation  $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$  d'une épaisseur d'environ 500  $\mu\text{m}$  ont pu être élaborés par APS par Gao<sup>[101]</sup> à partir d'une poudre d'apatite pré-synthétisée à 1300°C pendant 48h de granulométrie comprise entre 5 et 8  $\mu\text{m}$ . Cependant, la phase secondaire  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  est présente en quantité non négligeable après projection (Figure 34) et un traitement thermique dans un four à 1600°C est nécessaire pour obtenir un taux de densification suffisant après projection. En parallèle, le mélange de réactifs  $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  (taille de grain comprise entre 1 et 3  $\mu\text{m}$ ) a été projeté et engendre la formation de la phase  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  en grande quantité (Figure 34).

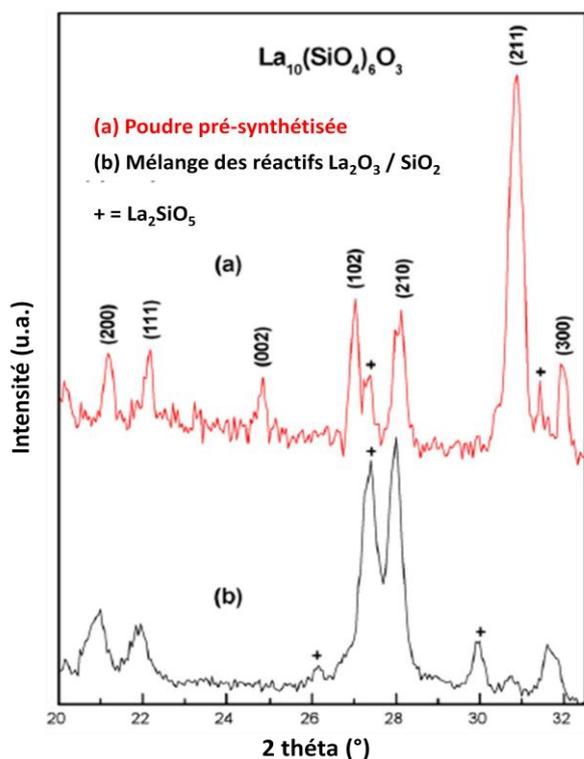


Figure 34 : Diffractogrammes des rayons X des dépôts obtenus par APS (a) de l'apatite  $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$  présynthétisée et (b) du mélange des réactifs  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{SiO}_2$ <sup>[101]</sup>

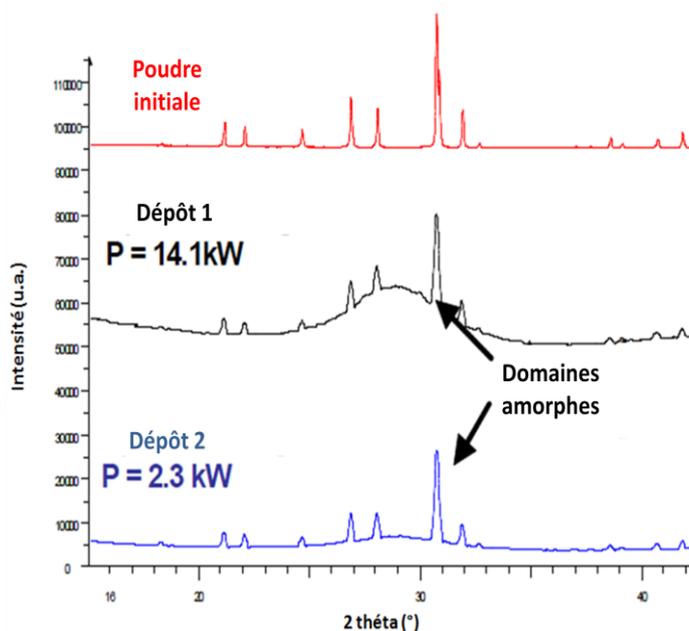


Figure 33 : Diffractogrammes des rayons X de la poudre d'apatite de composition  $\text{La}_9\text{SrSi}_6\text{O}_{26,5}$  synthétisée puis après projection APS<sup>[99]</sup>

La projection (APS) de la poudre commerciale de formulation  $\text{La}_9\text{SrSi}_6\text{O}_{26,5}$  a été étudiée par Dru<sup>[99]</sup>. Le dépôt obtenu est alors un mélange de phase amorphe et d'apatite cristallisée (Figure 33). De plus, la volatilisation du silicium à haute température engendre des hétérogénéités chimiques au sein du dépôt. Un traitement thermique post-projection (1650°C/2h) a aussi permis d'obtenir un taux de densification suffisant (97,2%). Cependant, il y a présence de  $\text{La}_2\text{O}_3$  et les valeurs de conductivités des dépôts restent faibles ( $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  à 700°C).

Le procédé de projection plasma de suspension (SPS), qui est une technique relativement récente et toujours en développement<sup>[102,103]</sup>, permet de projeter des poudres de taille submicronique à nanométrique dispersées dans une suspension. Cette différence est déjà un atout majeur par rapport à la projection plasma conventionnelle, ne pouvant traiter que des poudres de taille micrométrique. L'injection d'une suspension permet de fournir la quantité de mouvement nécessaire au bon entrainement des particules sub-micrométriques/nanométrique dans le plasma en raison de la masse volumique plus élevée des liquides vecteurs par rapport aux gaz porteurs (facteur 1000 en première approximation). Les pionniers dans ce domaine

sont Bouyer et Gitzhofer<sup>[104]</sup>, de l'Université de Sherbrooke au Canada, qui en 1997 ont déposé un brevet sur l'injection de suspension dans un plasma. Au même moment, Berndt et Karthikeyan, de l'université de SUNY à New-York, commencent à publier les premiers résultats de leurs recherches sur la synthèse de poudre nanométrique et la réalisation de dépôt par projection thermique de suspension<sup>[105,106]</sup>.

La projection de particules plus petites par SPS permet l'élaboration de dépôt beaucoup plus fins (3-20  $\mu\text{m}$ )<sup>[98]</sup>. La suspension est d'abord fragmentée en plusieurs gouttelettes de l'ordre de la centaine de microns, les gouttelettes sont accélérées puis le solvant est vaporisé. Les particules solides de céramique résultant de ces deux étapes sont ensuite chauffées, fondues et accélérées pour venir s'étaler sur un substrat<sup>[103]</sup>. Lorsque les particules fondues arrivent sur le substrat, celles-ci s'étalent pour former une lamelle. Selon son diamètre et son énergie de surface, elle peut tendre à reformer une sphère avant solidification. La structure lamellaire à l'échelle micrométrique classique en APS tend à disparaître au profit d'une structure plutôt granulaire à l'échelle submicromique avec très peu de fissuration. Les dépôts obtenus par SPS seront donc généralement plus homogènes<sup>[98]</sup> (Figure 35).

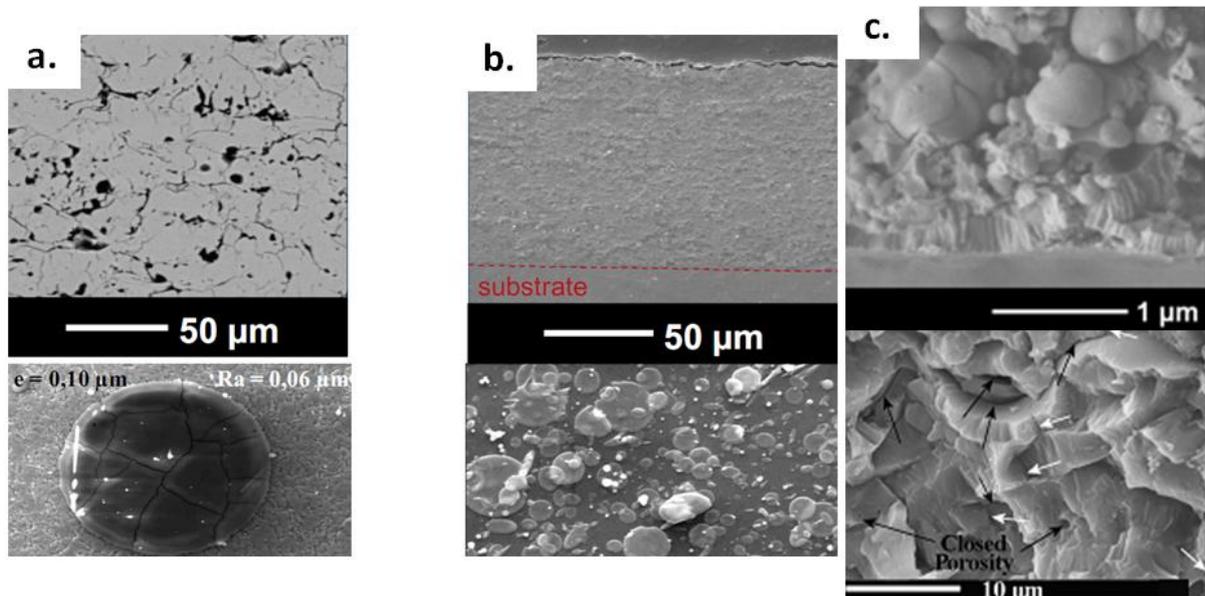


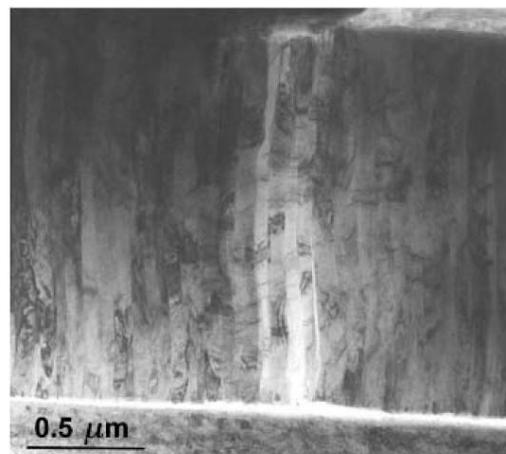
Figure 35 : Comparaison de la microstructure de dépôts obtenus a. par APS ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  sur XC38), b. par SPS ( $\text{ZrO}_2$  sur inox) et c. par SPS (Alumine sur inox)

La technique de projection plasma de suspension (SPS) a été choisie pour ces travaux car elle permet d'obtenir des couches minces suffisamment denses pour être utilisées en tant qu'électrolyte. L'utilisation de poudres, de distribution granulométrique resserrée, dispersées de façon homogène dans un solvant permet d'obtenir des dépôts denses, principalement en utilisant un plasma Ar,He, et du fait que la microstructure n'est plus lamellaire et microfissurée mais globulaire à une échelle submicromique, avec une épaisseur de l'ordre de quelques dizaines de microns, conditions requises pour un matériau d'électrolyte. Cette différence est un atout majeur par rapport à la projection plasma conventionnelle (APS), qui utilise classiquement des poudres de répartition granulométrique comprise entre 10 et 100  $\mu\text{m}$  formant un dépôt à structure lamellaire possédant un réseau de porosité interconnecté.

Bien que peu utilisée jusqu'à présent pour l'élaboration de films minces d'apatite, la méthode de projection plasma de suspension peut donc s'avérer intéressante dans le but de mettre en forme des matériaux d'électrolyte denses.

Il est aussi possible d'obtenir, par projection plasma, des dépôts possédant une cristallisation colonnaire orthogonale au substrat<sup>[107,108]</sup> (Figure 36<sup>[108]</sup>). Comme, l'oxyapatite possède une conduction ionique anisotrope<sup>[32,49,50,83,109]</sup>, il est envisageable de réaliser des dépôts dans lesquels cette cristallisation colonnaire correspondrait à l'axe de forte conduction ionique de l'apatite.

De plus, la projection d'un mélange de précurseurs peut être envisagée afin de réaliser la synthèse et la mise en forme d'apatite simultanément, ce qui serait un avantage exceptionnel en vue d'une future industrialisation. Nos travaux seront donc réalisés par projection plasma de suspensions chargées en poudre présynthétisée ou avec les précurseurs bruts.



**Figure 36 : Observation par microscopie électronique en transmission de l'interface entre une splat de zircon et un substrat en acier inoxydable<sup>[108]</sup>**

## I.4. Conclusions

Parmi les matériaux potentiels pour des applications en tant qu'électrolytes pour pile à combustible, l'oxyapatite semble être un des meilleurs candidats. 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  $P6_3/m$  font qu'elle présente de larges tunnels où les ions oxydes, situés en position 2a, vont pouvoir circuler aisément, conférant ainsi à ce matériau ses bonnes propriétés de conduction ionique comprises entre  $10^{-4}$  et  $10^{-2}$  S/cm à 700°C. Cependant, cette valeur reste insuffisante.

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 les valeurs de conductivité. Il est donc très difficile de déterminer avec précision quel(s) est(sont) le(s) paramètre(s) influant(s) de manière prépondérante sur les propriétés électriques du matériau.

Les travaux présentés dans ce manuscrit portent, par conséquent, sur l'élaboration et l'étude de matériaux de structure apatite de formulation  $\text{La}_{9,33\pm x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2\pm 1,5x}$  avec  $0 < x < 0,34$ . 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 nous nous sommes attachés à optimiser le protocole de synthèse avec l'utilisation de  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  comme réactif de départ afin de s'affranchir de la formation de la phase  $\text{LaOOH}$  responsable de la présence de la phase secondaire  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  (chapitre II). Les matériaux de compositions variées synthétisés ont ensuite été densifiés afin de mesurer leurs propriétés de conduction ionique (chapitre III).

De plus, le mécanisme de conduction des ions oxyde au sein de ces structures reste sujet à controverse. Il constitue pourtant le point clé dans le cadre de la formulation et du développement de nouvelles formulations d'apatites. Les différents auteurs s'accordent généralement sur un mécanisme de conduction via des ions oxyde en position interstitielles. Cependant, la position et le mécanisme de transfert de ces ions (suivant les différents axes de

la maille) restent sujets à controverse. Une étude structurale par diffraction et par diffusion totale des rayons X des matériaux synthétisés pourra ainsi apporter des informations complémentaires sur l'ordre local au sein des matériaux d'apatite (Chapitre IV).

En vue d'une future commercialisation de ces matériaux en tant qu'électrolyte, leur mise en forme en couches minces par coulage en bande puis par projection plasma de suspension sera aussi étudiée (chapitre V).

Le procédé de coulage en bande permet de mettre directement en forme des électrolytes mais aussi des cellules complètes de cœur de pile. Ce procédé, très reproductible, sera appliqué pour mettre directement en forme l'apatite synthétisée au cours de nos travaux. Les propriétés de conduction ioniques pourront être mesurées sur les massifs ainsi obtenus.

Les travaux de projection plasma effectués, par projection plasma de poudre (APS) majoritairement, n'ont pas permis d'obtenir des électrolytes suffisamment denses, nécessitant un recuit dans un four à haute température. Par conséquent, la projection plasma de suspension (SPS), technique plus récente permettant d'obtenir de meilleurs taux de densification a été retenue pour nos travaux. Ce procédé sera employé pour la mise en forme d'apatite synthétisée mais aussi pour des essais de synthèse / mise en forme, à partir d'un mélange de réactifs.

***CHAPITRE II.***  
***ELABORATION ET***  
***CARACTERISATION DES***  
***POUDRES D'APATITE***



## **CHAPITRE II. ELABORATION ET CARACTERISATION DES POUDRES D'APATITE**

La méthode de synthèse employée dans le cadre de cette étude pour obtenir différentes compositions d'oxyapatites est la réaction par voie solide. L'objectif est de définir un protocole de synthèse le plus simple possible permettant d'obtenir de façon reproductible de grandes quantités de matériaux d'oxyapatites présentant un excès d'ions oxyde.

Les travaux réalisés par E. Béchade au cours de sa thèse<sup>[45]</sup> ont montré que la phase intermédiaire LaOOH formée par décomposition thermique de La(OH)<sub>3</sub> à 400°C réagit avec la silice pour former la phase secondaire La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (équation (6) page - 49 -). Dans ce chapitre, un nouveau protocole de synthèse utilisant un réactif carbonaté (le dioxycarbonate de lanthane La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) plus stable dans la gamme de température utilisée sera défini.

Ce procédé servira à l'élaboration de trois mélanges différents, de composition visée La<sub>9,33±x</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2±1,5x</sub> avec 9,33±x = 9,33 – 9,56 et 9,67. Ces trois compositions sont réalisées dans le but de vérifier la reproductibilité du procédé de synthèse en fonction de la composition et d'évaluer l'impact de la sur-stœchiométrie en oxygène sur les valeurs de conductivité ionique (résultats qui seront présentés dans le chapitre III). La stœchiométrie réelle des poudres synthétisées sera aussi calculée à partir des affinements structuraux présentés au chapitre IV.

### **II.1. Protocole et techniques expérimentales**

Le réactif le plus utilisé dans la littérature pour ce type de synthèse par voie solide est l'oxyde de lanthane La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cependant, l'oxyde de lanthane est très hygroscopique ce qui rend sa pesée délicate contraignant à une analyse thermique, afin de déterminer le taux d'hydratation et de carbonatation de l'oxyde de lanthane, ou à une calcination préalable à 800-1000°C pour déshydrater et décarbonater ce réactif (chapitre I.3.4.1). Nous avons donc choisi d'utiliser le dioxycarbonate de lanthane La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, plus stable à température ambiante,

comme réactif de départ. Ce dernier n'étant pas commercialisé, nous essaierons de l'élaborer à partir de l'oxyde de lanthane.

### II.1.1. Protocole de Synthèse

Dans un premier temps, un protocole général pour synthétiser les apatites est défini à partir des travaux précédents<sup>[45,28]</sup>. Celui-ci est présenté à la Figure 37. Après avoir été pesés dans les proportions désirées, les réactifs sont broyés par attrition dans l'éthanol (EtOH) afin d'homogénéiser le mélange, mais également, afin de réduire la taille des particules. Après évaporation de l'éthanol à l'aide d'un évaporateur rotatif, la synthèse des poudres peut alors avoir lieu.

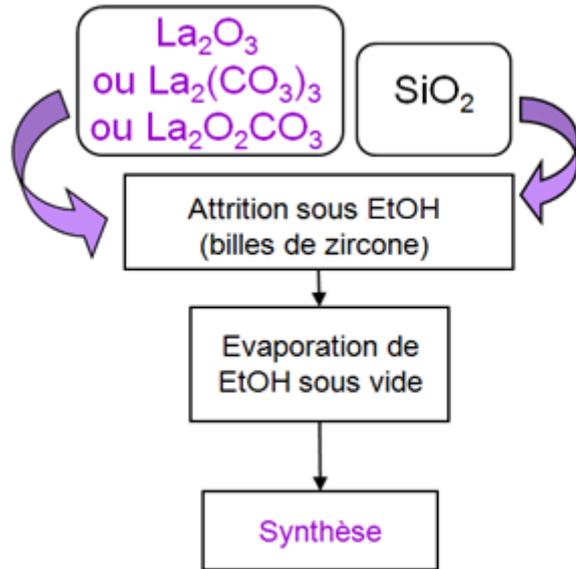


Figure 37 : Protocole de synthèse type

#### ➤ Technique de broyage

Le broyage par attrition s'effectue à 450 tpm pendant 2h30 avec des billes de zircone ( $\varnothing = 1$  et 2 mm). Le solvant utilisé est l'éthanol. L'appareillage utilisé est un attriteur de laboratoire 01-Lab Attritor de UNION PROCESS et les proportions poudre/billes/solvant sont respectivement de 50 g, 570 g et 100 ml. L'ensemble est disposé dans une jarre en téflon de contenance maximale 750 ml.

#### ➤ Séchage des poudres

Le séchage des poudres est effectué à l'aide d'un évaporateur rotatif maintenu sous vide primaire ( $P = 100$  mbar). Les poudres sont ensuite conservées dans une étuve à 100°C.

#### ➤ Synthèse

Lors des traitements thermiques de synthèse des poudres, une feuille de platine reposant sur un creuset en alumine est utilisée comme support. Cette feuille de platine évitera toute réaction pouvant se produire entre la phase au lanthane et le creuset en alumine comme ceci a déjà été observé par Panteix<sup>[28]</sup> au cours de ses travaux (formation de la phase  $\text{LaAlO}_3$ ).

Le cycle thermique pourra alors être adapté en faisant varier la température. La durée de palier est fixée à 4h et la rampe de montée en température à 10°C/min<sup>[45]</sup>.

## II.1.2. Caractérisation

### ➤ 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 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  $2\theta$ ), établi en fonction des informations recherchées, est balayé par pas de  $0,04^\circ$  (en  $2\theta$ ) 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 7.

Composés	N° JCPDS	Indexations sur les diffractogrammes
La(OH) <sub>3</sub>	036-1481	A
LaOOH	019-0656	B
La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	037-0804 (variété hexagonale)	C
	048-1113 (variété monoclinique)	K
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	005-0602 (variété hexagonale)	D
	005-6788 (variété cubique)	J
La <sub>9,33</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	049-0443 (variété hexagonale)	E
La <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	01-082-0729 (variété monoclinique)	F
	04-009-9536 (variété tétragonale)	H
	01-070-6948 (variété triclinique)	I
La <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	040-0234	G
La <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	017-0450 (variété cubique)	Z

Tableau 7 : Fiches PDF de référence pour l'indexation des diffractogrammes

### Analyses Thermiques

Les analyses thermiques, telles que la thermogravimétrie (TG) et l'analyse thermique différentielle (ATD) trouvent ici leur utilité pour déterminer les taux d'hydratation et/ou de carbonatation des différents réactifs mis en œuvre. Ces analyses sont également utilisées pour déterminer les températures auxquelles se produisent les réactions de synthèse. 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.

#### ➤ Analyses par microscopie à balayage

La microstructure ainsi que la morphologie des poudres de réactifs et des poudres synthétisées sont observées par microscopie électronique à balayage (MEB) à l'aide d'un microscope PHILIPS XL30. Cette technique utilise un faisceau fin d'électrons qui vient balayer la surface de l'échantillon. La synchronisation du balayage du faisceau avec le signal reçu par le détecteur permet d'obtenir une image. Ce procédé est très utilisé car il est rapide et non destructif. Dans le cas d'un isolant la surface des échantillons doit être métallisée à l'Au/Pd ce qui permet d'éviter les effets de charges à la surface de l'échantillon.

#### ➤ Granulométrie Laser

Le granulomètre laser permet de déterminer la taille des particules contenues dans une poudre en suspension dans un milieu aqueux, ainsi que la répartition statistique en fonction de la taille des grains. Cette technique est basée sur le principe de diffraction et de diffusion d'un faisceau laser. Les particules éclairées par le rayon incident du laser provoquent une déviation angulaire de ce rayon. La quantité de lumière déviée ainsi que la valeur de l'angle de déviation permettent de calculer la taille des particules.

Pour faciliter la mise en suspension et améliorer la qualité des mesures, la poudre est désagglomérée par une série de passages aux ultrasons (5 x 6s). De plus, les mesures sont aussi effectuées sous ultrasons. L'appareil utilisé est un Granulomètre laser Cilas 1064 pouvant mesurer des tailles de grains allant de 0,04 à 500 µm.

➤ 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, N<sub>2</sub>) 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 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

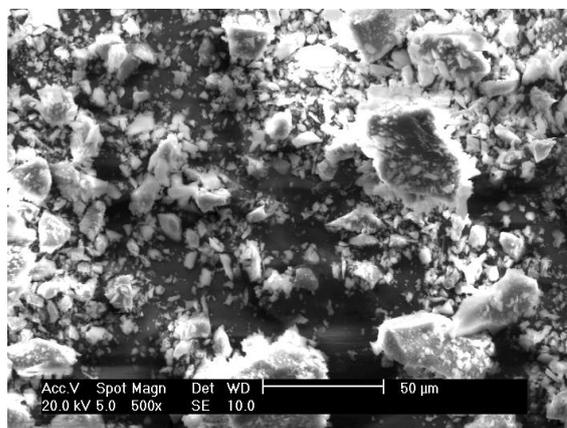
➤ Mesures de la densité des poudres

Les mesures de masse volumique des poudres sont réalisées par pycnométrie à hélium (AccuPyc 1330 V2.01 de chez MICROMERITICS). Le gaz utilisé est l'hélium.

### II.1.3. Les précurseurs

#### II.1.3.1. La silice : SiO<sub>2</sub>

Une analyse, par diffraction des rayons X, de la silice utilisée (Prolabo, pureté 99%, masse molaire 60,08 g/mol, densité 2,144) montre qu'elle est totalement amorphe. Des analyses thermiques (ATD/TG), réalisées de l'ambiante jusqu'à 1200°C, ne présentent aucun changement de phase et la perte de masse enregistrée est très faible (<0,5%).



**Figure 38 : Micrographie MEB de la poudre de silice amorphe**

La répartition granulométrique est dispersée entre quelques dixièmes et une cinquantaine de microns avec une valeur moyenne de 10 µm. Cet aspect est confirmé par observation de la poudre par microscopie électronique à balayage (Figure 38) où les tailles de grains sont bien hétérogènes.

II.1.3.2. L'oxyde de lanthane :  $La_2O_3$

Le réactif de départ est l'oxyde de lanthane commercial (Aldrich, pureté 99,9%, masse molaire 325,82 g/mol, densité 6,51). Sa surface spécifique déterminée par BET est d'environ 1,7 m<sup>2</sup>/g. Une analyse par granulométrie révèle un diamètre moyen de 1,52 µm. Une observation par microscopie électronique à balayage (Figure 39) confirme la taille des grains mesurée par granulométrie laser. Les grains d'oxyde forment de petits agglomérats de l'ordre de 5 µm. Ce réactif est présenté comme étant très sensible à l'eau et au dioxyde de carbone, ce qui est confirmé par diffraction des rayons X (Figure 40) et analyse thermogravimétrique (Figure 41). En effet, cette poudre présente des traces de phases secondaires  $La(OH)_3$  non négligeables comme le montre le diffractogramme de l'oxyde de lanthane commercial (Figure 40).

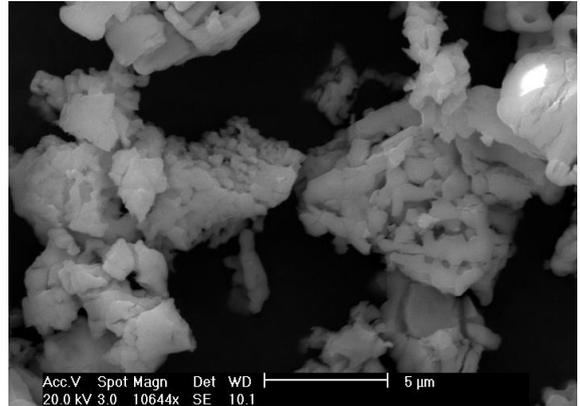


Figure 39 : Micrographie MEB de la poudre d'oxyde de lanthane

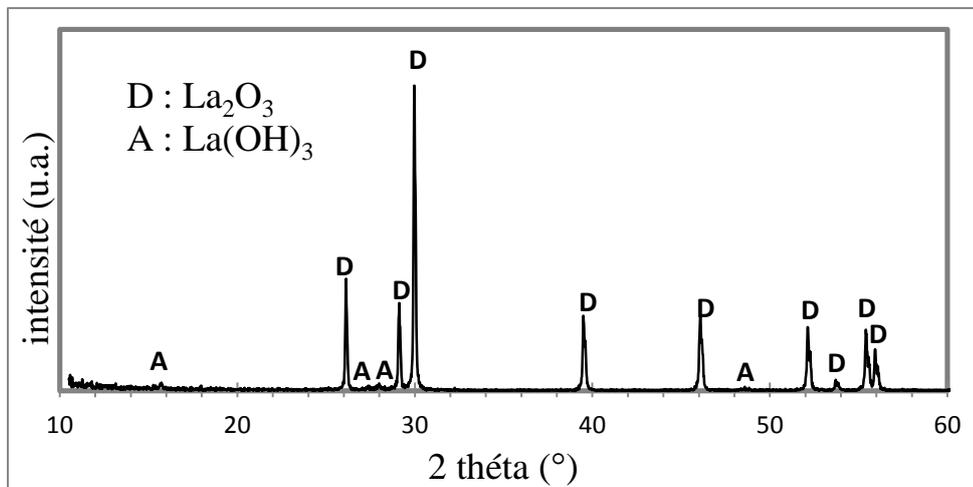


Figure 40 : Diffractogramme des rayons X de l'oxyde de lanthane

De plus, l'analyse thermogravimétrique révèle quatre domaines de perte de masse (Figure 41<sup>[46]</sup>). Les deux premiers domaines sont compris entre 250 et 500°C et associés à deux pics endothermiques, maximums à 310 et 490°C (courbe ATD). La première étape (a) correspondrait à deux réactions de déshydratation : la première, égale à 2,5%, est liée à la déshydratation de la phase  $La(OH)_3$  (équation (7)) alors que la deuxième, égale à 1,2%, est liée à la déshydratation de la phase hydroxycarbonatée  $La_2(OH)_{6-2x}(CO_3)_x$  (équation (8))

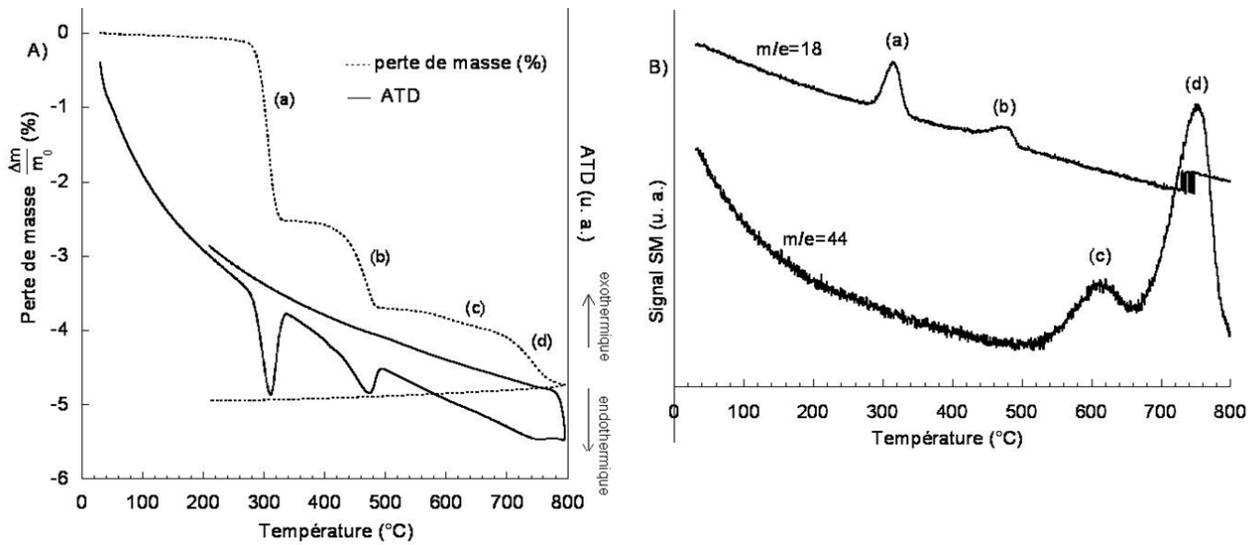
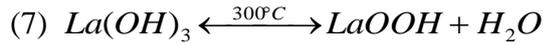
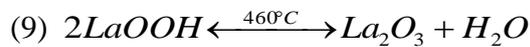


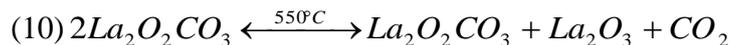
Figure 41 : Courbes A) ATD/TG sous hélium (rampe de 10°C/mn) et B) d'émission des masses 18 (H<sub>2</sub>O) et 44 (CO<sub>2</sub>) de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[46]</sup>

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

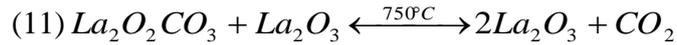


La phase La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> peut être obtenue dès 460°C par déshydratation de la phase LaOOH formée (équation (9)).

Les deux derniers domaines (c et d) sont visibles aux températures supérieures à 550°C et sont caractérisés par deux départs successives de CO<sub>2</sub> maximales à 610 et 750°C. La première perte de masse, située autour de 600°C (étape c), n'est pas associée à un pic endothermique. La phase La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> va alors commencer à perdre progressivement du CO<sub>2</sub> sans engendrer de modification de la structure cristalline. L'équilibre proposé est le suivant :



Une phase complexe (notation avec \*) de formulation La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>\*La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est formée. La perte suivante (notée d), associée également à un dégagement de CO<sub>2</sub>, amène cette fois à un changement de structure cristalline, confirmé par la présence d'un pic ATD, et donne au final le composé La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (équation (11)).



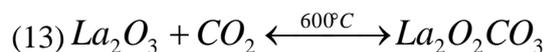
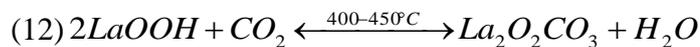
## II.2. Préparation et étude du réactif $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$

Pour éviter des étapes préalables et contraignantes de synthèse (I.3.4.1. Voie solide), nous utiliserons le dioxycarbonate de lanthane  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  plus stable comme réactif de départ (Figure 29), hors celui-ci n'est pas commercialisé. L'objectif est alors de trouver un procédé pour le fabriquer puis vérifier sa stabilité à température ambiante pour faciliter les pesées ainsi que d'étudier sa réactivité avec la silice  $\text{SiO}_2$  pour obtenir des poudres d'oxyapatites pures. Il est donc nécessaire d'étudier au préalable la phase  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ .

### II.2.1. La phase $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$

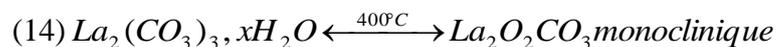
La méthode de synthèse employée dans le cadre de cette étude pour obtenir différentes compositions d'oxyapatites est la réaction par voie solide à partir d'oxyde de lanthane et de silice. L'inconvénient principal de l'utilisation de l'oxyde de lanthane comme réactif est qu'il est très hygroscopique, comme tous les oxydes de terres rares ( $\text{RE} = \text{La} \rightarrow \text{Lu}$ )<sup>[110]</sup>. 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.

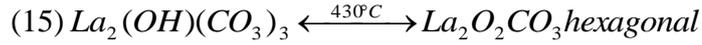
Le système  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  est caractérisé par l'existence des phases telles que  $\text{LaOHCO}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2(\text{OH})_{6-2x}(\text{CO}_3)_x$  et  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  plus ou moins stables selon la température<sup>[111-117]</sup> et les pressions partielles en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ <sup>[11,118-120]</sup>. La décomposition des phases carbonatées ou hydroxycarbonatées sous air passe généralement par la formation du dioxycarbonate  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ <sup>[121]</sup> (équations (8),(12) et (13)).



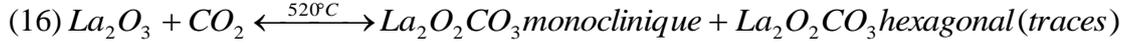
Cependant, cette dernière phase peut cristalliser sous trois variétés polymorphiques différentes : les variétés monoclinique, tétragonale et hexagonale<sup>[110,122-123]</sup>.

La variété obtenue dépend avant tout du réactif utilisé<sup>[121]</sup> (équations (14) et (15)).



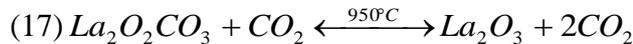


La carbonatation de l'oxyde de lanthane  $\text{La}_2\text{O}_3$  sous  $\text{CO}_2$  pur donne généralement majoritairement la phase  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ <sup>[124]</sup> complexe, avec la présence de plusieurs variétés polymorphiques selon les conditions de synthèse<sup>[11, 125, 126]</sup>.



Lors de la calcination du réactif  $\text{La}_2\text{O}_3$  sous  $\text{CO}_2$ , une élévation de la température ou de la durée du palier permet de transformer les variétés monoclinique et tétragonale en dioxycarbonate de lanthane hexagonal, plus stable<sup>[125]</sup>.

La récente étude réalisée par Bakiz<sup>[126]</sup> permet de comprendre les transformations de phases au cours d'une montée en température sous  $\text{CO}_2$  jusqu'à  $1200^\circ\text{C}$ . Des étapes successives de carbonatation de l'oxyde de lanthane  $\text{La}_2\text{O}_3$  (équation (16)) et de décarbonatation du dioxycarbonate de lanthane  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  (équation (17)) sont mises en évidence.



Les courbes de TG-DTA résultantes sont présentées à la Figure 42. Un petit pic endothermique associé une déshydratation partielle de l'échantillon en raison de la haute sensibilité à l'eau environnementale de  $\text{La}_2\text{O}_3$  est observé à  $375^\circ\text{C}$ . La carbonatation de  $\text{La}_2\text{O}_3$  est progressive jusqu'à l'obtention de la phase  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  à partir de  $520^\circ\text{C}$  (pic exothermique fort). Cette phase, qui a été étudiée par diffraction des rayons X, est majoritairement constituée de la variété monoclinique et présente des traces de variété tétragonale. Enfin, un pic endothermique est relevé à  $960^\circ\text{C}$  correspondant à la décomposition de la phase carbonatée. Au-dessus de  $980^\circ\text{C}$  la phase  $\text{La}_2\text{O}_3$  est stable. Nous pouvons noter qu'il existe une dérive de la masse entre le réactif de départ et la phase  $\text{La}_2\text{O}_3$

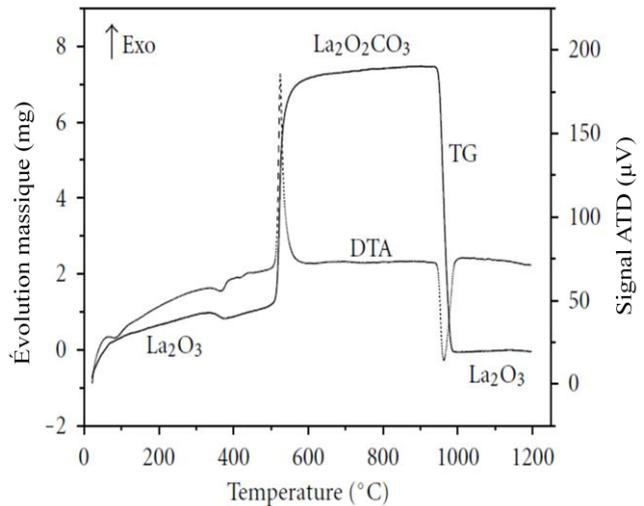
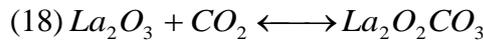


Figure 42 : Courbes ATD/TG de  $\text{La}_2\text{O}_3$  sous  $\text{CO}_2$  lors de la montée en température<sup>[125]</sup>

lors de la décomposition de la phase carbonatée. Au-dessus de  $980^\circ\text{C}$  la phase  $\text{La}_2\text{O}_3$  est stable. Nous pouvons noter qu'il existe une dérive de la masse entre le réactif de départ et la phase  $\text{La}_2\text{O}_3$

obtenue à partir de 1000°C. L'oxyde de lanthane se recarbonate ensuite lors de la redescente en température pour former le dioxycarbonate de lanthane  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  (équation (18)).



Les courbes de TG-DTA enregistrées entre 1200°C et 25°C sont présentées à la Figure 43. Ces résultats sont surprenants. En effet, la phase  $\text{La}_2\text{O}_3$  est obtenue à haute température (>1200°C). Cette phase doit se carbonater en redescente en température, ce qui n'est pas le cas sur la Figure 43. Cette constatation laisse penser à une inversion de l'échelle de température lors de la mise en forme des résultats de Bakiz<sup>[126]</sup>.

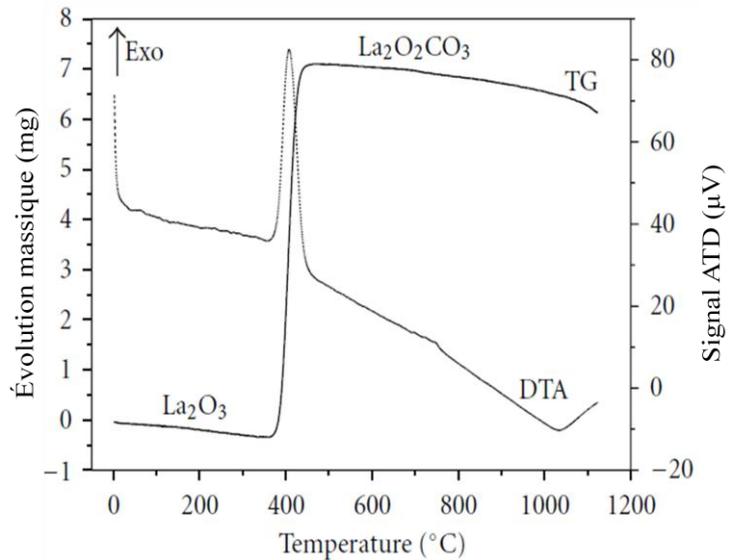


Figure 43 : Courbes ATD/TG de  $\text{La}_2\text{O}_3$  sous  $\text{CO}_2$  lors de la redescente en température<sup>[125]</sup>

En effet, comme indiqué par l'auteur, le pic exothermique associé à la recristallisation du carbonate  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  qui est observé à 790°C diffère fortement de la température de 525°C observée pendant le processus de chauffage.

Suivant cette hypothèse, l'échelle des températures a été inversée et les courbes ATD/TG enregistrées en redescente en température sont présentées à la Figure 44.

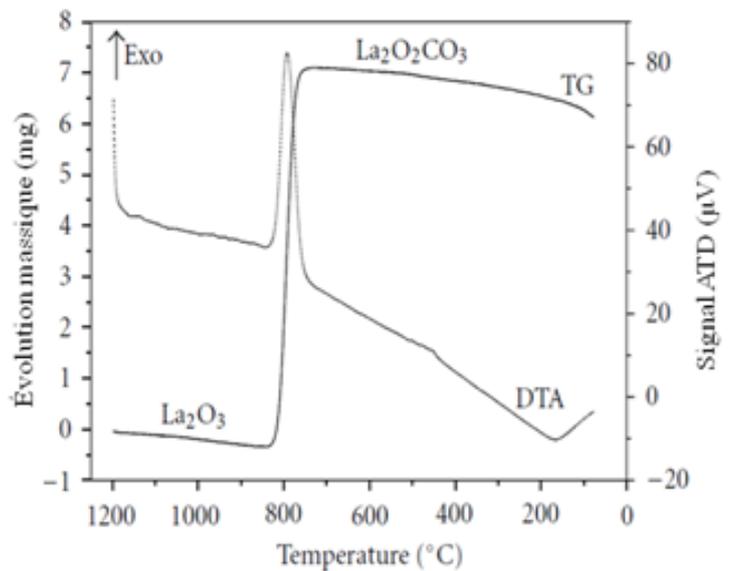


Figure 44 : Courbes ATD/TG de  $\text{La}_2\text{O}_3$  sous  $\text{CO}_2$  lors de la redescente en température<sup>[125]</sup> après inversion de l'échelle

Les analyses par diffraction des rayons X sur la poudre obtenue après redescente en température de  $\text{La}_2\text{O}_3$  calciné à  $520^\circ\text{C}$  sous  $\text{CO}_2$  révèlent que le composé  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  monoclinique est formé. Des traces de variété hexagonale sont aussi observées (Figure 45).

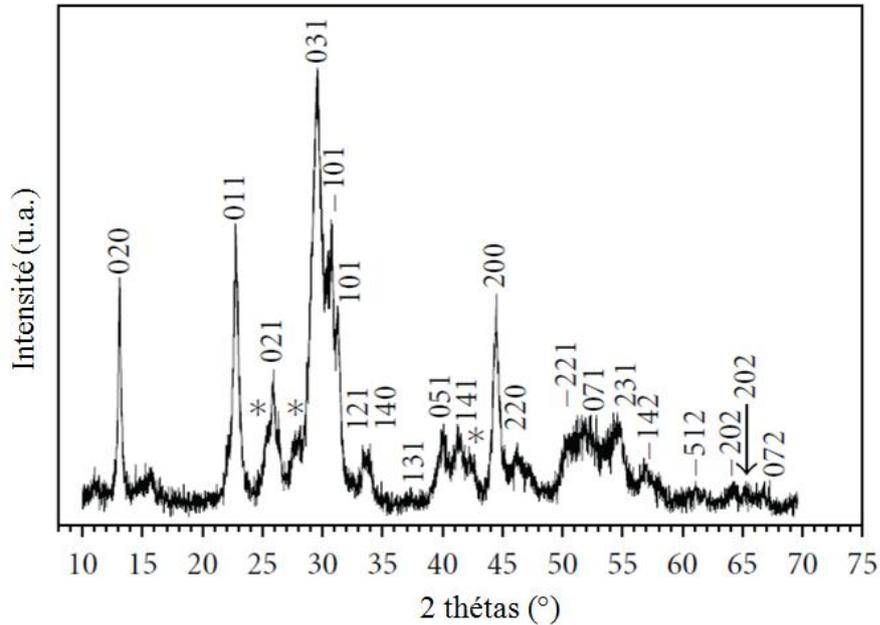


Figure 45 : Diffractogramme des rayons X de  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  monoclinique obtenu par calcination de  $\text{La}_2\text{O}_3$  à  $520^\circ\text{C}$  sous  $\text{CO}_2$ . Les traces de  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  hexagonal sont notées \*<sup>[125]</sup>

Il a aussi été montré que la variété hexagonale de la phase  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  peut être obtenue via  $\text{La}_2\text{O}_3$  à partir de  $525^\circ\text{C}$  sous air. Cette température est abaissée à  $400^\circ\text{C}$  sous un flux de  $\text{CO}_2$ <sup>[116]</sup>. Le pic exothermique de faible intensité observé autour de  $500^\circ\text{C}$  qui n'est pas accompagné d'une perte de masse significative semble donc correspondre à la transformation de  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  en variété hexagonale. Cette variété hexagonale peut aussi être obtenue par une calcination sous  $\text{CO}_2$  de la phase  $\text{La}(\text{OH})_3$  à  $400^\circ\text{C}$  pendant 2h<sup>[127]</sup>.

Ces constatations confirment la possibilité d'élaborer le dioxycarbonate de lanthane par carbonatation de l'oxyde de lanthane sous  $\text{CO}_2$ . Des essais sont donc réalisés dans le but d'obtenir du dioxycarbonate de lanthane hexagonal pur et sont présentés dans la partie suivante.

## II.2.2. Elaboration de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$

Il a été montré au laboratoire<sup>[45]</sup> que la phase carbonatée est déjà présente lors d'une exposition prolongée de  $\text{La}_2\text{O}_3$  à l'air ambiant. Ce processus peut donc probablement être accéléré en chauffant l'oxyde de lanthane sous un flux de  $\text{CO}_2$ .

Cette étude du comportement en température sous  $\text{CO}_2$  de l'oxyde de lanthane a été réalisée par thermogravimétrie (TG) et par analyse thermique différentielle (ATD) (Figure 46). Le réactif étudié est constitué majoritairement, à température ambiante, de la phase  $\text{La}_2\text{O}_3$  et de traces de phase hydratée  $\text{La}(\text{OH})_3$  (Figure 40). Ce mélange de phases de départ rend l'identification des phases formées en température délicate. Ces analyses thermiques permettent cependant de distinguer sept domaines de température notés de (A) à (G) se distinguant par des valeurs de prise ou de perte de masse distinctes.

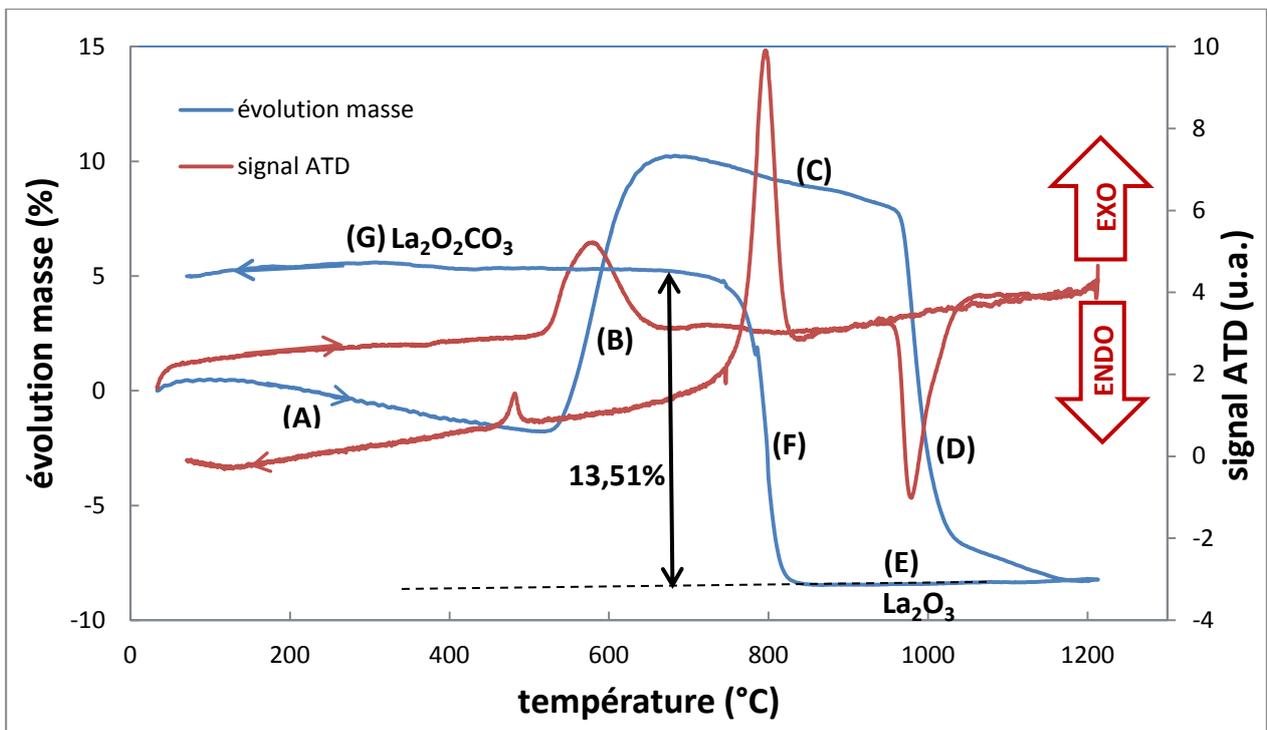
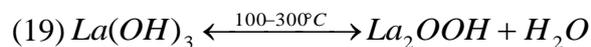
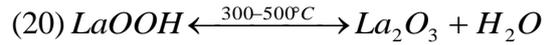


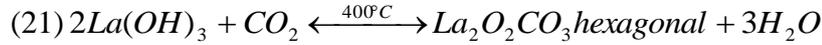
Figure 46 : Courbes ATD/TG sous  $\text{CO}_2$  de  $\text{La}_2\text{O}_3$

La première étape (A) jusqu'à  $500^\circ\text{C}$  consiste en une perte de masse lente ( $\sim 2\%$ ) correspondant probablement à la déshydratation du mélange de phases de départ (équation (19) puis équation (20)).

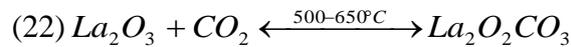




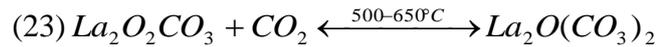
Ces réactions peuvent également être en compétition avec des réactions de carbonatation engendrant à la fois une prise et une perte de masse (équation (21)).



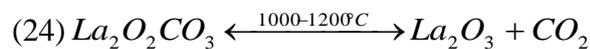
L'oxyde de lanthane semble ensuite rapidement se carbonater (équation (22)) et enregistrer une prise de masse (~12%) entre 500 et 650°C. Cette prise de masse est associée à un large pic exothermique maximal aux environs de 580°C. Ceci est en accord avec la littérature.



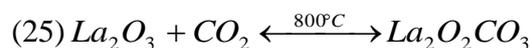
La présence du dioxycarbonate de lanthane ayant déjà été obtenu à 500°C peut engendrer la formation de la phase  $\text{La}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$ <sup>[126]</sup> (équation (23)).



La poudre ainsi obtenu en (C) correspond probablement à un mélange des phases carbonatées  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  et  $\text{La}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$  dont la phase majoritaire est le dioxycarbonate de lanthane  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  comme ceci a déjà été montré par Bakiz<sup>[126]</sup>. La phase carbonatée  $\text{La}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$  supplémentaire va alors en partie se décarbonater de 600 à 1000°C (perte de masse de 3%). L'étape (D) entre 1000 et 1200°C, associée à un pic endothermique fin (~1000°C), où une forte perte de masse (~16%) est enregistrée, pourrait correspondre à la décarbonatation complète de la poudre en  $\text{La}_2\text{O}_3$  (équation(24)). Cette forte perte de masse a aussi été attribuée à la décarbonation de la poudre pour former l'oxyde de lanthane de façon pure.



L'oxyde de lanthane paraît alors stable entre 1200 et 800°C lors de la redescende en température (E). A cette température, une brusque prise de masse de 13,51% associée à un pic exothermique fin (800°C) est enregistrée, comme lors des essais de Bakiz<sup>[126]</sup>. Cette prise de masse est en parfaite corrélation avec la prise de masse théorique égale à 13,52% correspondant à la carbonatation de  $\text{La}_2\text{O}_3$  en  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  (équation (25)).



A partir de 700°C, le dioxycarbonate de lanthane est stable et ne présente aucune variation de masse lors de la redescente en température jusqu'à l'ambiante (G). Cependant, un faible pic exothermique, non associé à une perte de masse, pouvant correspondre à une transformation cristallographique de cette phase, apparaît autour de 470°C. Ce pic semble correspondre au pic exothermique de faible intensité mis en évidence dans la littérature et que nous avons attribué à une possible transformation cristallographique de  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  de la variété monoclinique à la variété hexagonale.

Ces résultats confirment la très forte réactivité de l'oxyde de lanthane avec le gaz  $\text{CO}_2$ .

Une calcination de  $\text{La}_2\text{O}_3$  sous  $\text{CO}_2$  supérieure à 800°C semble donc être suffisante pour obtenir le réactif  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ .

En vue d'une future étape d'industrialisation, la température de calcination doit être optimisée. Des calcinations ont donc été réalisées pour trois températures : 800, 900°C et 1000°C. Les analyses par diffraction des rayons X réalisées sur les poudres calcinées pendant 30 minutes sous  $\text{CO}_2$  pour ces différentes températures mettent en évidence la formation incomplète de  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  (présence de  $\text{La}_2\text{O}_3$  résiduel) pour les températures inférieures à 1000°C (Figure 47).

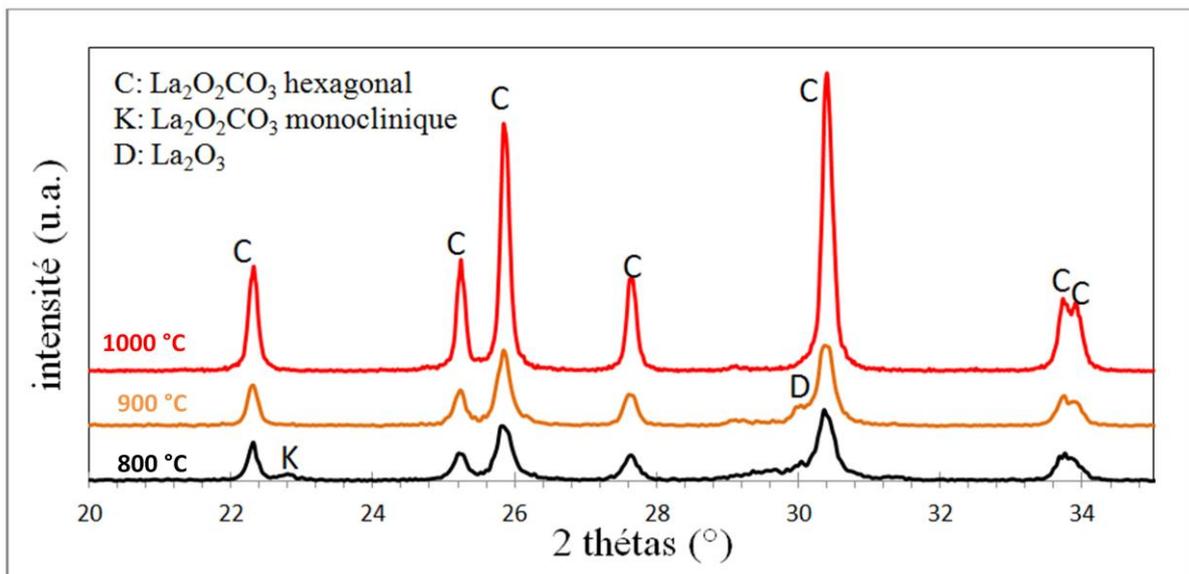


Figure 47 : Diffractogrammes des rayons X de  $\text{La}_2\text{O}_3$  calciné pendant 30 minutes sous  $\text{CO}_2$  à 800, 900 et 1000°C

De plus, à cette température, seule une variété cristallographique de  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  est observée. Les traces de phase monoclinique ont disparu au profit de la variété hexagonale.

Il faut donc décomposer totalement  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  monoclinique à  $1000^\circ\text{C}$  en  $\text{La}_2\text{O}_3$  pour que la phase  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  hexagonal pure puisse être formée lors de la redescente en température. Le cycle à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 30 minutes avec une rampe de montée de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  sera donc utilisé pour obtenir  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  dans la suite de ces travaux.

Afin que le protocole de synthèse puisse être industrialisable, il est important de vérifier que  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  puisse être formé pour une quantité de poudre « importante ». Une masse de 15 g d'oxyde de lanthane a alors été calcinée à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 30 minutes sous  $\text{CO}_2$  dans un four tubulaire horizontal. L'analyse par diffraction des rayons X de ce composé (Figure 48) nous démontre l'obtention du réactif  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  pur.

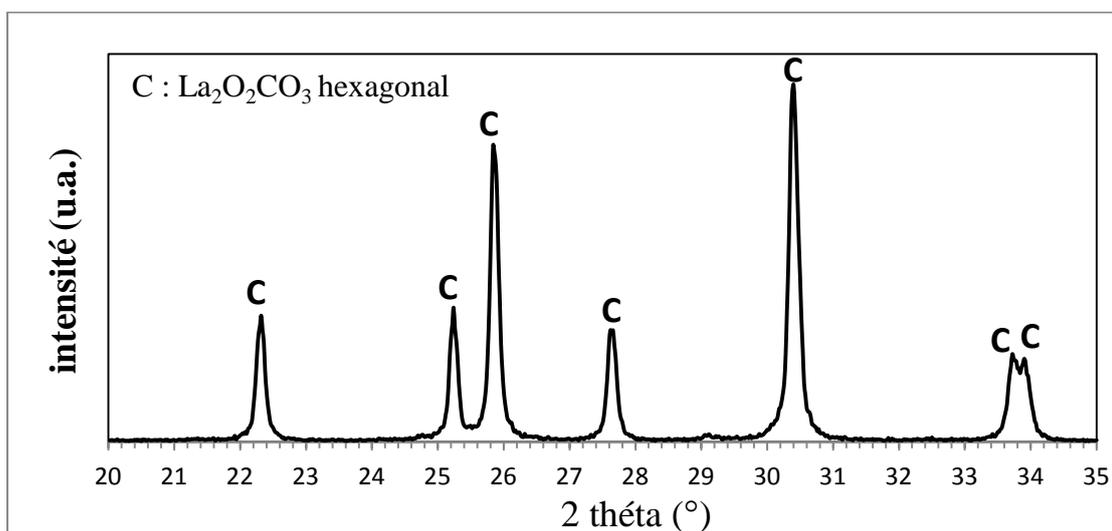


Figure 48 : Diffractogrammes des rayons X de 15 g de  $\text{La}_2\text{O}_3$  calciné  $1000^\circ\text{C}$  / 30 minutes sous  $\text{CO}_2$

### Caractérisation du précurseur obtenu

Une analyse granulométrique révèle une distribution étroite et un diamètre moyen de  $4,2\ \mu\text{m}$  (Figure 49). Des clichés par microscopie à balayage (MEB) sont réalisés afin d'observer la morphologie de la poudre de  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  ainsi obtenue. Cette poudre présente une taille de grains homogène répartie entre 1 et  $10\ \mu\text{m}$ , ce qui confirme les résultats obtenus par granulométrie. Sa surface spécifique déterminée par BET est d'environ  $2,4\ \text{m}^2/\text{g}$ .

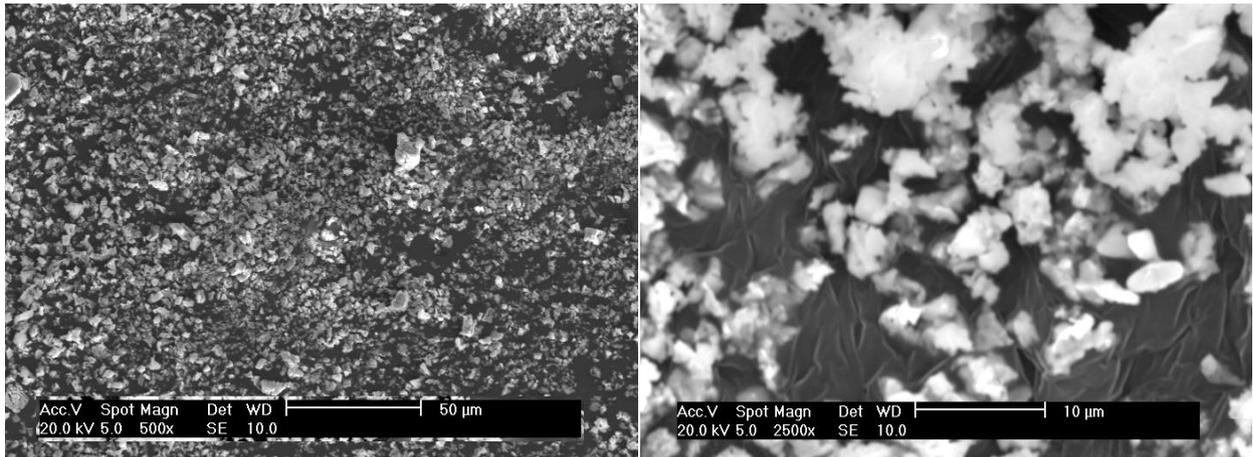


Figure 49 : Micrographie MEB de  $\text{La}_2\text{O}_3$  calcinée à  $1000^\circ\text{C}$  / 30 minutes sous  $\text{CO}_2$

Afin de vérifier la stabilité du dioxycarbonate de lanthane lors de son exposition à l'air, des analyses thermiques différentielles et thermogravimétriques ont été réalisés à un mois d'intervalle (Figure 51 et Figure 50). Après un mois d'exposition à l'air, la perte de masse due à la décarbonatation de  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  en  $\text{La}_2\text{O}_3$  (entre  $700^\circ\text{C}$  et  $900^\circ\text{C}$ ) est identique et égale à 12%. Le signal ATD présente aussi la même allure avec un pic endothermique important associé à cette décarbonatation. Le réactif obtenu par calcination de  $\text{La}_2\text{O}_3$  sous  $\text{CO}_2$  est donc stable lors de son exposition à l'air et peut donc être stocké sans contrainte majeure. Il sera donc utilisé tout au long de ces travaux.

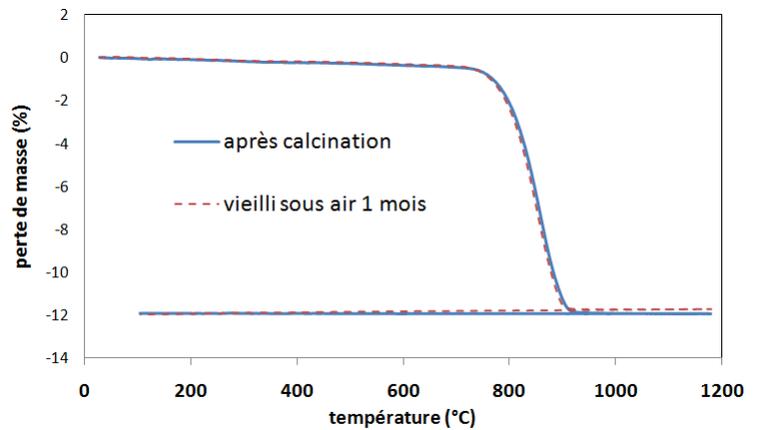


Figure 51 : Courbes ATG de  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  après calcination

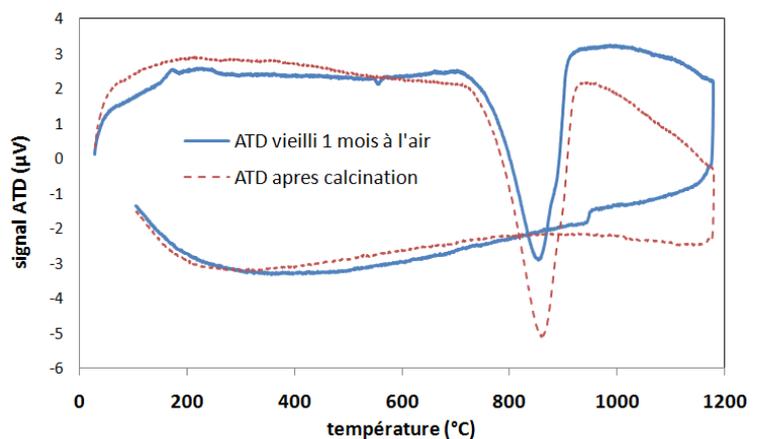


Figure 50 : Courbes ATD de  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  après calcination

La stabilité de  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  dans l'éthanol est également vérifiée. En effet, l'étape de broyage dans un solvant étant indispensable au procédé d'élaboration par voie solide de

l'apatite, il est nécessaire de vérifier qu'aucune phase intermédiaire et/ou secondaire pouvant modifier la réactivité du mélange, ne se forme au cours de cette étape. Pour ce faire, les réactifs  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  et la silice amorphe sont attrités sous éthanol durant 2,5 heures à 450 tpm.

La détermination des phases présentes est réalisée par diffraction des rayons X (Figure 52). Aucune trace d'impureté n'est observée après attrition sous éthanol. Le mélange calciné après attrition est donc bien composé des phases  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  et  $\text{SiO}_2$ .

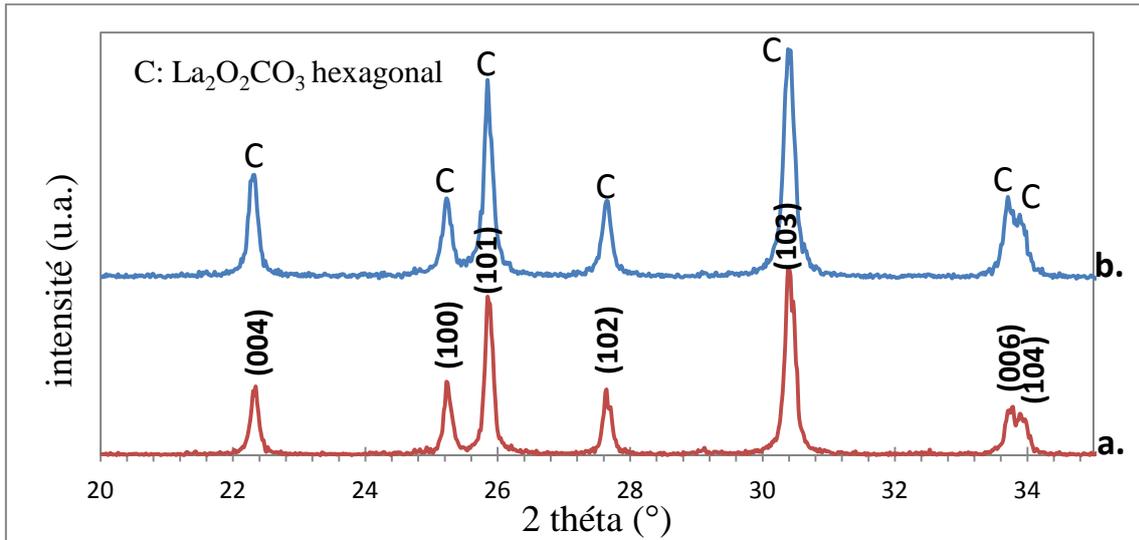
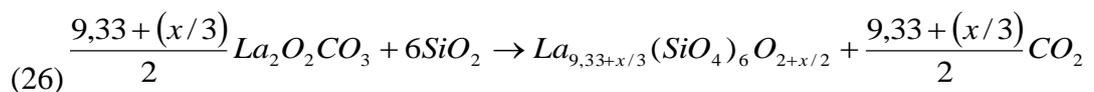


Figure 52 : Diffractogrammes des rayons X de a)  $\text{La}_2\text{O}_3$  calciné à  $1000^\circ\text{C}/30\text{min}$  sous  $\text{CO}_2$  et b)  $\text{La}_2\text{O}_3$  calciné à  $1000^\circ\text{C}/30\text{min}$  sous  $\text{CO}_2$  mélangé à la silice amorphe puis attrités pendant 2,5 h sous éthanol

Le dioxycarbonate de lanthane  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  pur a été élaboré par calcination à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 30 minutes sous  $\text{CO}_2$  de l'oxyde de lanthane. De plus, ce réactif, possédant une granulométrie fine, est stable lors de son stockage à l'air ainsi qu'après attrition dans de l'éthanol. Il pourra donc être pesé directement lors de la préparation des mélanges avec la silice.

### II.3. Synthèse de l'apatite à partir de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$

La masse des réactifs  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  et  $\text{SiO}_2$  est définie en fonction de la composition d'oxyapatite souhaitée sur la base de la formule chimique hypothétique (équation (26)).



Cinquante grammes de mélange sont préparés à chaque synthèse. Chacune des étapes est décrite ci-après.

### II.3.1. Préparation des mélanges / Protocole

Le protocole de synthèse est présenté à la Figure 53. La première étape de ce procédé consiste à peser directement les réactifs qui, contrairement à ceux utilisés lors des travaux réalisés précédemment au laboratoire<sup>[45,28]</sup>, sont stables sous atmosphère ambiante. Leur pesée ne nécessite donc pas de traitement thermique préalable.

Afin d'optimiser la formation d'apatite, il est indispensable de passer par une étape de broyage des deux réactifs pour homogénéiser le mélange et obtenir des particules fines et plus réactives.

La poudre est ensuite séchée à l'aide d'un évaporateur rotatif puis placée dans une étuve à 100°C. L'oxyapatite est alors synthétisée dans un four sous air pendant 4h avec une montée en température de 10°C/min jusqu'à la température de synthèse. Des essais seront réalisés à différentes températures comprises entre 1000 et 1500°C.

Trois compositions d'oxyapatites de stœchiométries différentes sont préparées via ce procédé. Les formulations visées sont :

- $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , qui est stœchiométrique en oxygène.
- $\text{La}_{9,56}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,33}$  qui est sur-stœchiométrique en oxygène.
- $\text{La}_{9,67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,51}$  qui est la composition la plus sur-stœchiométrique en oxygène.

### II.3.2. Etude en température de la synthèse

Les poudres d'oxyapatite sont synthétisées à différentes températures comprises entre 1000 et 1500°C pendant 4h. Ces essais sont réalisés dans le but de déterminer une température

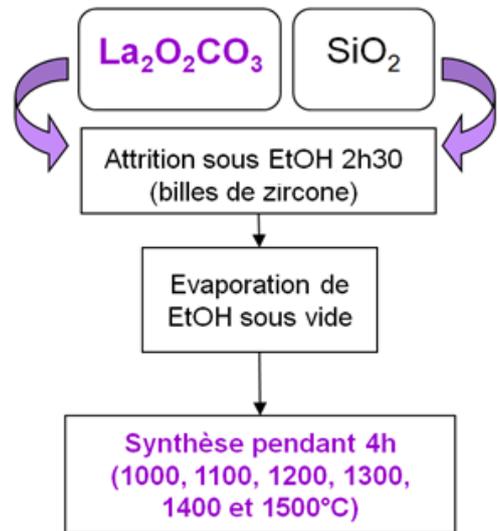


Figure 53 : Protocole de synthèse de l'oxyapatite avec le réactif  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$

optimale de synthèse correspondant à la température minimale à laquelle la réaction de formation de l'oxyapatite est totale (les réactifs disparaissent).

La détermination des phases présentes est réalisée par diffraction des rayons X (Figure 54).

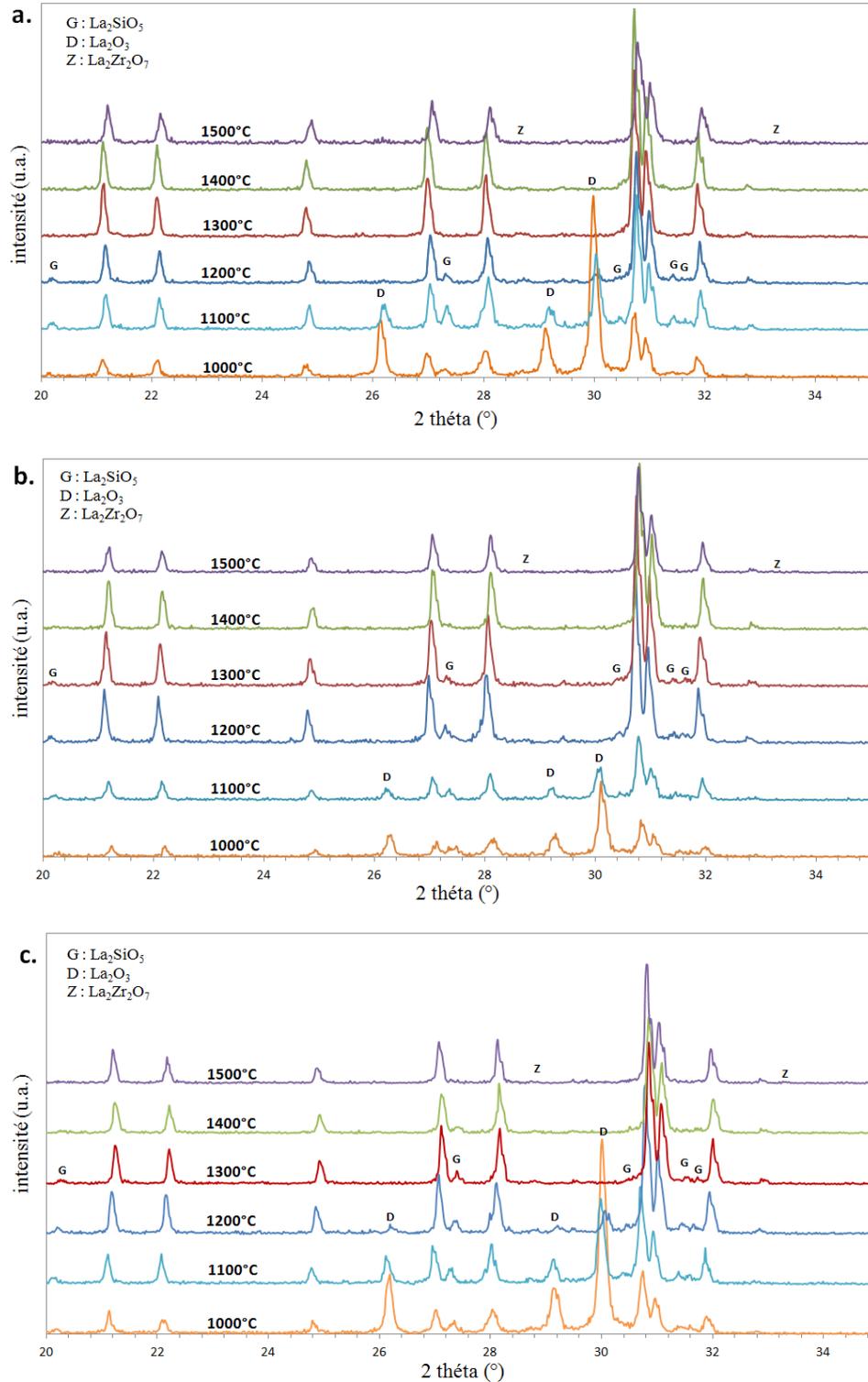


Figure 54 : Diffractogrammes des rayons X des poudres de compositions a)  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  b)  $\text{La}_{9,56}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,33}$  et c)  $\text{La}_{9,67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,51}$  synthétisées à différentes températures (seules les indexations des phases secondaires sont représentées)

Lorsque la synthèse est réalisée à 1000°C, l'oxyde de lanthane reste la phase majoritaire. Pour les températures de synthèse supérieures, la phase majoritaire détectée sur ces diffractogrammes, est l'oxyapatite silicatée au lanthane. Néanmoins, des traces de réactif, sous la forme de  $\text{La}_2\text{O}_3$  sont encore présentes sur les poudres calcinées jusqu'à 1200°C. Des traces de phase secondaire silicatée de formulation  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  sont aussi présentes et visibles jusqu'à 1200°C pour la composition stœchiométrique en oxygène ( $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ) et jusqu'à 1400°C pour les deux compositions sur-stœchiométriques en oxygène ( $\text{La}_{9,56}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,33}$  et  $\text{La}_{9,67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,51}$ ). De plus, des traces de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , dues à une pollution par les billes de zircone au cours de l'étape d'attrition, sont détectées pour les trois compositions et ce quelle que soit la température de synthèse. Il faut noter qu'aucune trace de phase secondaire  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , rencontrée généralement dans la littérature, n'est mise en évidence.

L'utilisation du dioxycarbonate de lanthane  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  permet, par conséquent, de s'affranchir de la formation de la phase secondaire  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  stable en température lors de la synthèse d'apatite. La présence de la phase secondaire  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  est, quant à elle, moins gênante car elle est moins stable en température et est sensée disparaître lors du cycle de frittage comme cela a déjà été montré dans la littérature <sup>[28,45]</sup>. Ce point reste cependant à vérifier dans la suite de ces travaux.

L'analyse des diffractogrammes des rayons X indique que pour avoir de l'oxyapatite la plus pure possible ou avec le moins de phase secondaire néfaste à la conductivité avec ce procédé, et ce quelle que soit la composition, il est nécessaire de synthétiser les poudres à 1500°C pendant 4h.

L'évolution de la morphologie des poudres avec la température de synthèse est ensuite observée par microscopie électronique à balayage. Ces images sont obtenues sur la poudre de composition supposée  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  synthétisée à différentes températures (Figure 55 et Figure 56).

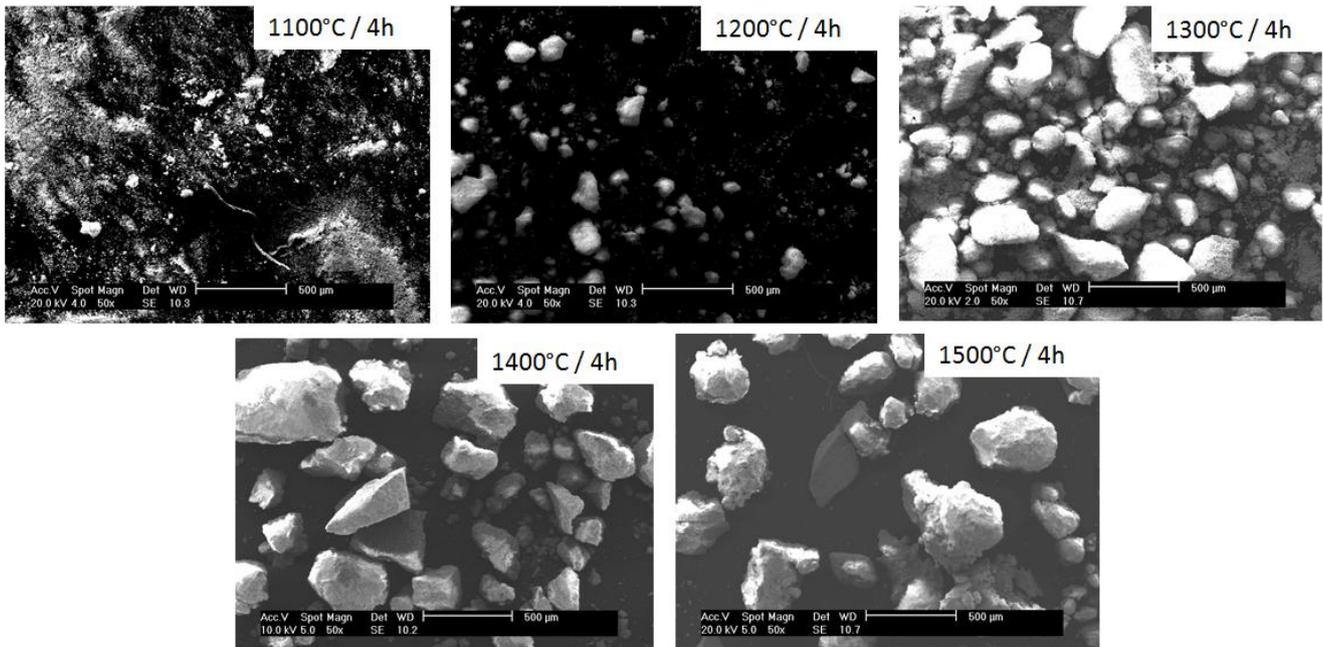


Figure 55 : Micrographies MEB de l'apatite  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  synthétisée à différentes températures (faible grossissement)

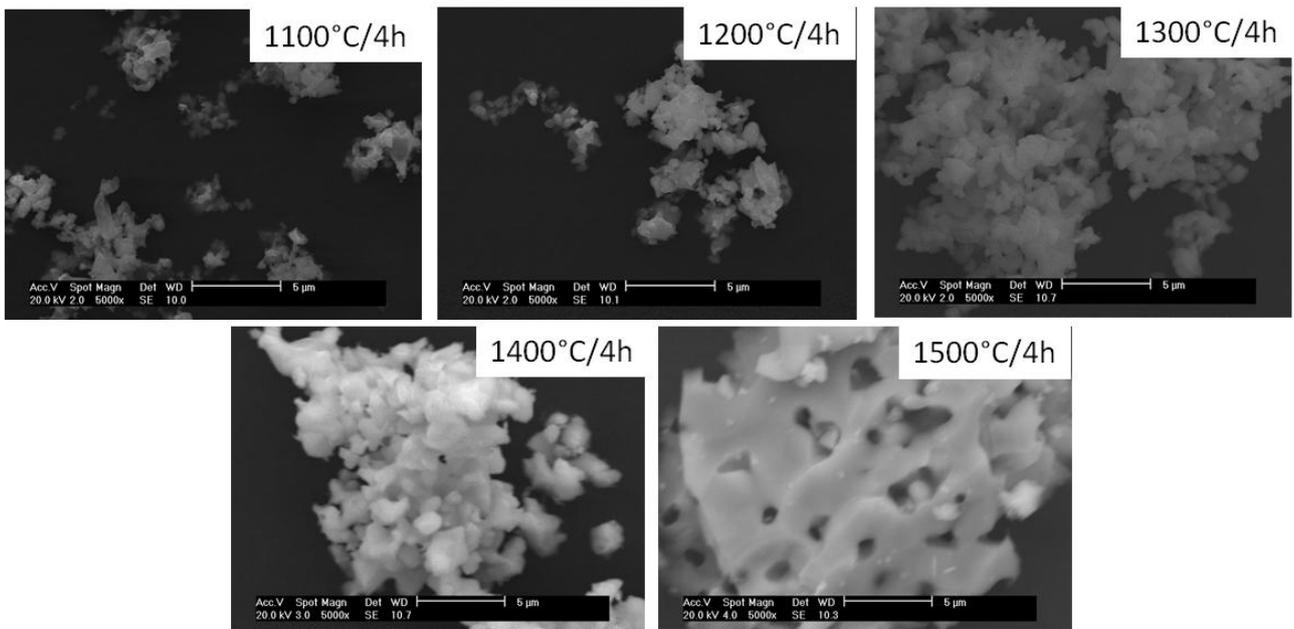


Figure 56 : Micrographies MEB de l'apatite  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  synthétisée à différentes températures (fort grossissement)

Les poudres synthétisées à 1100°C et 1200°C présentent une taille de grain proche du micromètre (Figure 56). Lorsque la température atteint 1300°C, les grains commencent à fortement grossir et à fripper entre eux pour former de gros agglomérats dont la taille peut atteindre 200 µm (Figure 55). La taille des agglomérats augmente lorsque la température de synthèse augmente jusqu'à atteindre une taille d'environ 500 µm pour une température de

synthèse de 1500°C. Ces agglomérats seront néfastes pour l'étape suivante de densification (Chapitre III).

Des mesures de granulométrie sont menées pour préciser ces résultats. Les valeurs mesurées sur le mélange attrité de composition  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  et après synthèse à différentes températures sont regroupées dans le Tableau 8. Il faut noter que les autres compositions synthétisées suivent la même évolution en température.

température de synthèse (°C)	mélange brut	1000	1100	1200	1300	1400	1500
$\phi_{\text{moyen}}$ ( $\mu\text{m}$ )	0,61	1,86	6,54	13,55	53,24	93,12	144,92

**Tableau 8 : Granulométrie de la poudre  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  synthétisée à différentes températures**

Les valeurs de granulométrie mesurées sur la poudre  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  augmentent après synthèse. Cette augmentation est d'autant plus importante que la température de synthèse augmente. La formation de gros agglomérats à partir de 1300°C engendre une augmentation très importante de ces valeurs pour atteindre une taille de l'ordre de 150  $\mu\text{m}$ .

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

- La première est de synthétiser les poudres 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 granulométrie très importante. Elles seront peu réactives en vue du frittage. Des affinements de structure sur ces poudres seront réalisés et présentés au chapitre IV. La stœchiométrie « réelle » des mélanges synthétisés sera calculée dans la partie suivante à l'aide de ces affinements.
- La deuxième est de synthétiser la poudre entre 1100 et 1200°C pendant 4h. Les poudres ne sont pas pures après ces traitements thermiques mais ne présentent pas d'agglomérats importants. Ces températures de synthèse permettent cependant d'avoir un compromis satisfaisant entre pureté et réactivité suffisantes des poudres en vue du frittage sans rajouter d'étape de broyage supplémentaire. Des essais de densification des poudres obtenues à différentes températures de synthèse, seront donc réalisés afin de confirmer cette hypothèse au chapitre III.

### II.3.3. Calculs de la stœchiométrie des poudres

Les poudres synthétisées à 1500°C pendant 4 heures n'étant pas totalement pures (présence de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ), leur stœchiométrie ne correspond pas exactement à celle désirée. Il est donc nécessaire de déterminer la stœchiométrie « réelle » des oxyapatites synthétisées afin de pouvoir associer les valeurs de conductivité présentées au chapitre suivant à des compositions les plus justes possibles. Un affinement de structure sur les différents échantillons a donc été réalisé (présenté au chapitre IV). Cet affinement de structure va permettre d'une part de déterminer la formulation exacte des apatites synthétisées et d'autre part de vérifier l'existence d'apatites sur-stœchiométriques en oxygène, chose que la littérature réfute parfois <sup>[71]</sup>.

Des affinements structuraux ont donc été réalisés par la méthode de Rietveld dans le groupe d'espace  $\text{P6}_3/\text{m}^{[128]}$  pour les trois échantillons de compositions différentes. Le détail des résultats est présenté au Chapitre IV. Ce type d'affinement permet, entre autre, de déterminer le taux d'occupation en lanthane notés g. Les valeurs de taux d'occupation du lanthane situé en site 1 de multiplicité 4 obtenus sur les trois poudres analysées sont répertoriées au Tableau 9.

Composition visée	$\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	$\text{La}_{9,56}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,345}$	$\text{La}_{9,67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,51}$
g (La en site 4f)	0,282	0,291	0,295

**Tableau 9 : Taux d'occupation en lanthane des trois compositions visées**

Ces taux d'occupation en lanthane permettent alors de déterminer la composition des phases synthétisées (calcul présenté au chapitre IV.2.2. Evolution des paramètres structuraux avec la composition de l'apatite). En effet, pour la phase de référence stœchiométrique en oxygène, la composition réellement obtenue est  $\text{La}_{9,38}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,07}$  ce qui est proche de la composition attendue. Pour les échantillons sur-stœchiométriques en oxygène, les compositions obtenues sont respectivement  $\text{La}_{9,49}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,24}$  et  $\text{La}_{9,54}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,31}$ , ce qui suggère clairement que des phases sur-stœchiométriques en oxygène ont bien pu être synthétisées. Cependant, la sur-stœchiométrie en oxygène reste toutefois inférieure à celle désirée (2,31 contre 2,51 pour la composition la plus excédentaire en oxygène). L'écart à la

stœchiométrie souhaitée de plus en plus important avec l'ajout d'oxygène dans la structure suggère une augmentation de la quantité de phase secondaire présente dans les poudres synthétisées à 1500°C. Des mesures par diffraction des rayons X plus fines réalisées au chapitre IV permettront de confirmer cette hypothèse.

## II.4. Conclusion

La voie de synthèse via de l'oxyde de lanthane  $\text{La}_2\text{O}_3$  comme réactif est classiquement utilisée dans la littérature. Cette méthode de synthèse est difficile à mettre en œuvre car l'oxyde de lanthane est un composé très hygroscopique. Sa pesée est donc obligatoirement précédée d'une analyse thermique ou d'une calcination à 1000°C. De plus, un préchauffage du four avant la synthèse, à une température de 450°C est nécessaire pour limiter la formation de la phase secondaire silicatée  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .

Ce procédé de synthèse a pu être optimisé par l'utilisation du dioxycarbonate de lanthane comme réactif de départ. Celui-ci a été élaboré par carbonatation de l'oxyde de lanthane à 1000°C pendant 30 minutes sous flux de  $\text{CO}_2$ . Cette voie de synthèse permet non seulement de réaliser des pesées plus précises des réactifs ( $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  n'étant pas réactif avec son environnement) mais également d'obtenir majoritairement de l'oxyapatite dès 1100°C et d'éviter la formation de  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  sans préchauffage du four. Ce protocole a permis d'élaborer des lots de 50 g de poudres.

Cependant, alors que les compositions visées étaient  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ,  $\text{La}_{9,56}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,33}$  et  $\text{La}_{9,67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,51}$ , la présence de phases secondaires a engendré un déficit en oxygène des apatites sur-stœchiométriques synthétisées. En effet, les compositions obtenues, pour une température de synthèse de 1500°C, sont respectivement  $\text{La}_{9,38}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,07}$ ,  $\text{La}_{9,49}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,24}$  et  $\text{La}_{9,54}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,31}$ . Les poudres présentent une très faible quantité de phases secondaires pour une température de synthèse de 1500°C. D'une manière générale, ces études ont permis de confirmer que la synthèse par voie solide est efficace pour obtenir rapidement des échantillons d'apatite relativement purs.

La densification de ces poudres, par le biais de différents procédés, ainsi que leurs propriétés électriques seront étudiées au chapitre suivant. Cette étude permettra de connaître l'influence de la stœchiométrie des poudres mais aussi de la méthode de densification sur les valeurs de conductivité ionique des massifs obtenus à partir des poudres synthétisées.

***CHAPITRE III.  
ELABORATION DES  
MASSIFS EN VUE DE  
LEUR CARACTERISATION  
ELECTRIQUE***



## **CHAPITRE III. ELABORATION DE MATERIAUX MASSIFS EN VUE DE LEUR CARACTERISATION ELECTRIQUE**

Les études réalisées dans le chapitre II ont montré que la synthèse par voie solide via le réactif  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  est envisageable afin d'obtenir une quantité importante de poudres d'oxyapatites. Ce procédé a permis de synthétiser les poudres de compositions  $\text{La}_{9,38}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,07}$ ,  $\text{La}_{9,49}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,24}$  et  $\text{La}_{9,54}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,31}$

Ce chapitre concerne, dans un premier temps, la densification des poudres synthétisées. La mise en forme des trois poudres de stœchiométries différentes est étudiée au moyen de deux techniques : le pressage uniaxial et le pressage isostatique. L'influence du procédé de mise en forme sur les valeurs des taux de densification ainsi que sur la microstructure des massifs est étudiée. Les poudres les plus pures ont été obtenues pour une température de synthèse de  $1500^\circ\text{C}$ , cependant, à cette température, la présence de gros agglomérats peut nuire à la densification. Par conséquent, toutes les poudres issues des différents traitements thermiques sont étudiées afin de déterminer le meilleur compromis entre pureté et réactivité des oxyapatites en vue du frittage.

Dans un second temps, les massifs obtenus ont été caractérisés électriquement par la méthode de spectroscopie d'impédance complexe. L'influence de la composition des oxyapatites mais aussi de leur microstructure sur les propriétés électriques sera déduite de ces résultats.

### **III.1. Etude de la densification des massifs**

#### **III.1.1. Techniques expérimentales**

Les différentes techniques employées pour la caractérisation des matériaux massifs sont similaires à celles utilisées pour la caractérisation physico-chimique des poudres et qui sont présentées dans le chapitre précédent.

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

#### *III.1.1.1. Mise en forme des échantillons*

##### ➤ Pressage uniaxial

La poudre est déposée dans une matrice de diamètre 10 mm et la quantité de poudre est ajustée pour obtenir des pastilles d'une épaisseur de l'ordre de 3 mm avant l'étape de frittage. Un vide primaire est effectué à l'aide d'une trompe à eau pour faciliter l'arrangement des grains dans la matrice lors de la montée en pression ( $P = 100$  MPa).

##### ➤ Pressage isostatique

Le pressage isostatique permet d'obtenir des massifs sous forme de barreaux cylindriques. La quantité de poudre désirée est insérée dans une enveloppe en latex dans laquelle l'air est chassé à l'aide d'une pompe primaire, avant d'assurer son étanchéité à l'aide d'un étau. L'enveloppe de diamètre 10 mm est ensuite immergée dans un bac isostatique contenant de l'huile puis le cycle de pressage à 1200 bars est appliqué pendant 5 minutes afin de compacter la poudre (rampe de montée = 5 bars/s). Cette technique permet de mettre en forme une pièce dont le diamètre dépend de l'enveloppe utilisée.

#### *III.1.1.2. Frittage*

Lors des cycles de frittage, les pièces sont déposées sur une feuille de platine afin de s'affranchir de toute réaction pouvant avoir lieu entre le creuset en alumine et l'oxyde de lanthane. Dans cette étude, la température de frittage sera fixée à 1550°C pendant 4h avec une rampe de montée en température de 10°C/min, paramètres précédemment fixés au laboratoire<sup>[111]</sup>.

Les barreaux cylindriques frittés après mise en forme par pressage isostatique, sont ensuite tronçonnés pour obtenir des pastilles d'épaisseurs souhaitées (~3 et 5 mm, du même ordre de grandeur que pour les pastilles obtenues par pressage uniaxial).

### III.1.1.3. Caractérisation des pastilles

#### ➤ Taux de densification

Le taux de densification des pastilles frittées est calculé par trois méthodes.

Les deux premières méthodes, présentées en annexe 1, consistent à déterminer, dans un premier temps, la masse volumique des échantillons par mesure géométrique et par la méthode dite de la « poussée d'Archimède ». Le rapport entre la masse volumique calculée ( $\rho_{\text{géo}}$  ou  $\rho_{\text{Archi}}$ ) et la masse volumique affinée des cristaux d'apatite de compositions  $\text{La}_{9,38}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,07}$  ( $\rho = 5,325 \text{ g/cm}^3$ ),  $\text{La}_{9,49}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,24}$  ( $\rho = 5,372 \text{ g/cm}^3$ ) et  $\text{La}_{9,54}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,31}$  ( $\rho = 5,391 \text{ g/cm}^3$ ) (chapitre IV.2.2. Evolution des paramètres structuraux avec la composition de l'apatite), permet de déterminer le taux de densification des pastilles.

La troisième technique par analyse d'image permet également de déterminer directement le taux de densification des massifs. L'analyse d'image des microstructures des matériaux massifs est effectuée sur les clichés obtenus par microscopie électronique à balayage à l'aide du logiciel Scion Imaging<sup>[129]</sup>. Ce logiciel permet, suite à un traitement de l'image, de calculer le pourcentage de porosité contenue dans l'échantillon et d'en déduire le taux de densification de la pastille ( $d_{\text{image}} = 100\% - \% \text{porosité}$ ). Cependant, cette mesure est réalisée en surface des pastilles et non sur leur volume. Par conséquent, la répartition de la porosité doit être considérée comme homogène sur l'épaisseur des pastilles et les pores sont supposés à peu près sphériques.

#### ➤ Observation de la microstructure

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

Pour ce faire, la surface des pastilles frittées est polie sur du papier SiC (parachevé à la pâte diamantée,  $\Phi = 1 \mu\text{m}$ ). Un gravage thermique sous air permet de révéler les joints de

grains. Les échantillons polis sont portés pendant 30 mn à une température inférieure de 50°C à la température de frittage et ce, en utilisant une rampe de montée en température identique à celle des cycles de frittage.

➤ Mesure de la taille des grains

La taille moyenne des grains des massifs est déterminée par traitement d'image par la méthode dite « d'interception » appliquée aux clichés obtenus par microscopie électronique à balayage. La méthode d'interception est basée sur la mesure du nombre d'intersections des joints de grains avec des lignes de longueur connue. Dans nos travaux, la taille des grains est obtenue par une moyenne sur cinq lignes.

### III.1.2. Densification des échantillons

L'oxyapatite peut être mise en forme par plusieurs méthodes. Parmi elles, le pressage uniaxial est la plus simple à mettre en œuvre mais provoque le plus souvent une délamination des pastilles après frittage. C'est pour cela que le procédé de mise en forme par pressage isostatique est aussi envisagé. L'objectif est d'étudier la faisabilité de ces méthodes pour mettre en forme l'oxyapatite, caractériser électriquement les massifs obtenus et vérifier l'influence des procédés de mise en forme ainsi que celle de la sur-stœchiométrie en oxygène sur leur conductivité ionique.

Le frittage requiert une poudre réactive. Il faut donc que sa granulométrie ne soit pas trop importante et que la poudre présente une surface spécifique élevée. Il s'agira donc dans cette partie de trouver un compromis entre pureté et réactivité de la poudre en vue d'obtenir les meilleurs taux de densification possibles afin d'améliorer les propriétés électriques des échantillons.

#### III.1.2.1. Pressage uniaxial

La technique de mise en forme la plus simple à mettre en œuvre en vue de l'élaboration rapide de massifs consiste à réaliser des pastilles par pressage uniaxial.

L'évolution des taux de densification par mesure de la densité géométrique en fonction de la température de synthèse pour les trois compositions d'apatite est représentée à la Figure 57. Une nette augmentation du taux de densification est observée jusqu'à la température de synthèse de 1200°C pour laquelle la densification des massifs est maximale. Les valeurs sont comprises entre 92 et 96% de la densité théorique.

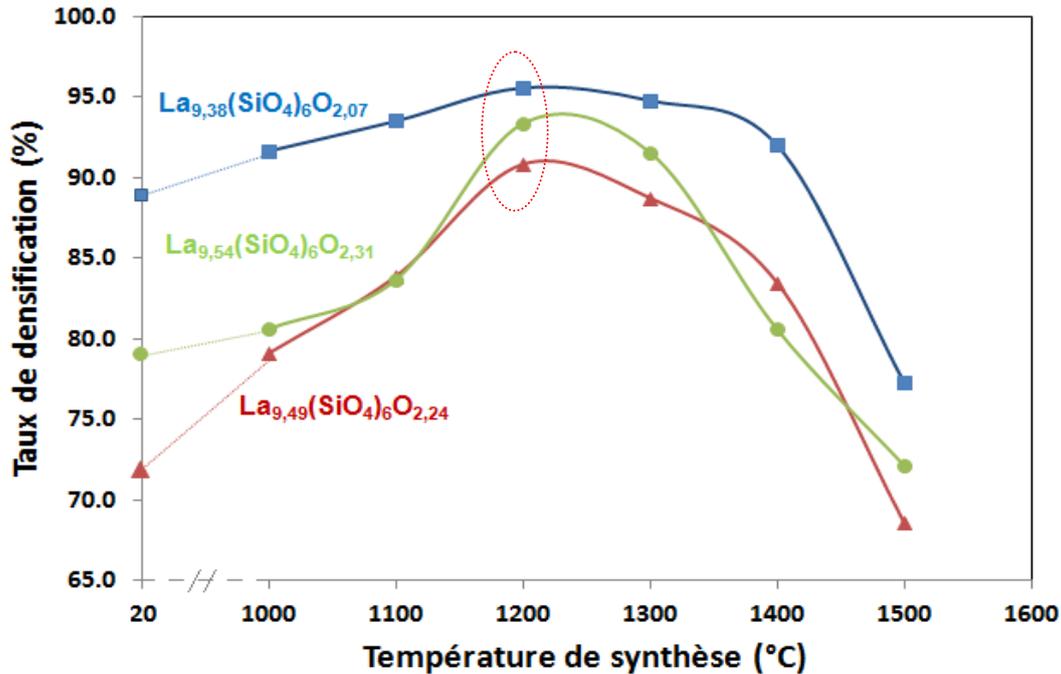


Figure 57 : Evolution des taux de densification avec la température de synthèse des pastilles frittées à 1550°C pendant 4h

Dès que la température de synthèse dépasse 1300°C, les taux de densification diminuent fortement. Cette forte chute peut être attribuée à un phénomène de préfrittage des poudres au cours de la synthèse pour des températures supérieures à 1300°C. Ceci a déjà été observé au chapitre précédent (II.3.2. Etude en température de la synthèse) avec l'augmentation de la taille des agglomérats lorsque la température de synthèse augmente. Ce phénomène de pré-frittage peut être observé sur le cliché MEB de la poudre de composition  $\text{La}_{9,49}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,24}$  synthétisé à 1500°C (Figure 58).

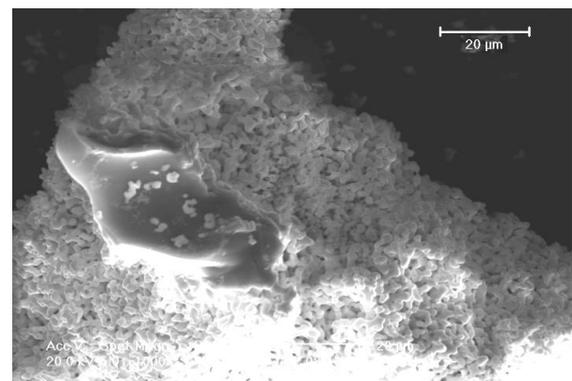


Figure 58 : Micrographie MEB de la poudre de composition  $\text{La}_{9,49}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,24}$  synthétisée à 1500°C

La température de synthèse optimale afin d'obtenir les échantillons les plus denses est de 1200°C (pendant 4h). Bien que cette poudre ne soit pas pure avant frittage (présence de la phase secondaire  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  et de réactif  $\text{La}_2\text{O}_3$  : Figure 54), les diffractogrammes RX (Figure 59) enregistrés à la surface des pastilles frittées indiquent que les massifs ne présentent plus de trace de réactif et de phase secondaire  $\text{La}_2\text{SiO}_5$ . Le réactif termine sa réaction et la phase  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  semble disparaître lors du frittage à 1550°C / 4h pour former l'oxyapatite désirée. Les traces de phase  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , due à la pollution par les billes de zircone lors de l'étape d'attrition, sont encore détectées.

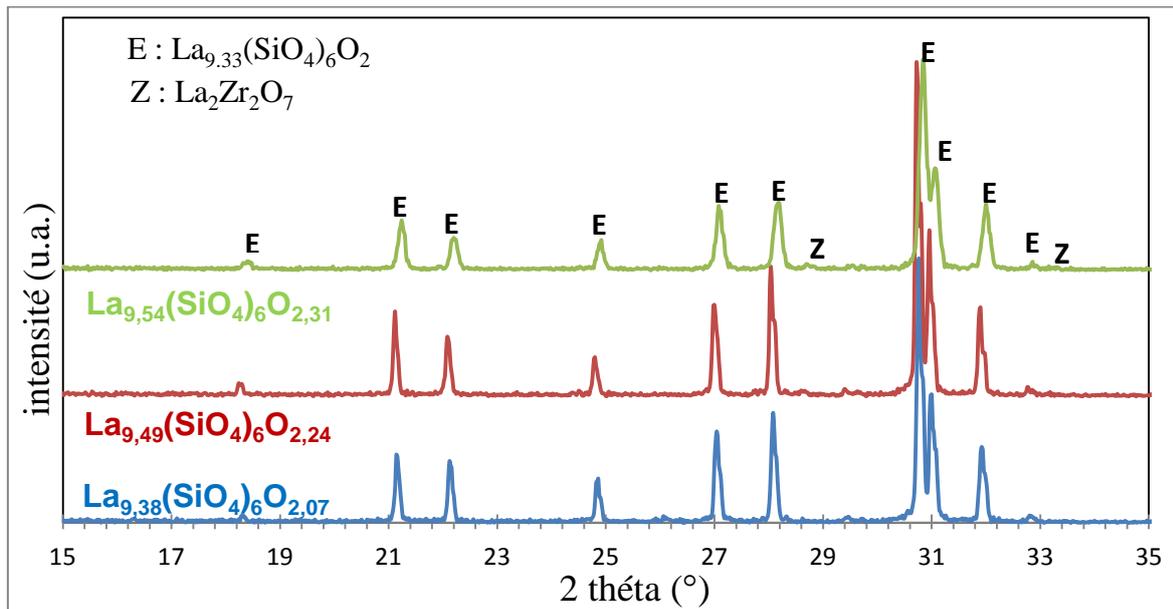


Figure 59 : Diffractogrammes des rayons X des massifs frittés à 1550°C pour les poudres des trois compositions synthétisées à 1200°C / 4h

De ce fait, pour obtenir des matériaux les plus purs et les plus denses possibles il est « impératif » d'utiliser des poudres préalablement calcinées à 1200°C. Cependant, malgré des taux de densification élevés, les pastilles présentent une délamination transversale (Figure 60) pouvant nuire à la conductivité ionique de ces massifs.

L'évolution de la taille des grains après frittage est observée par microscopie électronique à balayage pour les pastilles les plus denses et ce pour chaque composition (Figure 61).

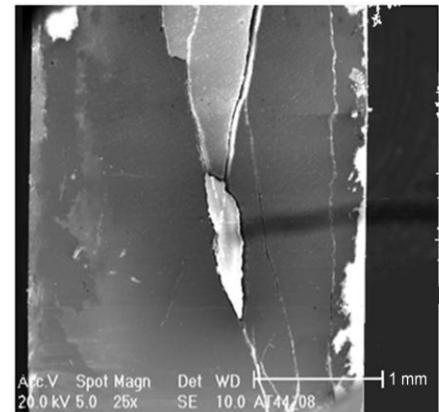


Figure 60 : Micrographie MEB de la tranche d'une pastille obtenue par pressage uniaxial

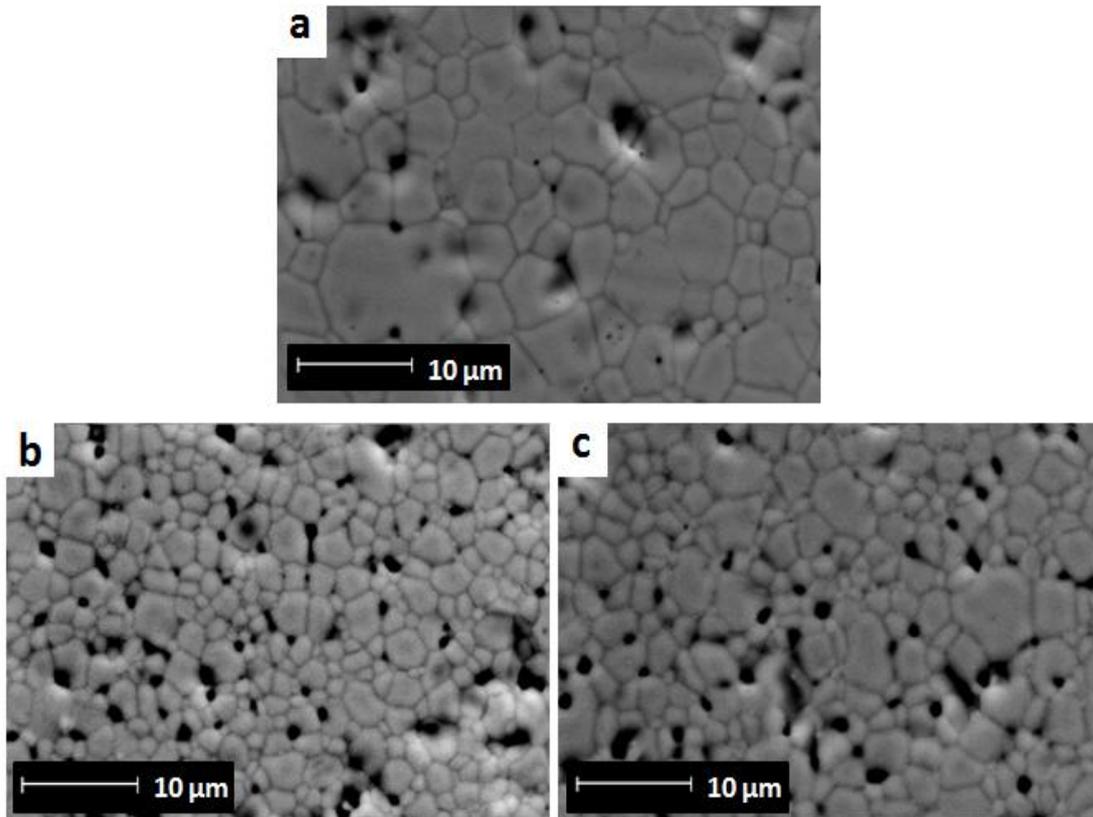


Figure 61 : Micrographies MEB des massifs de compositions a)  $\text{La}_{9,38}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,07}$ , b)  $\text{La}_{9,49}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,24}$  et c)  $\text{La}_{9,54}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,31}$  frittés à  $1550^\circ\text{C}$  avec les poudres des trois compositions synthétisées à  $1200^\circ\text{C} / 4\text{h}$

Le diamètre moyen des grains déterminé par la méthode d'interception est de  $3,2 \mu\text{m}$  pour la composition de référence  $\text{La}_{9,38}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,07}$ . Pour les compositions sur-stœchiométriques en oxygène,  $\text{La}_{9,49}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,24}$  et  $\text{La}_{9,54}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,31}$ , la taille des grains est similaire et de l'ordre de  $1,8 \mu\text{m}$ . L'excès en oxygène dans la structure apatite s'accompagne donc d'une forte diminution de la taille des grains. Ces changements de taille de grains peuvent être engendrés par la modification du nombre et de la nature des défauts (lacunes ou interstitiels) dans la structure apatite. La diffusion des espèces au cours du frittage pourra être modifiée d'un matériau à l'autre.

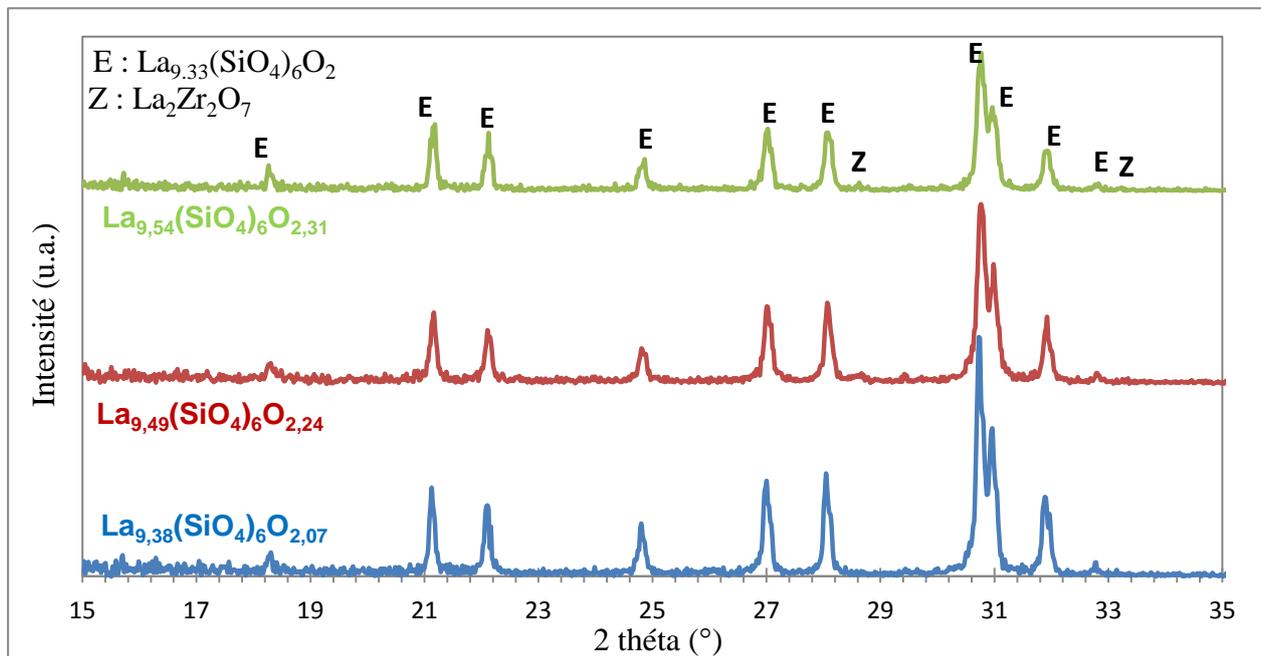
De plus, une augmentation de la taille et de la quantité de pores accompagne l'excès d'oxygène dans la structure. En effet, les pourcentages de porosité respectifs, déterminés à l'aide du logiciel Scion Imaging<sup>[129]</sup>, sont égaux à 1,9 %, 4,2 % et 4,4 % pour les pastilles de compositions respectives  $\text{La}_{9,38}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,07}$ ,  $\text{La}_{9,49}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,24}$  et  $\text{La}_{9,54}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,31}$ . Cette porosité est située majoritairement aux joints de grains et plus particulièrement aux points triples.

Ces trois matériaux seront caractérisés électriquement, par la suite, à l'aide de la technique de spectrométrie d'impédance complexe afin de déterminer l'influence de la composition et de la microstructure des échantillons sur leurs propriétés de conduction ionique. Dans la suite de nos travaux, l'objectif est d'augmenter le taux de densification des pastilles mais surtout d'éviter la fissuration des échantillons. Pour ce faire, la technique de mise en forme par pressage isostatique sera mise en œuvre.

### III.1.2.2. Pressage isostatique

L'avantage majeur du pressage isostatique est de compacter la poudre uniformément en tout point de son volume et donc de s'affranchir de possibles délaminations comme celles rencontrées lors du pressage uniaxial. Cette technique a été appliquée aux poudres synthétisées à 1200°C pendant 4h pour lesquelles les taux de densification par pressage uniaxial sont les plus élevés.

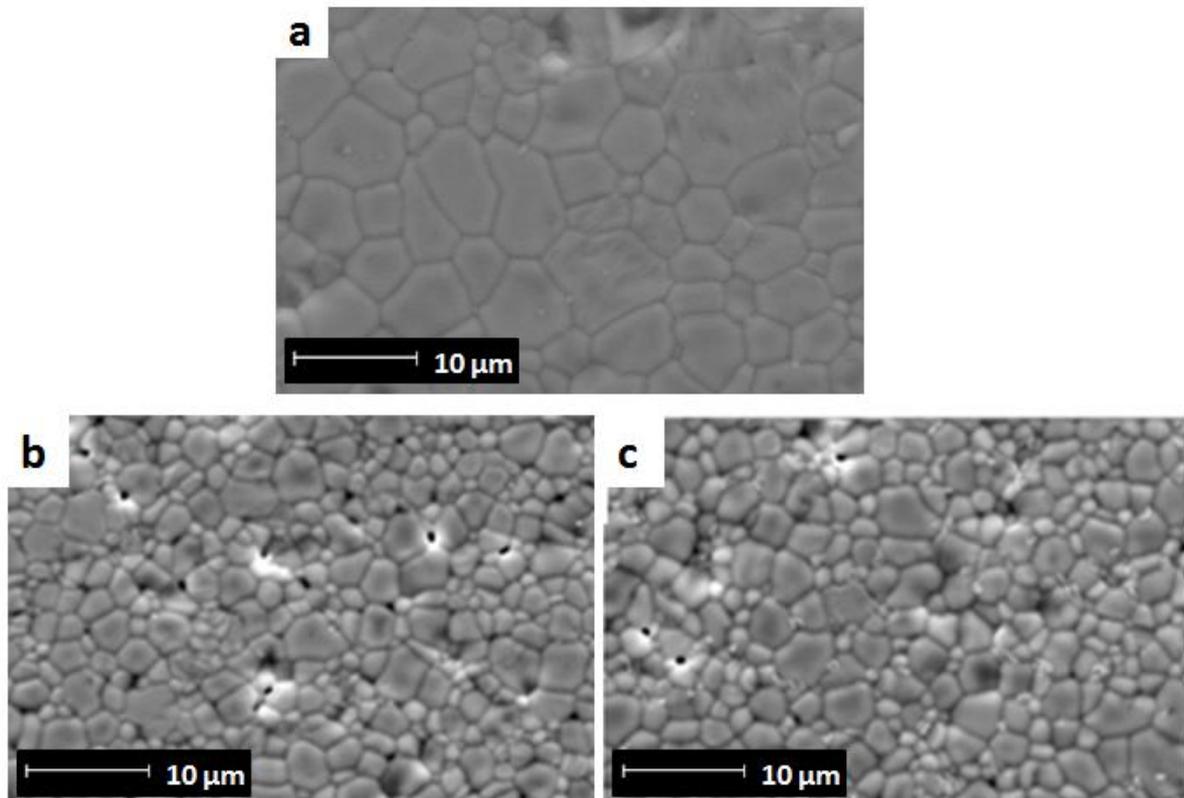
La surface des pastilles frittées est analysée par diffraction des rayons X (Figure 62).



**Figure 62 : Diffractogrammes des rayons X des pastilles de composition  $\text{La}_{9,38}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,07}$ ,  $\text{La}_{9,49}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,24}$  et  $\text{La}_{9,54}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,31}$  obtenues par pressage isostatique et frittées à 1550°C/4h à partir des poudres synthétisées à 1200°C/4h**

Les traces de phase secondaire  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  ainsi que celles de réactif  $\text{La}_2\text{O}_3$  détectées sur les poudres synthétisées à  $1200^\circ\text{C}$  ne sont plus détectées après frittage quelle que soit la composition considérée. Cependant, les traces de phase  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  formée suite au broyage des poudres initiales avec les billes de zirconne sont toujours présentes.

La microstructure des pastilles obtenues est ensuite observée par microscopie électronique à balayage et présentée à la Figure 63.



**Figure 63 : Micrographie MEB de la surface des pastilles de composition a)  $\text{La}_{9,38}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,07}$  b)  $\text{La}_{9,49}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,24}$  et c)  $\text{La}_{9,54}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,31}$  obtenues par pressage uniaxial et frittées à  $1550^\circ\text{C}/4\text{h}$  à partir des poudres synthétisées à  $1200^\circ\text{C}$**

Tout d'abord, il faut noter qu'aucun phénomène de délamination n'a été observé suite au pressage isostatique. Aucune fissure n'est visible sur l'épaisseur des massifs.

Une évolution de la taille moyenne des grains après frittage est observée selon la composition du matériau. Le diamètre moyen des grains est de  $3,6 \mu\text{m}$  pour la composition  $\text{La}_{9,38}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,07}$  et  $1,6 \mu\text{m}$  pour les compositions sur-stœchiométriques en oxygène  $\text{La}_{9,49}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,24}$  et  $\text{La}_{9,54}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,31}$ . Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par pressage uniaxial cependant la quantité de porosité semble être beaucoup plus

faible par cette technique de mise en forme. En effet, le balayage de la surface de la pastille de composition  $\text{La}_{9,38}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,07}$  a révélé la présence de peu de pores.

Les valeurs des taux de densification mesurées sur ces échantillons sont comparées aux valeurs obtenues sur ceux mis en forme par pressage uniaxial. Ces mesures de densité sont réalisées par la méthode hydrostatique dite « de la poussée d'Archimède ». Cette mesure est plus précise que celle de densité géométrique car les pastilles obtenues ne sont pas des cylindres parfaits et la mesure du volume peut donc être entachée d'une erreur et fausser la mesure de masse volumique de façon importante. Cependant, la méthode de mesure par poussée d'Archimède ne prend pas en compte la porosité ouverte des massifs.

Par conséquent, le taux de densification des pastilles a aussi été mesuré par traitement d'image, à partir des clichés de microscopie électronique à balayage (Figure 61 et Figure 63), à l'aide du logiciel Scion Imaging<sup>[129]</sup>. Cette mesure semble être la plus en accord avec le taux de densification réel.

Les valeurs de taux densification obtenues par mesure géométrique, par poussée d'Archimède et par traitement d'image sont présentées dans le Tableau 10 et comparées en fonction de la technique de mise en forme.

Composition	pressage uniaxial			pressage isostatique		
	$d_{\text{géo}}$ (%)	$d_{\text{archi}}$ (%)	$d_{\text{image}}$ (%)	$d_{\text{géo}}$ (%)	$d_{\text{archi}}$ (%)	$d_{\text{image}}$ (%)
$\text{La}_{9,38}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,07}$	95,4	97,3	<b>98,2</b>	96,4	99,5	<b>99,7</b>
$\text{La}_{9,49}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,24}$	90,7	98,4	<b>95,8</b>	94,1	98,7	<b>99,4</b>
$\text{La}_{9,54}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,31}$	93,4	98,2	<b>95,6</b>	90,0	98,3	<b>99,1</b>

**Tableau 10 : Comparaison des taux de densification obtenus par pressage uniaxial et par pressage isostatique pour les trois compositions**

Comme nous l'annoncions précédemment, les valeurs de taux de densification sont différentes suivant la technique de mesure. Cependant, ces résultats confirment que le taux de densification des pastilles diminue avec la sur-stœchiométrie en oxygène. De plus, les taux de densification des échantillons mis en forme par pressage isostatique sont nettement supérieurs à ceux des échantillons obtenus par pressage uniaxial.

La mesure de densité géométrique donne un ordre de grandeur mais reste très imprécise de par la géométrie non parfaite des pastilles. Les taux de densification obtenus par traitement d'image s'appuyant sur des observations semblent donc être les plus proches du taux de densification réel des échantillons. Par conséquent, dans la suite de nos travaux, les valeurs  $d_{\text{image}}$  seront prises pour référence.

Les densités ainsi obtenues sont supérieures par pressage isostatique avec des valeurs de : 99,7% pour  $\text{La}_{9,38}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,07}$ , 99,4% pour  $\text{La}_{9,49}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,24}$  et 99,1% pour  $\text{La}_{9,54}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,31}$ . Ces résultats confirment que le taux de densification des massifs diminue avec la sur-stœchiométrie en oxygène.

Dans la suite de ce chapitre, ces trois matériaux seront caractérisés électriquement, à l'aide de la technique de spectrométrie d'impédance complexe, afin de déterminer l'influence de la composition sur les propriétés de conduction ionique. L'influence de la microstructure des matériaux massifs sur les valeurs de conduction ionique sera étudiée. Le Tableau 11 présente un récapitulatif des notations utilisées pour repérer les différents échantillons étudiés en fonction de leur composition et de la technique de mise en forme utilisée. Les taux de densification et la taille des grains de chaque échantillon y sont aussi répertoriés.

Composition	pressage uniaxial			pressage isostatique		
	nomenclature	$d_{\text{image}}$ (%)	granulométrie moyenne ( $\mu\text{m}$ )	nomenclature	$d_{\text{image}}$ (%)	granulométrie moyenne ( $\mu\text{m}$ )
$\text{La}_{9,38}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,07}$	La9,38-uni	98,2	3,2	La9,38-iso	99,7	3,6
$\text{La}_{9,49}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,24}$	La9,49-uni	95,8	1,8	La9,49-iso	99,4	1,6
$\text{La}_{9,54}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,31}$	La9,54-uni	95,6	1,8	La9,54-iso	99,1	1,6

**Tableau 11 : Notations et caractéristiques microstructurales des différents échantillons**

Il est important de noter que, quelle que soit la technique de mise en forme, l'étape de frittage à 1550°C permet de faire réagir la phase secondaire  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  présente après la synthèse des poudres à 1200°C et d'obtenir des massifs dépourvus de toute phase secondaire silicatée. Par conséquent, les compositions affinées sur les poudres synthétisées ne sont pas exactement celles des massifs obtenus.

## III.2. Caractérisation électrochimique

### III.2.1. Technique expérimentale

La spectroscopie d'impédance est une technique électrochimique couramment utilisée pour l'étude des propriétés électriques des matériaux céramiques.

Cette méthode consiste à mesurer la réponse d'un système électrochimique à une tension alternative de faible amplitude et de fréquence variable autour d'un point de fonctionnement stationnaire. La réponse obtenue est un courant alternatif  $I(\omega)$  dont l'amplitude est fonction de l'impédance  $Z$  du système. L'équation permettant de déterminer  $Z$  est la suivante :

$$(27) Z(\omega) = \frac{U_0 \exp^{j\omega t}}{I_0 \exp^{j(\omega t + \varphi)}} = Z' + j.Z'' = |Z| \exp^{-j\varphi}$$

avec  $|Z|$  le module,  $\varphi$  le déphasage,  $Z'$  la partie réelle de l'impédance appelée résistance et  $Z''$  la partie imaginaire de l'impédance appelée réactance.

Les mesures sont réalisées sur les pastilles denses recouvertes de laque de platine. Un traitement thermique consistant en une montée en température jusqu'à 1000°C (montée à 10°C/min) avec un palier de 30 minutes à cette température et une vitesse de redescente en température de 10°C/min est utilisé pour le recuit du platine. Il engendre une bonne adhérence de ce dernier.

L'acquisition des données est effectuée dès que la conductivité totale des échantillons est suffisamment importante pour être mesurée par un multimètre fonctionnant en courant continu, ce qui est généralement le cas vers 300°C. Le schéma de montage est représenté Figure 64.

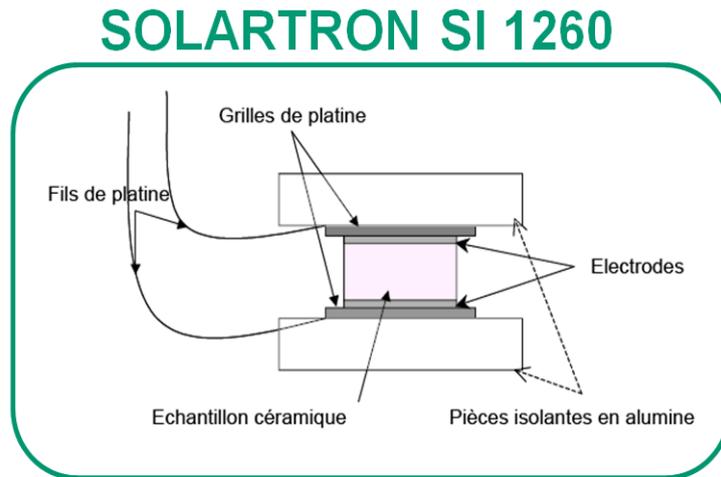


Figure 64 : Dispositif expérimental de la cellule électrochimique

Les différentes études électrochimiques sont effectuées entre 200°C et 700°C avec un impédancemètre SOLARTRON SI 1260 pour une gamme de fréquences comprises entre 1 Hz et 5 MHz. L'amplitude du signal sinusoïdal en tension est de 300 mV.

La température de l'échantillon est contrôlée grâce à un thermocouple platine/platine rhodié 10%. Les mesures sont réalisées après stabilisation en température du dispositif. Une interface permet une acquisition informatique des données.

Le diagramme d'impédance est tracé en fonction des valeurs de la partie réelle  $Z'$  en abscisse, et de sa partie imaginaire  $Z''$  en ordonnée. Ce mode de représentation permet de dissocier les composantes de l'échantillon (grains, joints de grain) et de l'électrode. Les différentes contributions électrochimiques du matériau se recouvrent et nécessitent l'affinement par un modèle mathématique. La modélisation du comportement électrique de ces matériaux est réalisée à l'aide d'un modèle série de cellules (R//CPE). L'affinement de ces spectres par le logiciel Z-live<sup>[130]</sup> s'avère nécessaire pour une exploitation pertinente. L'interprétation générale des spectres d'impédance est décrite en annexe 2.

Le diagramme d'impédance est généralement composé de trois contributions modélisées par trois cellules R//CPE (Figure 65) :

- la contribution hautes fréquences (HF), attribuable à la réponse des grains ou du volume, est observée entre  $5.10^6$  Hz et approximativement  $5.10^4$  Hz

- la contribution moyennes fréquences (MF), attribuable aux joints de grains, entre  $5.10^4$  Hz et  $1.10^2$  Hz
- la contribution basses fréquences (BF) pour des fréquences inférieures à  $1.10^2$  Hz, attribuable aux électrodes.

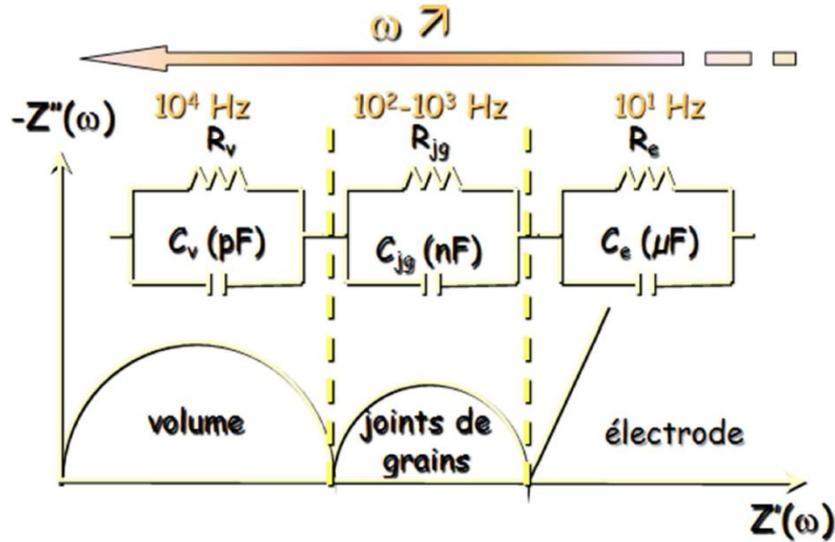


Figure 65 : Diagramme d'impédance complexe théorique d'un matériau polycristallin

Cependant, il a déjà été montré que le circuit électrique équivalent à la réponse en impédance d'un matériau d'électrolyte peut se composer de quatre contributions R//CPE (Figure 66), soit une de plus que la réponse généralement observée<sup>[131,132]</sup>.

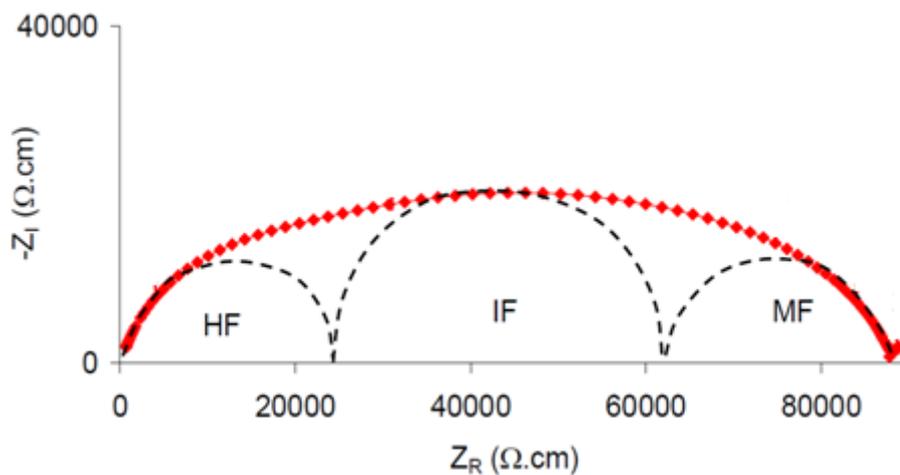


Figure 66 : Diagramme d'impédance de l'électrolyte  $\text{La}_9\text{Sr}_1(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,5}$  fritté à  $1450^\circ\text{C}/2\text{h}$  par Brisse<sup>[132]</sup>

Comme précédemment, la contribution à basse fréquence  $R_{BF}/CPE_{BF}$  correspond à la réponse en impédance de l'électrode de platine et devrait être représentée pour les fréquences inférieures à  $10^2$  Hz sur la Figure 66. L'arc de cercle compris entre  $10^2$  et  $10^6$  Hz se compose de trois contributions relatives à la réponse en impédance du matériau céramique. Le diagramme d'impédance se compose d'une boucle très décentrée (Figure 66) qui peut être représentée par un circuit électrique équivalent composé de 3 contributions R//CPE :

- une contribution à haute fréquence (HF) comprise entre  $10^5$  et  $10^6$  Hz
- une deuxième contribution peut être observée à fréquence intermédiaire (IF) ( $10^4$ - $10^5$  Hz)
- une troisième à moyenne fréquence (MF) entre  $10^2$ - $10^4$  Hz.

La contribution supplémentaire (IF) apparaît pour des fréquences intermédiaires à celles des grains et des joints de grains. Cette allure a été observée pour des échantillons présentant de fortes valeurs de porosité. Dessemond<sup>[131]</sup> a montré que lorsque la taille des pores est suffisamment élevée, leur réponse en impédance peut prendre la forme d'une boucle capacitive sur les plans de Nyquist. La porosité peut intervenir de deux façons : soit par une constriction des lignes de courant entre les pores, qui doit être interprétée comme un effet géométrique, soit par un blocage de certains porteurs de charge sur la surface des pores, qui risque d'introduire une diminution de l'énergie d'activation.

La valeur de la résistance R (en ohm) peut alors être déterminée, grâce au logiciel Z-live pour chacun des éléments composant l'échantillon.

Il est cependant difficile de séparer chaque contribution sur les diagrammes expérimentaux obtenus en représentation de Nyquist. En règle générale une valeur globale de la résistance prenant en compte les grains et les joints de grains est obtenue.

A partir des valeurs de résistance obtenues, il est possible de remonter à la valeur de la conductivité totale (en S/cm) selon l'équation (28).

$$(28) \sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S}$$

Où  $l$  est l'épaisseur de l'échantillon (en cm) et  $S$  sa surface (en  $\text{cm}^2$ ) et  $R$  la résistance totale de l'échantillon (grains et joints de grains) (en  $\Omega$ ). Le rapport ( $l/S$ ) constitue le facteur géométrique de l'échantillon.

L'évolution de la conductivité d'un matériau avec la température suit une loi de type Arrhenius ce qui permet de remonter à la valeur de l'énergie d'activation du matériau à l'aide de la formule (29).

$$(29) \sigma \cdot T = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$$

Avec  $\sigma$  : la conductivité ionique de l'échantillon ( $S.cm^{-1}$ ),  $T$  : la température (K),  $E_a$  : l'énergie d'activation (eV),  $k$  : la constante de Boltzmann ( $8,62.10^{-5} eV.K^{-1}$ ),  $\sigma_0$  le terme pré-exponentiel de la loi d'Arrhenius.

En fonction de la température, la déconvolution des différentes contributions est plus ou moins facile. Lorsque la température augmente, l'arc de cercle associé à la relaxation due aux phénomènes granulaires à hautes fréquences disparaît, et l'arc de cercle aux moyennes fréquences ne passe plus par l'origine.

Les mesures par spectroscopie d'impédance complexe sont effectuées sur différents matériaux d'apatite, mis en forme précédemment, de compositions (affinées sur poudre) :

- $La_{9,38}(SiO_4)_6O_{2,07}$ , qui est dite « de référence »
- $La_{9,49}(SiO_4)_6O_{2,24}$  qui est sur-stœchiométrique en oxygène
- $La_{9,54}(SiO_4)_6O_{2,31}$  qui est la composition la plus sur-stœchiométrique en oxygène.

Ces trois compositions sont synthétisées à l'aide du protocole défini dans le chapitre II.3. Synthèse de l'apatite à partir de  $La_2O_2CO_3$ . Les résultats des deux techniques de mise en forme ont été présentés dans le paragraphe précédent. Ainsi 6 massifs ont été obtenus (Tableau 11) et leurs propriétés de conductivité ionique sont étudiées dans ce paragraphe.

### III.2.2. Interprétation des diagrammes

Les diagrammes d'impédance ont été enregistrés sur les échantillons listés dans le Tableau 11 pour des températures comprises entre 200 et 700°C<sup>[28,45]</sup>.

III.2.2.1. Traitement des diagrammes enregistrés sur les massifs obtenus par pressage uniaxial

Nous pouvons observer l'évolution de l'allure des diagrammes d'impédance en fonction de l'excès d'oxygène au sein de la structure. Pour ce faire, les diagramme enregistrés autour de 305°C pour les échantillons La9,38-uni, La9,49-uni et La9,54-uni sont présentés à la Figure 67.

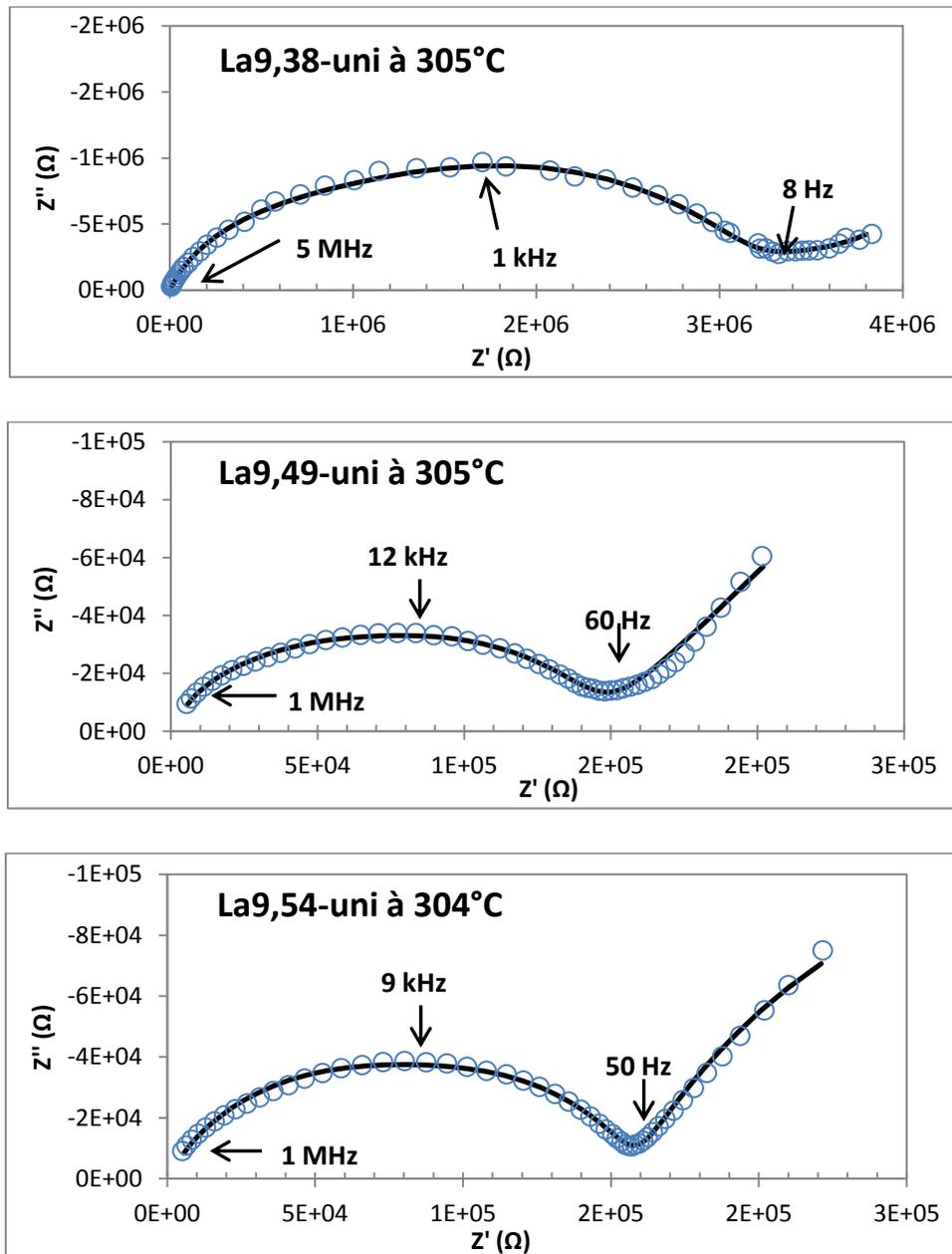


Figure 67 : Diagrammes d'impédance enregistrés pour les pastilles d'apatite La9,38-uni à 305°C, La9,49-uni à 305°C et La9,54-uni à 304°C

A l'œil, il est difficile de dissocier les contributions associées aux grains et aux joints de grains. Un seul arc de cercle est observable aux fréquences les plus élevées (entre 10 Hz et 5 MHz) et correspond à la relaxation totale du matériau.

Nous pouvons constater que l'allure des diagrammes reste inchangée lorsque la composition évolue. Seule la résistance totale du matériau diminue et, par conséquent, la réponse des électrodes, à basse fréquence est mieux définie.

Des essais de déconvolution ont été réalisés sur les diagrammes à l'aide du logiciel Z-live<sup>[130]</sup>. Ceux effectués sur le diagramme enregistré à 325°C pour le massif La9,38-uni sont représentés à la Figure 68.

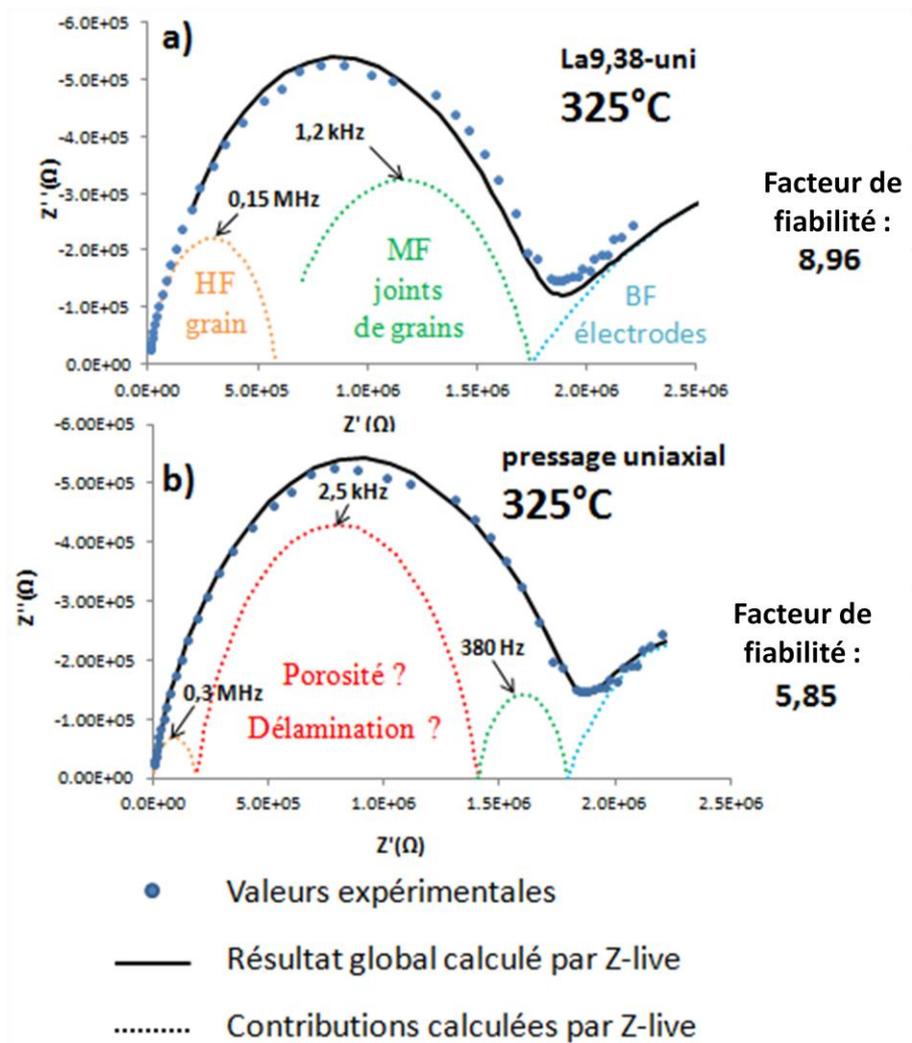


Figure 68 : Spectre d'impédance enregistré sur la pastille La9,38-uni à 325°C et représentation de la déconvolution calculée a) avec 2 contributions et b) avec 3 contributions, à l'aide du logiciel Z-live

Les valeurs des résistances (R), des capacités (CPE) et des angles de décentrage (CPE-p) obtenues pour chaque contribution sont présentées dans le Tableau 12.

mise en forme	déconvolution	Haute fréquence			Fréquence intermédiaire			Moyenne fréquence		
		R ( $\Omega$ )	CPE (F)	CPE-p	R ( $\Omega$ )	CPE (F)	CPE-p	R ( $\Omega$ )	CPE (F)	CPE-p
pressage uniaxial	2 contributions	$3,6 \cdot 10^5$	$1,9 \cdot 10^{-10}$	0,83				$13,4 \cdot 10^5$	$4,7 \cdot 10^{-10}$	0,79
	3 contributions	$1,9 \cdot 10^5$	$3,1 \cdot 10^{-10}$	0,79	$12,2 \cdot 10^5$	$3,5 \cdot 10^{-10}$	0,78	$3,9 \cdot 10^5$	$9,3 \cdot 10^{-9}$	0,81

**Tableau 12 : Valeurs de R, CPE et CPE-p pour chaque contribution des diagrammes d'impédance de l'échantillon La9,38-uni à 325°**

Dans un premier temps, le diagramme a été déconvolué à l'aide de 3 contributions (Figure 68 a) : la contribution hautes fréquences des grains située entre  $10^5$  Hz et  $5 \cdot 10^6$  Hz (notée HF), la contribution moyennes fréquences des joints de grains située entre 10 Hz et  $10^5$  Hz (notée MF) et la contribution basses fréquences des électrodes située entre 1 Hz et 10 Hz (notée BF). Cette déconvolution n'est pas satisfaisante (facteur de fiabilité de l'ordre de 9). L'arc de cercle correspondant à la contribution MF est totalement décentré. Les valeurs de résistance des contributions des grains (HF) et des joints de grains (MF), respectivement égales à  $3,6 \cdot 10^5$  et  $13,4 \cdot 10^5 \Omega$ , est très importante et très éloignées des valeurs rencontrées dans la littérature. De plus, l'angle de décentrage de la contribution hautes fréquences égal à 0,83 semble être élevé.

Par conséquent, nous avons choisi de réaliser la déconvolution à l'aide de 4 contributions<sup>[131,132]</sup> : la contribution hautes fréquences des grains (HF), la contribution moyennes fréquences des joints de grains (MF), la contribution basses fréquences des électrodes (BF) et une quatrième contribution notée (IF). Le résultat de cette déconvolution est présenté à la Figure 68 b. Cet affinement donne un bien meilleur facteur de reliabilité que celui réalisé précédemment avec 3 contributions (de l'ordre de 6). De plus, les valeurs de résistance, de capacité et d'angle de décentrage des contributions des grains et des joints de grains (HF et MF) semble être en accord avec celles rencontrées dans la littérature<sup>[28,46,132]</sup>. Par contre, la déconvolution des diagrammes enregistrés sur les échantillons issus du pressage isostatique donneront des résultats corrects avec seulement 3 contributions pour le matériau. Les résultats sont présentés ci-après.

III.2.2.2. Traitement des diagrammes mesurés sur les massifs obtenus par pressage isostatique

De la même façon que pour les échantillons mis en forme par pressage uniaxial, nous pouvons observer l'évolution de l'allure des diagrammes d'impédance enregistrés sur les massifs obtenus par pressage isostatique. Les diagrammes enregistrés autour de 300°C pour les échantillons La9,49-iso et La9,54-iso sont présentés à la Figure 69.

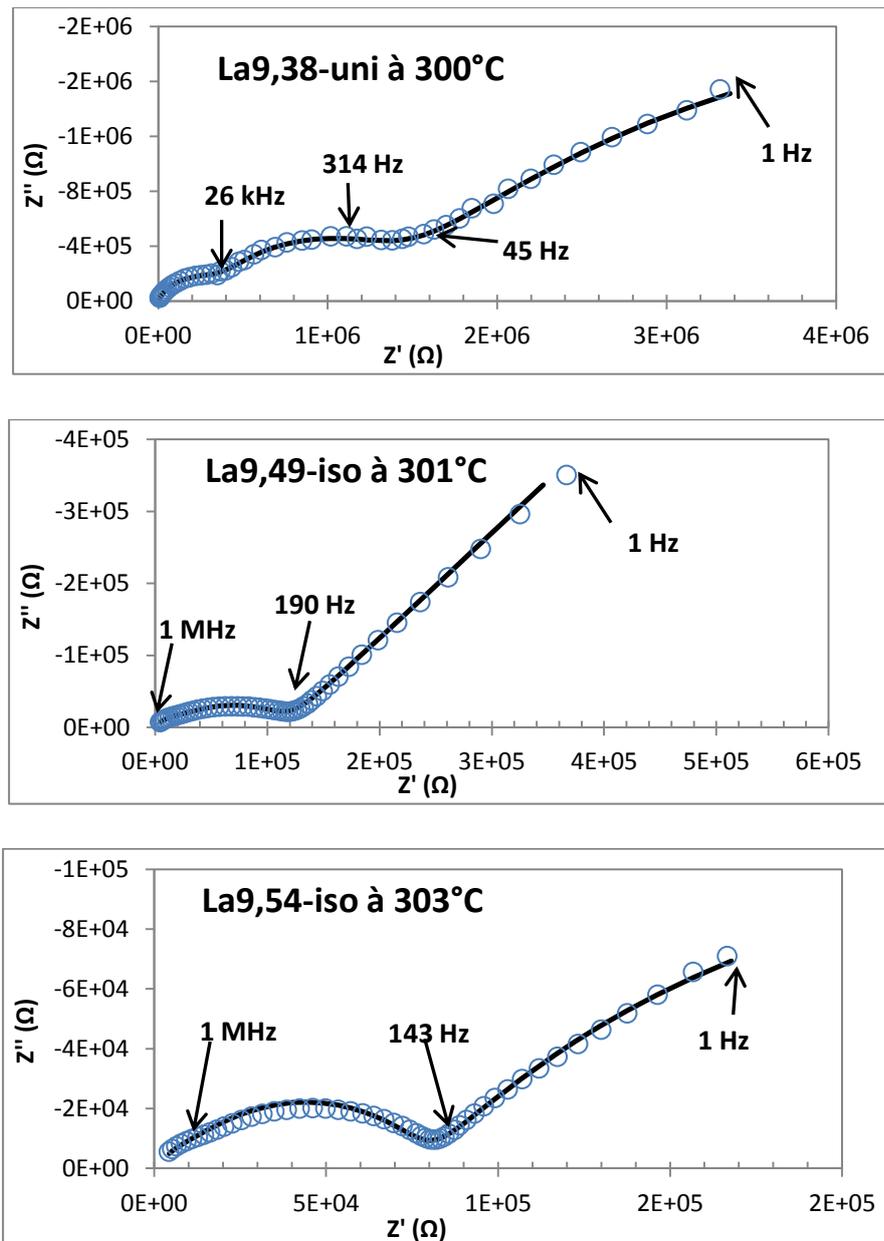


Figure 69 : Diagrammes d'impédance enregistrés pour les pastilles d'apatite La9,49-iso à 301°C et La9,54-iso à 303°C

Ces diagrammes ont été déconvolués avec 3 contributions (Figure 70).

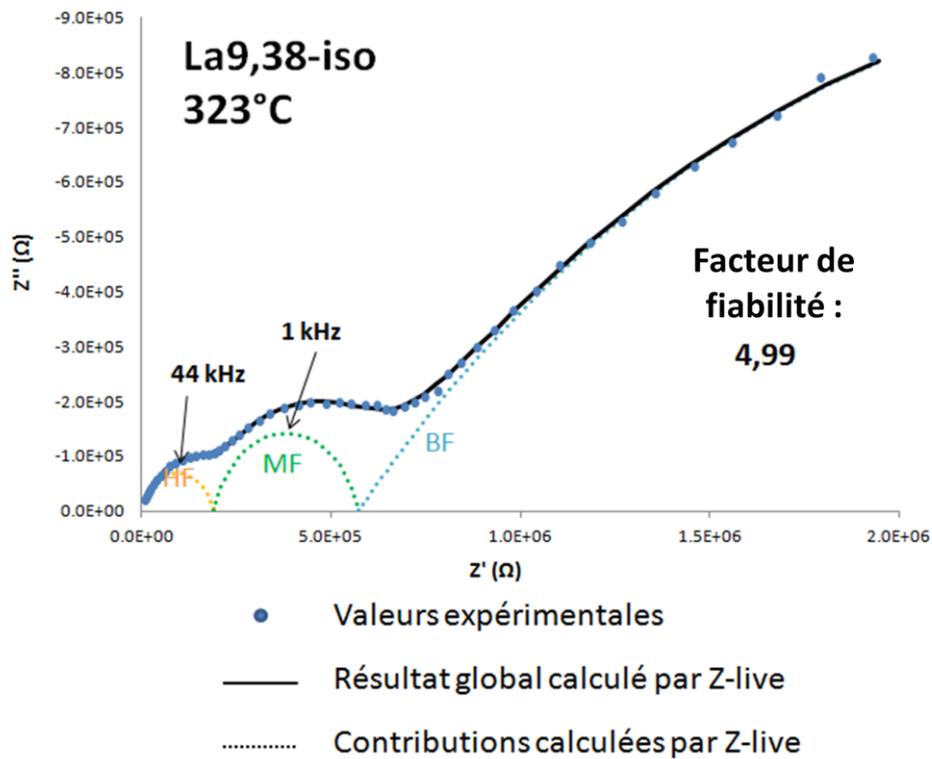


Figure 70 : Spectre d'impédance enregistré sur la pastille La9,38-iso à 323°C et représentation de la déconvolution calculée avec 2 contributions à l'aide du logiciel Z-live

Les déconvolutions avec 3 contributions conduisent à des résultats pertinents et à un facteur de fiabilité faible, de l'ordre de 5. Les résultats obtenus sont regroupés dans le

Tableau 13 et sont comparés à ceux relevés pour l'échantillon mis en forme par pressage uniaxial.

mise en forme	déconvolution	Haute fréquence			Fréquence intermédiaire			Moyenne fréquence		
		R (Ω)	CPE (F)	CPE-p	R (Ω)	CPE (F)	CPE-p	R (Ω)	CPE (F)	CPE-p
pressage isostatique	2 contributions	$1,9 \cdot 10^5$	$2,5 \cdot 10^{-10}$	0,79				$3,8 \cdot 10^5$	$2,1 \cdot 10^{-10}$	0,81
pressage uniaxial	2 contributions	$3,6 \cdot 10^5$	$1,9 \cdot 10^{-10}$	0,83				$13,4 \cdot 10^5$	$4,7 \cdot 10^{-10}$	0,79
	3 contributions	$1,9 \cdot 10^5$	$3,1 \cdot 10^{-10}$	0,79	$12,2 \cdot 10^5$	$3,5 \cdot 10^{-10}$	0,78	$3,9 \cdot 10^5$	$9,3 \cdot 10^{-9}$	0,81

Tableau 13 : Valeurs de R, CPE et CPE-p pour chaque contribution des diagrammes d'impédance des échantillons La9,38-uni à 325°C et La9,38-iso à 323°C

Les valeurs de capacitance obtenues avec 3 contributions sont en adéquation avec celles observées dans la littérature<sup>[28,46,132]</sup> sur les matériaux d'apatite. Les diagrammes d'impédance obtenus sur les massifs mis en forme par pressage isostatique seront donc déconvolués à l'aide de 3 contributions lors de nos travaux.

De plus, les valeurs de résistance et de capacitance associées aux contributions des grains et des joints de grains devraient vraisemblablement être proches de celles obtenues pour la même poudre mise en forme par pressage uniaxial. Et c'est le cas lorsqu'une contribution aux fréquences intermédiaires est rajoutée pour la déconvolution des diagrammes enregistrés sur les pastilles issues du pressage uniaxial.

### III.2.2.3. Bilan

Les diagrammes d'impédance obtenus pour les massifs mis en forme par les deux techniques de pressage semblent être constitués des trois contributions rencontrées habituellement dans la littérature :

- une contribution haute fréquence (HF) correspondant à la réponse des grains.
- une deuxième à moyenne fréquence (MF) est attribuée à la réponse des joints de grains.
- une troisième contribution basse fréquence (BF) attribuable à la réponse des électrodes compte tenu de sa gamme de fréquence comprise entre  $10^1$  et  $10^2$  Hz à  $300^\circ\text{C}$  et de sa capacité voisine de  $10^{-7}$  F.cm<sup>2</sup>.

Les déconvolutions calculées à l'aide de Z-live avec ces trois contributions sont de bonne qualité pour les massifs obtenus par pressage isostatique (Figure 70). Cependant, pour les pastilles élaborées par pressage uniaxial, il convient d'introduire une quatrième contribution située à des fréquences intermédiaires comprises entre  $10^3$  Hz et  $10^4$  Hz pour que la déconvolution soit de meilleure qualité (Figure 68).

Les 2 massifs étudiés ici sont de même composition. De plus, les analyses par microscopie électronique n'ont révélé aucune différence majeure de taille de grains ou de porosité résiduelle entre les échantillons mis en forme par pressage uniaxial et ceux élaborés par pressage isostatique. Suite aux déconvolutions des spectres d'impédance mesurés à une température voisine de  $325^\circ\text{C}$  pour les matériaux de composition  $\text{La}_{9,38}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,07}$  issus des

deux procédés de mise en forme, les valeurs de la résistance (R), la capacitance (CPE) et l'angle de décentrage (CPE-p) de chaque contribution associée au massif (HF, IF et MF) ont été déterminées (Tableau 13). Il semble que l'ajout d'une contribution aux fréquences intermédiaires (IF), pour les pastilles issues du pressage uniaxial, permette d'obtenir une bonne adéquation entre les valeurs mesurées pour les contributions haute fréquence et moyenne fréquence associées aux grains et aux joints de grains des pastilles mises en forme par les deux procédés de pressage mais également une bonne adéquation avec les valeurs de la littérature<sup>[28,46,132]</sup>.

Afin de vérifier la présence de cette quatrième contribution pour les échantillons mis en forme par pressage uniaxial et établir sa position dans le plan de Nyquist, il est possible de tracer les diagrammes de Schouler<sup>[133]</sup> de nos échantillons.

Sur ces diagrammes, les variations de  $f_0$  (équation (30)) en fonction de la température doivent être matérialisées par des droites propres à un phénomène physique particulier (conduction des grains, conduction des joints de grains...).

Les fréquences de coupure des différentes contributions ont été calculées à partir de la relation (30) :

$$(30)f_0 = \frac{1}{2\pi(R.CPE)^{\frac{1}{(CPE-p)}}}$$

Où R est la résistance, CPE la capacitance et CPE-p l'angle de décentrage de chacun des demi-cercles observés.

Les diagrammes de Schouler des échantillons La9,38-iso et La9,38-uni sont représentés à la Figure 71 (les diagrammes de Schouler calculés pour les autres compositions sont présentés en annexe 5).  $f_{HF}$  correspond à la fréquence de coupure de la contribution apparaissant à hautes fréquences dans le plan de Nyquist,  $f_{MF}$  à la fréquence de coupure de la contribution apparaissant à moyenne fréquence et  $f_{IF}$  correspond à la fréquence de coupure de la contribution apparaissant à fréquence intermédiaire pour les matériaux mis en forme par pressage uniaxial.

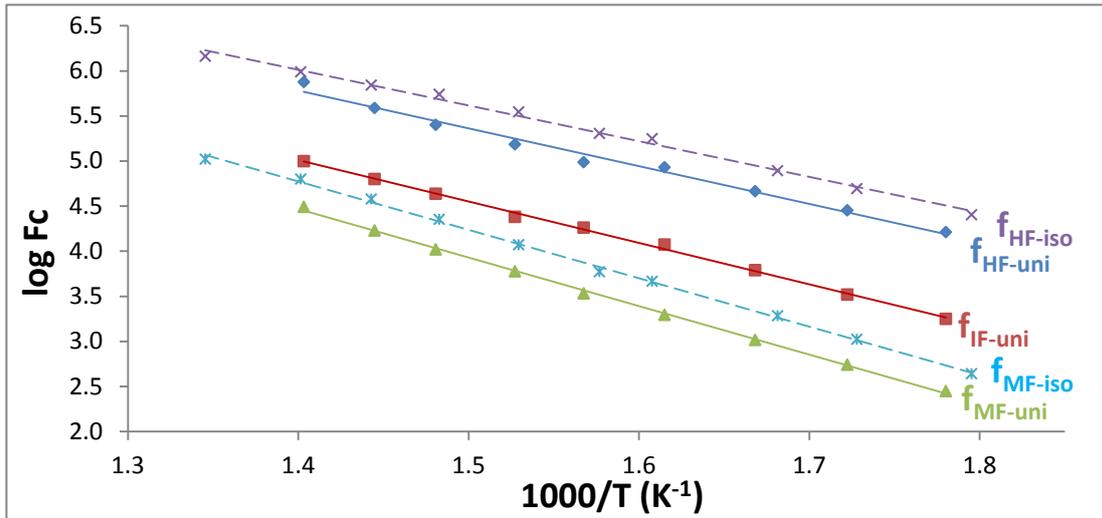


Figure 71 : Diagrammes de Schouler calculés pour les échantillons La9,35-iso et La9,35-uni

Pour les 2 échantillons La9,38-iso et La9,38-uni, les contributions hautes fréquences HF correspondant à la contribution intragranulaire et celles situées à moyennes fréquences MF correspondent à la contribution des joints de grains de l'oxyapatite sont relativement proches. La nouvelle contribution pour l'échantillon La9,38-uni, notée IF (fréquence intermédiaire), qui apparaît de  $10^3$ - $10^4$  Hz et présente une résistance importante de l'ordre de 1119 k $\Omega$  et une capacité voisine de  $10^{-10}$  F.cm<sup>2</sup> à 325°C, n'apparaît que pour le matériau obtenu par pressage uniaxial. Le phénomène de délamination, observé sur l'épaisseur des pastilles (donc perpendiculaire aux lignes de courant lors de la mesure d'impédance), est la seule différence notable entre les massifs issus du pressage uniaxial et ceux issus du pressage isostatique et pourrait être à l'origine de cette contribution supplémentaire. Ce phénomène a aussi été observé lors de l'étude des propriétés de conduction de l'électrolyte La<sub>9</sub>Sr<sub>1</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>26,5</sub> de structure apatite réalisée par Brisse<sup>[132]</sup>.

Par conséquent, dans la suite de ces travaux, la réponse propre au matériau des échantillons obtenus par pressage isostatique sera déconvoluée à l'aide de deux contributions tandis que celle des pastilles mises en forme par pressage uniaxial le seront avec trois contributions.

De plus, les fréquences de relaxation des grains et des joints de grains de l'oxyapatite sont proches ( $\log f_0(\text{grain})/\log f_0(\text{joint de grain}) = 1,3$  contre 2,5 pour 8YSZ), ce qui explique le chevauchement des deux contributions sur les diagrammes d'impédance des Figure 68 et Figure 70. Les résistances respectives des grains et des joints de grains de l'apatite peuvent donc difficilement être séparées sur toute la gamme de température. Par conséquent, les

valeurs de conduction propre aux grains seront présentées pour des gammes de températures plus restreinte, comprise entre 200 et 450°C.

### III.2.3. Résultats

#### III.2.3.1. Influence de la technique de mise en forme

L'évolution en température de la conductivité ionique totale calculée pour les massifs de composition  $\text{La}_{9,38}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,07}$  obtenus par pressage uniaxial ainsi que par pressage isostatique est représentée, dans un format de type Arrhénius, à la Figure 72 à titre d'exemple. Les diagrammes d'Arrhénius obtenus pour les 2 autres compositions sont présentés en annexe 6. Le Tableau 14 regroupe les valeurs de l'énergie d'activation ainsi que les valeurs de conductivité calculées, à partir des diagrammes d'Arrhénius, à 700°C pour les six massifs.

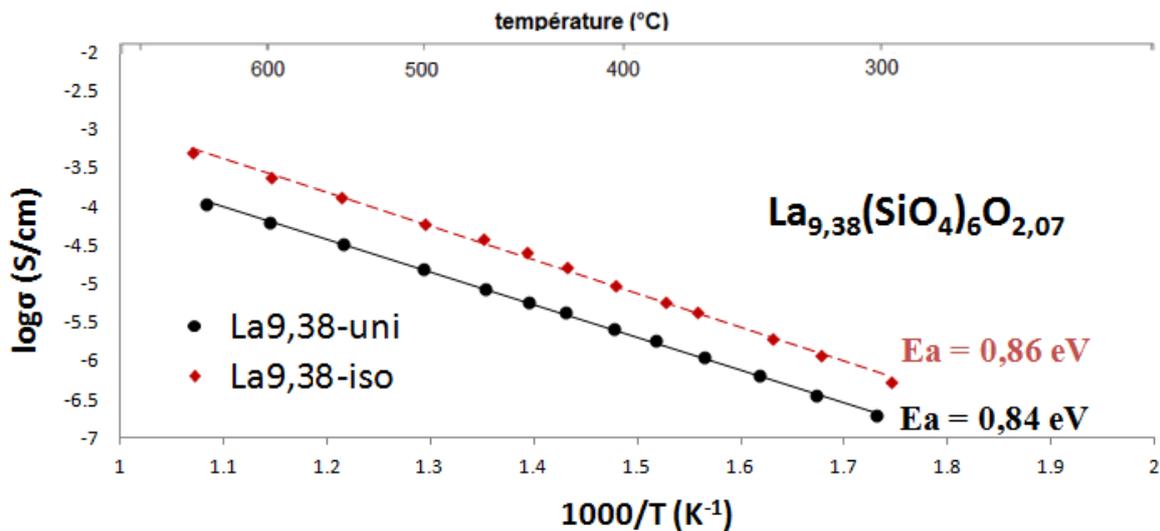


Figure 72 : Evolution de la conductivité totale en fonction de la température pour les massifs La9,38-uni et La9,38-iso

Composition	pressage uniaxial		pressage isostatique	
	conductivité à 700°C (S/cm)	Energie d'activation Ea (eV)	conductivité à 700°C (S/cm)	Energie d'activation Ea (eV)
$\text{La}_{9,38}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,07}$	$1,98 \cdot 10^{-4}$	0,84	$8,40 \cdot 10^{-4}$	0,86
$\text{La}_{9,49}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,24}$	$2,41 \cdot 10^{-3}$	0,78	$4,70 \cdot 10^{-3}$	0,80
$\text{La}_{9,54}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,31}$	$3,08 \cdot 10^{-3}$	0,78	$7,48 \cdot 10^{-3}$	0,78

Tableau 14 : Valeurs d'énergie d'activation et de conductivité totale à 700°C des massifs relevées à partir des diagrammes d'Arrhenius

Les diagrammes révèlent une nette augmentation des valeurs de conductivité quelle que soit la composition de l'oxyapatite étudiée lorsque les massifs sont mis en forme par pressage isostatique. Le pressage isostatique permettant d'obtenir des massifs sans délamination et de haute densité ( $d_{\text{image}} > 99\%$ ), il engendre des valeurs de conductivité beaucoup plus élevées (facteur 3) que celles obtenues pour les massifs mis en forme par pressage uniaxial. Cette diminution de la résistivité totale des pastilles confirme que le phénomène de délamination observé sur l'épaisseur des massifs nuit grandement aux propriétés de conduction. La contribution ajoutée à fréquence intermédiaire, vraisemblablement associée à ce phénomène, augmente considérablement la résistivité totale des échantillons.

L'énergie d'activation reste du même ordre de grandeur suivant la technique de mise en forme. Elle est égale à 0,84 eV et 0,86 eV pour les massifs La<sub>9,38</sub>-uni et La<sub>9,38</sub>-iso, 0,78 eV et 0,80 eV pour La<sub>9,49</sub>-uni et La<sub>9,49</sub>-iso, et 0,78 eV pour la composition La<sub>9,54</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2,31</sub> (

Tableau 14). L'énergie d'activation reste peu affectée par la technique de mise en forme utilisée.

De façon générale, ces résultats confirment la nécessité de s'affranchir du phénomène de fissuration lors de la mise en forme d'électrolytes de structure apatite car elle engendre une grande diminution des propriétés de conduction ionique.

Dans la suite de cette étude, seuls les résultats enregistrés sur les pastilles obtenues par pressage isostatique seront traités.

### III.2.3.2. Influence de la composition

Les résultats obtenus pour les massifs mis en forme par pressage isostatique, présentant de meilleures propriétés de conduction ionique, sont présentés sur la Figure 73, dans un format de type ArrhéniusFigure 72. Ils sont comparés aux valeurs de conductivité ionique des grains de zircone yttrée données par Marques et al.<sup>[134]</sup>.

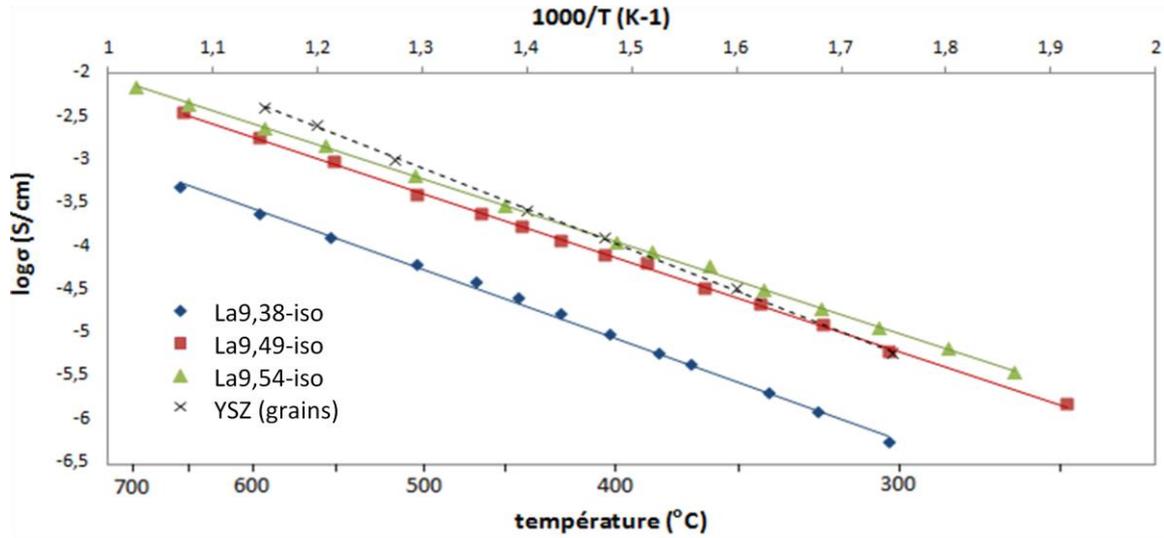


Figure 73 : Evolution de la conductivité ionique totale en fonction de la température pour les compositions  $\text{La}_x\text{-iso}$  (comparées à celle des grains de YSZ<sup>[134]</sup>)

Les valeurs de conductivité augmentent de  $8,40 \cdot 10^{-4}$  S/cm pour La9,38-iso à  $7,48 \cdot 10^{-3}$  S/cm pour La9,54-iso à 700°C.

Ces évolutions avec la température permettent de confirmer que les performances des matériaux d'apatite sont améliorées par l'insertion croissante d'ions  $\text{O}^{2-}$  dans la structure. L'excédant d'ions oxyde mobiles semble favoriser la conduction dans les canaux de l'apatite. Cependant, la composition n'est pas le seul paramètre à évoluer. En effet, la microstructure des échantillons sur-stœchiométriques en oxygène présente des tailles de grains beaucoup plus petites et une porosité légèrement plus importante que l'échantillon de référence (La9,38-iso).

Selon les résultats des travaux précédents recensés dans la littérature<sup>[16,33,55,59]</sup>, la diminution de la taille des grains et l'augmentation de la porosité devraient engendrer des valeurs de conductivité ionique plus faibles. Cependant, l'insertion d'oxygène dans la structure semble nettement compenser l'effet de la diminution de la taille des grains et de la porosité observée pour les deux apatites sur-stœchiométriques.

Les valeurs d'énergie d'activation diminuent avec l'insertion d'ions  $\text{O}^{2-}$  dans la structure (de 0,86 eV pour La9,38-iso à 0,78 eV pour La9,54-iso) (Tableau 14) et sont du même ordre de grandeur que celles rencontrées dans la littérature<sup>[13,67,76]</sup>. Cette diminution pourrait être due à l'insertion de porteurs de charge dans la structure, facilitant ainsi le mécanisme de migration des espèces.

Enfin, les valeurs de conductivité totale de l'échantillon La<sub>9,54</sub>-iso sont supérieures à celles des grains de zirconne yttrée à basse température (< 400°C). Les valeurs de conductivité mesurées, et ce quelle que soit la composition de l'apatite, restent inférieures à celles de la zirconne yttrée dans la gamme de température désirée (600-700°C). Cependant ces valeurs sont très encourageantes car elles correspondent à celle du massif dans sa totalité alors que celles indiquées pour YSZ correspondent à la contribution des grains uniquement et aucun travail d'optimisation de la microstructure (augmentation de la taille des grains) n'a pu être réalisé dans le temps imparti à cette étude.

Afin de pouvoir avoir un ordre de grandeur des propriétés de conduction propres au matériau, l'évolution en température de la conductivité ionique des grains des massifs élaborés par pressage isostatique est représentée, dans un format de type Arrhénius, sur la Figure 74. Ces valeurs sont comparées aux valeurs de conductivité ionique des grains de zirconne yttrée données par Marques et al.<sup>[134]</sup>.

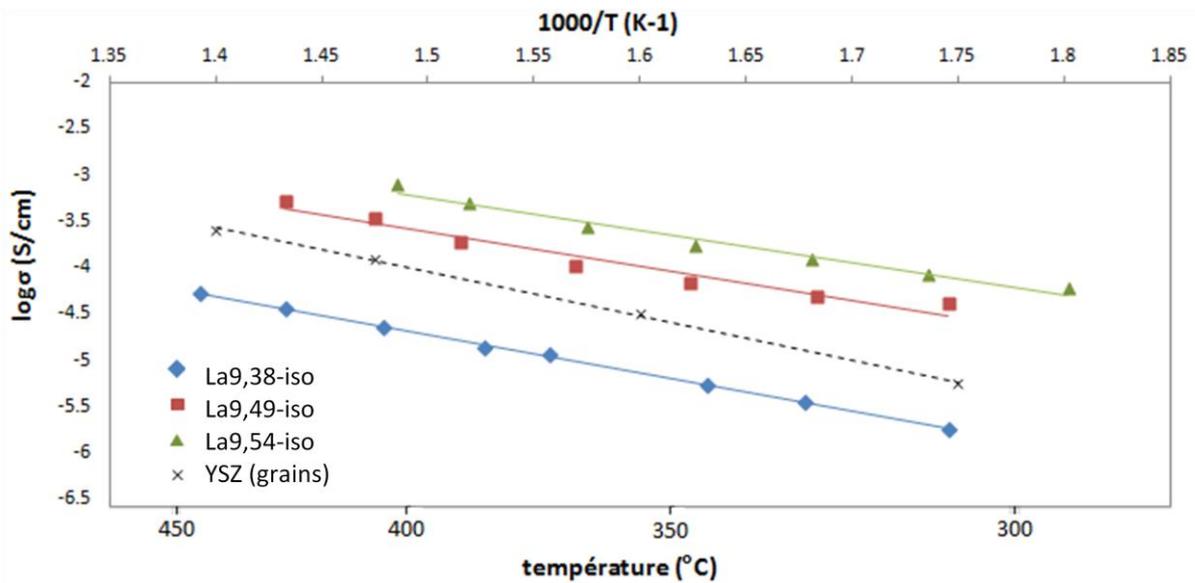


Figure 74 : Evolution de la conductivité ionique des grains en fonction de la température pour les pastilles Lax-iso comparées à celle des grains de YSZ<sup>[12]</sup>

Ces résultats confirment la nette amélioration des propriétés de conduction des oxyapatites silicatées au lanthane ainsi que la diminution d'énergie d'activation avec l'ajout d'ion O<sup>2-</sup> dans leur structure. En effet, l'énergie d'activation est maximale, de l'ordre de 0,82 eV, pour les grains de composition La<sub>9,38</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2,07</sub> et minimale pour la composition la plus chargée en oxygène, La<sub>9,54</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2,31</sub>, de l'ordre de 0,69 eV (0,73 eV pour les grains de composition intermédiaire La<sub>9,49</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2,24</sub>).

Par extrapolation, il est possible de calculer les valeurs de conductivité ionique à 700°C des compositions synthétisées au cours de ces travaux :

$$\underline{\text{La}_{9,38}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,07}} : \sigma_{\text{grain}} = 0,17.10^{-2} \text{ S/cm à } 700^\circ\text{C}$$

$$\underline{\text{La}_{9,49}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,24}} : \sigma_{\text{grain}} = 1,30.10^{-2} \text{ S/cm à } 700^\circ\text{C}$$

$$\underline{\text{La}_{9,54}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,31}} : \sigma_{\text{grain}} = 2,55.10^{-2} \text{ S/cm à } 700^\circ\text{C}$$

$$\underline{\text{YSZ}} : \sigma_{\text{grain}} = 1,58.10^{-2} \text{ S/cm à } 700^\circ\text{C}$$

Nous constatons que pour une température de 700°C, l'apatite de composition  $\text{La}_{9,49}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,24}$  possède des propriétés de conduction ionique du même ordre de grandeur que la zircone yttrée. Des valeurs de conductivité ionique près deux fois supérieures à celles de la zircone yttrée sont observées sur la composition  $\text{La}_{9,54}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,31}$  dans cette gamme de température.

Cependant, ces valeurs restent insuffisantes pour l'utilisation de l'apatite de composition la plus excédentaire en oxygène en tant qu'électrolyte pour pile à combustible dans cette gamme de température. En effet, la valeur de conductivité ionique de  $\text{La}_{9,54}$ -iso pourrait répondre au cahier des charges fixé pour l'électrolyte (valeur de 0,1 S/cm), pour une température d'utilisation proche de 900°C. Cet abaissement de température (100°C) est prometteur mais reste insuffisant pour les applications visées.

Néanmoins, il est envisageable d'obtenir des propriétés de conduction beaucoup plus élevées que celles mesurées au cours de ces travaux, en augmentant la durée et/ou la température de frittage afin d'augmenter la taille des grains (et donc diminuer l'effet résistif des joints de grains) pour les massifs de compositions excédentaires en oxygène. En effet, B. Li<sup>[16]</sup> a montré qu'une augmentation de la taille des grains de 2  $\mu\text{m}$  à 5,5  $\mu\text{m}$  (par une augmentation de 150°C de la température de frittage) permet de diviser la résistivité d'un échantillon de composition  $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$  par 50.

De plus, l'étude par diffraction des rayons X, effectuée sur les différents massifs montre également la présence de traces de phase secondaire  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  dues à l'étape d'attrition. Celles-ci peuvent aussi affecter les valeurs de conductivité des matériaux étudiés dans ce chapitre. Afin de s'affranchir de l'étape d'attrition responsable de la pollution des poudres, des essais de synthèse et mise en forme simultanées d'apatite à partir d'un mélange de réactif seront réalisés au chapitre V.2. Projection plasma de suspensions (SPS)

### III.3. Conclusion

Les essais de frittage à 1550°C des poudres d'oxyapatite mises en forme par pressage uniaxial ont mis en évidence des taux de densification pouvant atteindre 98% de la densité théorique pour les mélanges synthétisés à 1200°C et ce quelle que soit la composition de l'apatite. Le phénomène de préfrittage observé pour les poudres d'oxyapatites synthétisées à des températures supérieures ou égales à 1300°C nuit grandement à la densification des massifs. Cependant, le pressage uniaxial engendre une délamination transversale des pastilles sur leur épaisseur qui semble nuire au phénomène de conduction.

La mise en forme par pressage isostatique a permis de s'affranchir du phénomène de délamination rencontré lors des essais par pressage uniaxial et la densification des massifs est donc de meilleure qualité et peut atteindre 99,7 % de la densité théorique. De plus, la porosité semble être très faible et nettement moins importante que par pressage uniaxial avec des densités mesurées par analyse d'image comprise entre 99,1 et 99,7 %.

Nous avons aussi mis en évidence une microstructure semblable pour les massifs obtenus par les deux techniques de pressage ainsi qu'une diminution de la taille des grains qui accompagne l'ajout d'ions  $O^{2-}$  au sein de la structure des oxyapatites. De plus, la porosité semble augmenter lorsque la sur-stœchiométrie en oxygène augmente.

La technique de mise en forme des oxyapatites joue un rôle primordial sur les propriétés de conduction. En effet, l'application d'une pression uniforme sur la poudre évite l'apparition de délamination des massifs. Ce phénomène engendre vraisemblablement l'apparition d'une contribution aux fréquences intermédiaires ( $10^3$ - $10^4$  Hz) pour les massifs mis en forme par pressage uniaxial. Cette contribution augmente alors considérablement la résistance du matériau. Par conséquent, les massifs obtenus par pressage isostatique présentent des valeurs de conductivité trois fois plus élevées que celles des massifs de même composition, élaborés par pressage uniaxial ( $3,08 \cdot 10^{-3}$  S/cm pour La<sub>9,54</sub>-uni et  $7,48 \cdot 10^{-3}$  S/cm pour La<sub>9,54</sub>-iso à 700°C).

Ces travaux ont permis, dans un second temps, de confirmer la nette augmentation des valeurs de conductivité ionique avec l'excès d'atomes d'oxygène au sein de la structure apatite. Cette augmentation est aussi accompagnée d'une diminution progressive des valeurs d'énergie d'activation associée la migration des espèces. En effet, les valeurs de conductivité ionique des grains de compositions sur-stœchiométriques en oxygène La<sub>9,49</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2,24</sub> et

$\text{La}_{9,54}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,31}$  sont supérieures à celles de la zircone yttrée avec des conductivités de grain respectives de  $1,30 \cdot 10^{-2}$  S/cm et  $2,55 \cdot 10^{-2}$  S/cm à  $700^\circ\text{C}$  (Tableau 15).

Composition	conductivité des grains à $700^\circ\text{C}$ ( $10^{-2}$ S/cm)	Energie d'activation $E_a$ (eV)
$\text{La}_{9,38}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,07}$	0,17	0,82
$\text{La}_{9,49}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,24}$	1,30	0,73
$\text{La}_{9,54}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,31}$	2,55	0.69

**Tableau 15 : Valeurs de conductivité à  $700^\circ\text{C}$  et d'énergie d'activation des grains d'oxyapatite**

Une température d'environ  $900^\circ\text{C}$  serait nécessaire pour obtenir des valeurs de conductivité suffisantes pour la composition la plus chargée en oxygène en vue d'une utilisation en tant qu'électrolyte.

Cependant, il est envisageable d'obtenir des propriétés de conduction supérieures à celles obtenues au cours de ce travail en optimisant la microstructure du matériau. L'augmentation de la température et/ou de la durée de frittage pourrait être envisagée pour maximiser la croissance granulaire et diminuer l'effet bloquant des joints de grains afin de se rapprocher d'une valeur de conductivité ionique suffisante à  $700^\circ\text{C}$ .

Une autre méthode de synthèse, s'affranchissant de l'étape d'attrition et permettant d'éliminer la pollution par la phase  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  supposée isolante pourrait aussi être envisagée. Des essais de synthèse / mise en forme par projection plasma de réactifs seront réalisés au chapitre V.2. Projection plasma de suspensions (SPS) dans cette optique.

Enfin, il apparait intéressant de réaliser des affinements 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 et diffusion totale des rayons X sera également couplée à une étude vibrationnelle par spectroscopie Raman de ces composés dans le chapitre suivant.



***CHAPITRE IV.***  
***CARACTERISATION***  
***STRUCTURALE***



## **CHAPITRE IV. CARACTERISATION STRUCTURALE**

Ce chapitre présente l'étude structurale approfondie des poudres d'apatites par diffraction des rayons X et par diffusion totale des rayons X. L'étude par diffraction des rayons X doit permettre de confirmer l'existence d'un domaine de solution solide autour de la composition de référence  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  et pourrait aussi permettre de localiser les différents défauts intrinsèques pouvant résulter du changement de stœchiométrie (lacunes ou interstitiels d'oxygène et lacunes cationiques). Ces défauts ont vraisemblablement un impact majeur sur la mobilité des anions et, par conséquent, sur les propriétés de conduction ionique. Cependant, l'étude bibliographique résumée dans le chapitre I.3.3. Mécanismes de conduction montre que la localisation au sein de la structure des ions oxyde, par des méthodes de diffraction des rayons X classiques, reste délicate. La diffusion totale des rayons X permet d'accéder aux fonctions de distribution de paires de la structure des échantillons, lesquelles sont caractéristiques à la fois de l'ordre à courte et à moyenne distances. Une comparaison plus pertinente de la structure des phases synthétisées est alors possible.

Comme nous l'avons vu précédemment au chapitre II, les diffractogrammes de diffraction obtenus sur les poudres synthétisées via le dioxycarbonate de lanthane  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  révèlent la présence de traces de phases secondaires. En effet, la voie de synthèse utilisée présente l'inconvénient de toujours mener à la présence de pollution par la phase  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  due à l'étape d'attrition. Nous devons donc synthétiser une petite quantité de poudres pures d'apatites sur-stœchiométriques en oxygène et ce sans étape d'homogénéisation par attrition pour réaliser une étude structurale plus fine,

En parallèle, des analyses par spectroscopie vibrationnelle des poudres sont réalisées. Les échantillons de compositions affinées  $\text{La}_{9,38}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,07}$ ,  $\text{La}_{9,49}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,24}$  et  $\text{La}_{9,54}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,31}$  (compositions déterminées par affinement des diagrammes de diffraction des rayons X) synthétisées à  $1500^\circ\text{C}$  via  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  ainsi que des échantillons plus purs de compositions désirées  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ,  $\text{La}_{9,56}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,33}$  et  $\text{La}_{9,67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,51}$  obtenues sans étape d'attrition ont été analysés. Cette étude permettra d'étayer les résultats concernant la signature vibrationnelle du phénomène de conduction déjà obtenus pour les oxyapatites silicatées au lanthane<sup>[46,81,130]</sup>.

Dans une première partie, un rappel des techniques expérimentales utilisées pour ces caractérisations structurales et vibrationnelles est présenté.

## IV.1. Techniques expérimentales

Dans ce chapitre, les techniques de caractérisation structurale employées sont :

- La diffraction des rayons X sur poudre afin de déterminer la structure moyenne,
- La diffusion totale des rayons X sur poudre pour déterminer l'ordre local,
- L'analyse vibrationnelle par spectroscopie Raman.

Ces trois méthodes sont donc détaillées par la suite.

### IV.1.1. Détermination de la structure moyenne par diffraction des rayons X sur poudre

#### *IV.1.1.1. Analyses par diffraction des rayons X*

Dans un premier temps, les analyses par diffraction des rayons X sont réalisées, à température ambiante, à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 advance monochromatique avec la radiation  $K\alpha_1$  du cuivre.

La diminution du facteur de structure lorsque l'angle  $2\theta$  augmente, entraîne une diminution de l'intensité des pics présents aux grands angles  $2\theta$ . Afin d'améliorer la statistique de comptage avec des temps de pose raisonnables, ces derniers ont été augmentés aux grands angles. Les conditions expérimentales de mesure sont les suivantes :

La mesure est réalisée de 17 à 148 ° ( $2\theta$ ), par pas de 0,01° ( $2\theta$ ), avec quatre temps de pose différents ( $T = 5,2$  s pour un pas de 0,01°) :

- Un temps T pour les mesures de 0 à 53° ( $2\theta$ )
- Un temps T\*2 pour les mesures de 53 à 90° ( $2\theta$ )
- Un temps T\*4 pour les mesures de 90 à 130° ( $2\theta$ )
- Un temps T\*8 pour les mesures de 130 à 148° ( $2\theta$ )

Une fois les mesures réalisées, les valeurs d'intensité en fonction des angles de diffraction peuvent être appliquée au logiciel FullProf<sup>[131]</sup> qui sera utilisé pour réaliser les affinements structuraux.

#### IV.1.1.2. Affinement de structure

Le principe est d'ajuster par la méthode des moindres carrés les paramètres structuraux de sorte que le diagramme de diffraction calculé à partir de ces paramètres structuraux soit le plus en accord possible avec les données expérimentales.

Différents groupes d'espace sont utilisés dans la littérature pour décrire la structure des apatites<sup>[38,132,68]</sup>. Trois groupes d'espace sont possibles pour les apatites 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<sup>[62]</sup> 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 un auteur, Tolchard<sup>[63]</sup>, pour réaliser des simulations atomiques de celles ci. Le groupe d'espace  $P6_3/m$  (

Tableau 16) contient un degré de liberté moindre qui se traduit par la présence d'un plan miroir perpendiculairement à la direction [001].

Expérimentalement, les essais d'affinement de structure montrent que le groupe d'espace  $P6_3/m$  donne de bonnes valeurs de facteur d'accord<sup>[133]</sup> et sera utilisé pour tous les affinements des différentes compositions.

La représentation de la structure apatite et les notations concernant la position des atomes dans le groupe d'espace  $P6_3/m$  sont données à la Figure 75.

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+ ½/2), (1/3 ; 2/3 ; ½-z)
La2		
Si	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(1)		
O(2)		
		(x; y; z); (1-x; 1-y; 1-z) (1-x; 1-y; ½+z) (x; y; ½-z)
O(3)	12i	(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)

Tableau 16 : Sites de symétrie selon les tables internationales de cristallographie du groupe d'espace  $P6_3/m$  [30,134]

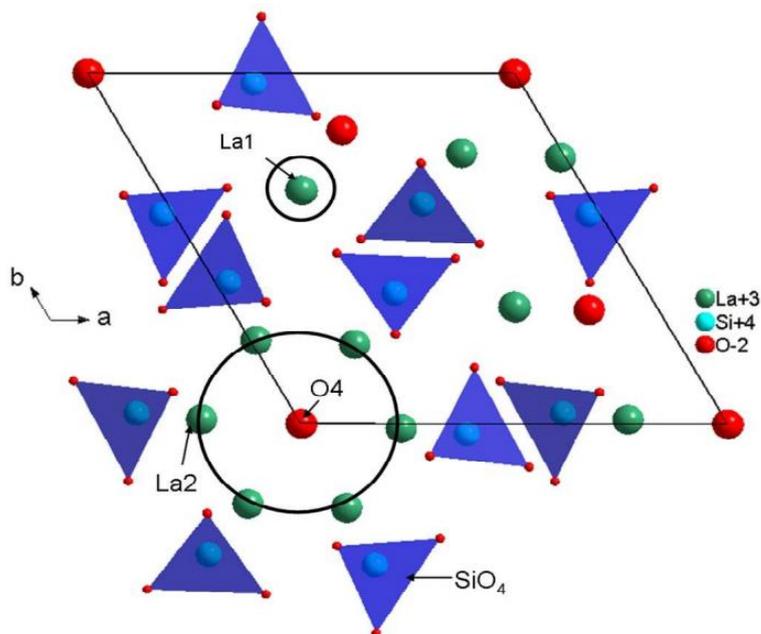
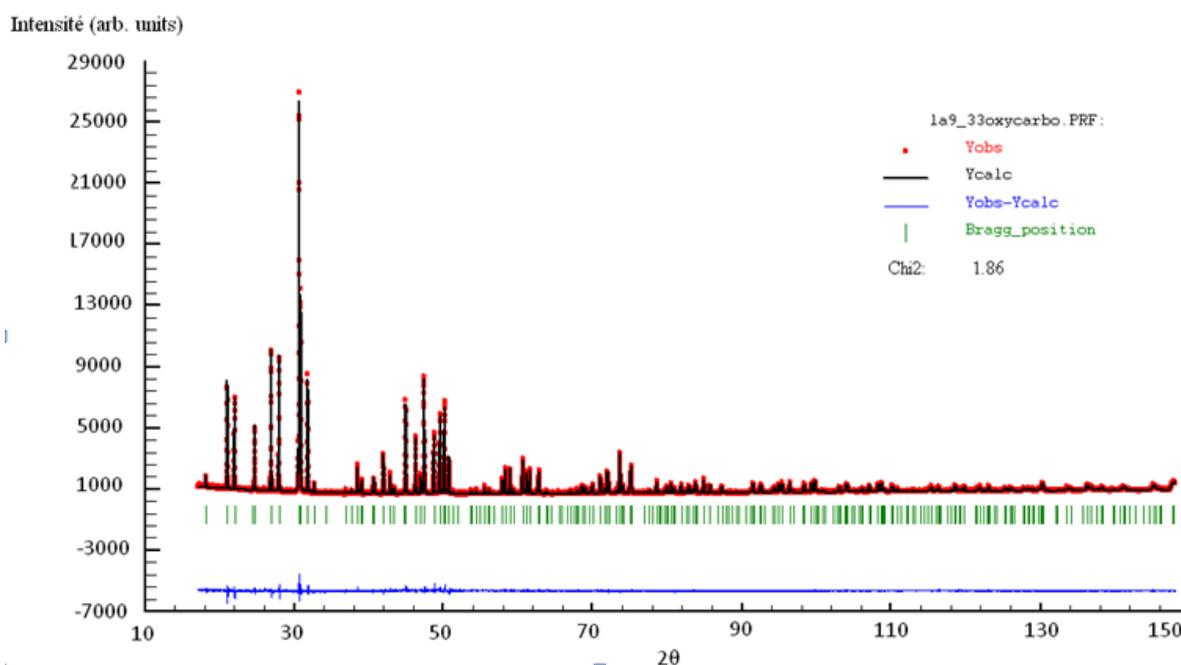


Figure 75 : Représentation de la structure cristalline de  $La_{9,33}(SiO_4)_6O_2$  dans le groupe d'espace  $P6_3/m$

Les calculs ont donc été effectués dans le groupe d'espace  $P6_3/m$ , en jouant sur les paramètres de maille, les positions atomiques et les paramètres de déplacement atomique. A cela s'ajoute les paramètres d'erreur de positionnement de l'échantillon, le facteur d'échelle, le fond continu et les paramètres de forme des profils de raies.

La Figure 76 présente un exemple d'affinement où figurent les valeurs expérimentales, calculées, les positions de bragg ainsi que l'erreur entre valeurs calculées et expérimentales et la valeur de Chi2 fonction de la qualité de l'affinement.



**Figure 76 : Exemple d'affinement par la méthode Rietveld : Diagramme de diffraction observé (ronds rouges) et calculés (trait plein noir). Les traits verticaux (en vert) représentent les positions de bragg et la courbe inférieure (en bleu) représente la différence entre les points calculés et les valeurs mesurées**

Les paramètres structuraux, que ce soient les paramètres de maille, les positions atomiques ou encore les taux d'occupation de site sont alors calculés. Par la suite, l'évolution des paramètres de déplacement anisotrope peut être étudiée. Un facteur d'agitation thermique anisotrope, noté  $U_{ij}$ , est attribué à chacun des sites pour caractériser les sphères d'agitation thermique. Ces paramètres caractérisent la densité de probabilité de présence d'un atome autour de sa position moyenne. Ces paramètres sont les composantes d'un tenseur de rang 2. Les éléments d'indices 11, 22 et 33 se réfèrent respectivement aux directions a, b et c. D'une façon générale, une valeur non nulle indique la présence d'un désordre de position atomique

d'origine dynamique ou d'un désordre d'origine statique. Le groupe d'espace  $P6_3/m$  entraîne les contraintes de symétrie suivantes :

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

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

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

Les ellipsoïdes d'équiprobabilité de présence correspondant aux paramètres de déplacement atomique peuvent ensuite être tracés à l'aide du logiciel Diamond<sup>[135]</sup> afin de visualiser la maille de l'oxyapatite ainsi que les paramètres de déplacement anisotrope. Le logiciel Diamond nous permet aussi de relever les distances interatomiques au sein de la structure de nos échantillons.

#### IV.1.2. Détermination de l'ordre local

##### IV.1.2.1. Diffusion totale des rayons X

Les techniques de diffraction traditionnelles sont focalisées sur la mesure précise des positions et intensités des pics de Bragg. Ces grandeurs permettent de remonter à la structure moyenne du composé étudié. Par contre, la diffusion diffuse (i.e. hors diffusion de Bragg) n'est généralement pas prise en compte bien qu'elle soit également caractéristique d'informations structurales intéressantes (en particulier sur le désordre structural présent dans l'échantillon). La technique de diffusion totale au contraire se focalise comme son nom l'indique sur la mesure précise de

toute l'intensité diffusée par l'échantillon (i.e. diffusion de Bragg et diffusion diffuse) (Figure 77). Elle permet alors de remonter à la fonction de distribution de paires de l'échantillon étudié. C'est donc une technique très puissante pour l'étude structurale des composés désordonnés et notamment des composés amorphes.

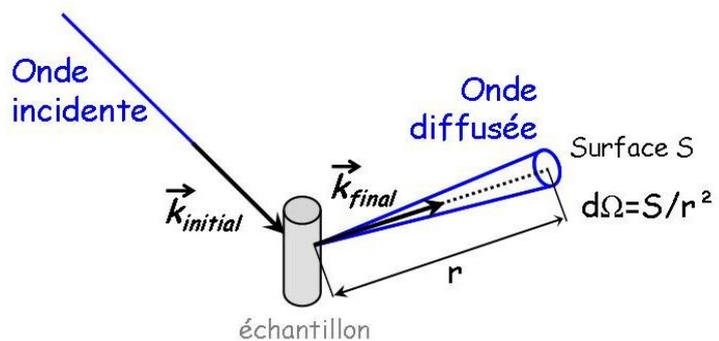


Figure 77 : Grandeurs associées au phénomène de diffusion de RX

### **Principe de la diffusion totale**

Lors d'une expérience de diffusion totale, la section efficace différentielle de diffusion  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  de l'échantillon (qui représente le nombre de photons diffusés élastiquement par unité de temps dans un angle solide  $d\Omega$ ) est mesurée, dans les directions définies par le vecteur de diffusion  $\vec{Q}$ . Ce dernier est défini par  $\vec{Q} = \vec{k}_{final} - \vec{k}_{initial}$ .  $\vec{k}_{final}$  et  $\vec{k}_{initial}$  représentent les vecteurs d'ondes des ondes diffusée et incidente (Figure 77).

Dans le cas habituel d'échantillon isotrope, l'intensité est mesurée en fonction de la norme  $Q$  et sa direction n'est donc plus prise en compte. Cette norme a pour valeur  $Q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$  avec  $\lambda$  la longueur d'onde du rayonnement incident, et  $\theta$  la moitié de l'angle de diffusion  $2\theta$ . La section efficace différentielle, mesurée dans une direction  $\vec{Q}$  s'écrit suivant l'équation (31) :

$$(31) \quad \frac{d\sigma}{d\Omega} = I(\vec{Q}) = \langle A(\vec{Q}) A^*(\vec{Q}) \rangle = \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N f_j f_k^* \langle e^{i\vec{Q} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_k)} \rangle$$

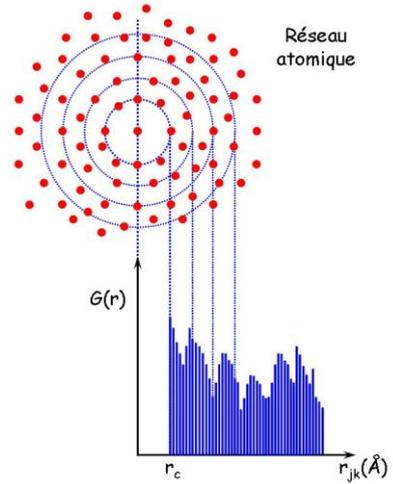
avec  $N$  : nombre d'atomes dans l'échantillon,  $f_j$  le facteur de diffusion de l'atome  $j$  et  $\vec{r}_j$  le vecteur position de l'atome  $j$ . L'intensité, ainsi définie, ne fournit pas d'informations directes sur les positions atomiques mais nous renseigne sur les vecteurs interatomiques  $\vec{r}_j - \vec{r}_k$ .

### **Fonction de distribution de paires (PDF)**

Si on définit la fonction de distribution de paires  $G(r)$ , on peut montrer qu'il existe une relation par transformée de Fourier entre cette fonction et le facteur de structure de diffusion totale normalisée  $S(Q)$  (équation (32)):

$$(32) \quad 4\pi\rho_0 r(G(r) - 1) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty Q(S(Q) - 1) \sin(Qr) dQ$$

La fonction de distribution de paires représente la probabilité de trouver dans la structure une paire d'atomes séparés d'une distance  $r$ . C'est une fonction monodimensionnelle qui présente des pics pour les valeurs de  $r$  égales aux distances interatomiques. La Figure 78 illustre la construction d'une telle fonction, chaque atome étant pris pour origine et la moyenne réalisée sur l'ensemble des atomes de l'échantillon.



**Figure 78 : Schéma représentant la construction de fonction de distribution de paires  $G(r)$**

Notons que pour une distance inférieure à  $r_c$ , la fonction est nulle. Cette distance est caractéristique des plus courtes distances interatomiques présentes dans la structure. Notons également que  $G(r)$  oscille autour de 1 lorsque  $r$  devient grand.

### **Cas des échantillons polyatomiques**

Dans le cas où l'échantillon contient plusieurs types d'atomes, la fonction de distribution de paire (PDF) peut s'écrire de la manière suivante (équation (33)) :

$$(33) \quad G(r) - 1 = \sum_{\alpha=1}^n \sum_{\beta=1}^n \gamma_{\alpha\beta} (g_{\alpha\beta}(r) - 1)$$

Avec  $g_{\alpha\beta}(r)$  la fonction de distribution de paires partielle pour les paires  $\alpha$  et  $\beta$  et  $\gamma_{\alpha\beta}$  son poids (ou coefficient de Faber-Ziman) dans la fonction de paires totale. Le poids s'exprime selon l'équation (34):

$$(34) \quad \gamma_{\alpha\beta} = \frac{c_{\alpha} c_{\beta} f_{\alpha} f_{\beta}}{\left( \sum_{i=1}^n c_i f_i \right)^2}$$

Pour un système contenant  $n$  types d'atomes, il y a  $n(n+1)/2$  fonctions de paires partielles  $g_{\alpha\beta}(r)$ . Le poids  $\gamma_{\alpha\beta}$  quant à lui est d'autant plus élevé que les concentrations  $c_{\alpha}$  et  $c_{\beta}$  et/ou les facteurs de diffusion atomiques sont élevés.

#### IV.1.2.2. Protocole expérimental

##### Montage

Le diffractomètre utilisé pour cette étude, a été développé au laboratoire SPCTS. Il est constitué des éléments suivants (Figure 79) : un tube scellé constitué d'une anode en molybdène et jouant le rôle de source RX (la raie utilisée est une raie moyenne composée du doublet  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$  du molybdène avec une longueur d'onde  $\lambda_{K\alpha_1} = 0,7093 \text{ \AA}$ ) ; un monochromateur dont le principe est basé sur les réflexions de Bragg et qui rend le faisceau monochromatique grâce à un monocristal de graphite qui a été taillé suivant les plans cristallographiques (002) ; une tête goniométrique qui sert de support au capillaire contenant la poudre et qui doit être réglée de manière à ce que l'axe du capillaire coïncide avec l'axe de rotation du goniomètre ; deux collimateurs constitués de fentes de 1 et 2 mm (le collimateur avant permet de définir un faisceau incident quasi-parallèle tandis que le collimateur arrière définit la direction de mesure  $2\theta$ ) ; un détecteur à scintillation permettant de compter les photons diffusés par l'échantillon.

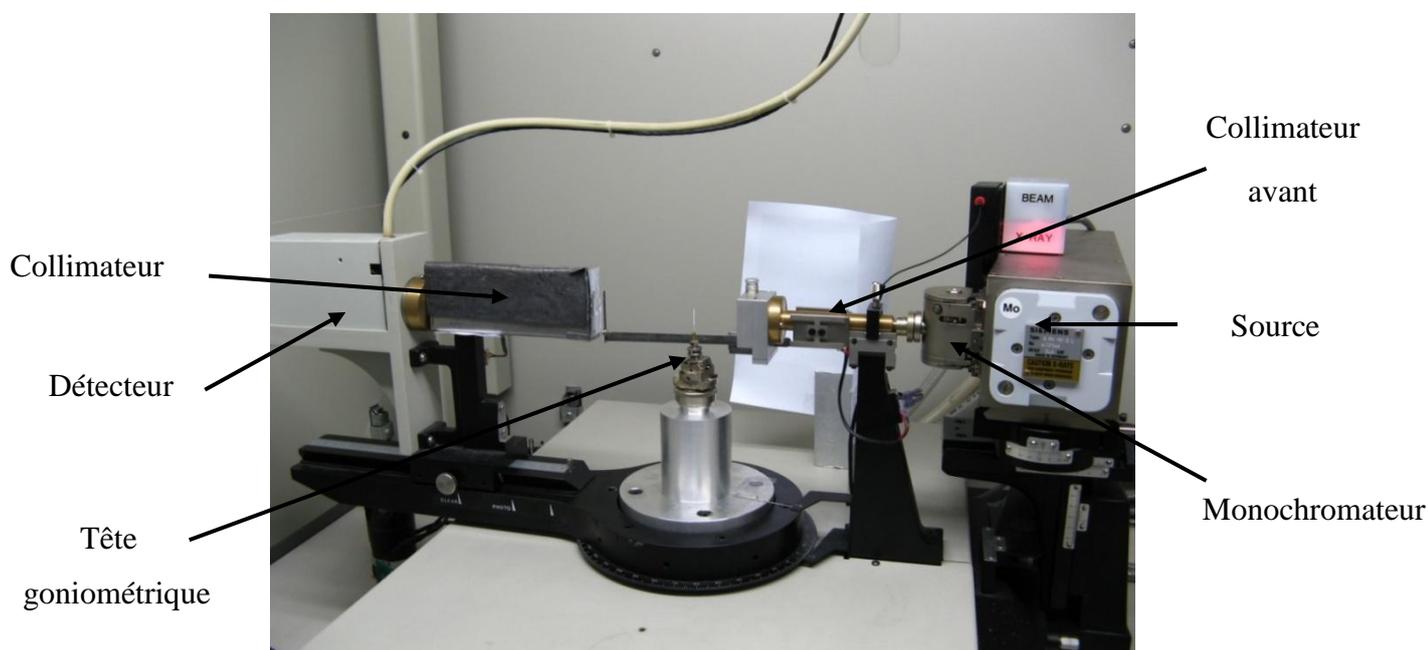


Figure 79 : Montage du diffractomètre utilisé en diffusion totale des rayons X

### **Calcul des coefficients d'absorption et choix des diamètres de capillaires**

Afin de limiter l'absorption du faisceau de rayons X incident par la poudre et donc de minimiser les corrections d'absorption, il est nécessaire de déterminer les coefficients d'absorption linéaire  $\mu$  de chaque composé et de prévoir un diamètre de capillaire adéquat.

Les coefficients d'absorption massique  $\mu / \rho$  sont tout d'abord calculés pour chacune des compositions étudiées, d'après la formule suivante (équation (35)):

$$(35) \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_{total} = \sum_i X_i \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_i$$

$X_i$  représente la fraction massique et  $(\mu/\rho)_i$  le coefficient d'absorption massique de chaque élément  $i$  (La, Si ou O). Celui-ci est directement disponible dans les Tables Internationales de Cristallographie. La masse volumique  $\rho$ , quant à elle, est calculée en considérant que la compacité à l'intérieur du capillaire est de l'ordre de 50%.

Il suffit enfin de déterminer le rayon  $r$  du capillaire de telle sorte que  $\mu.r \approx 1$ . Cette valeur n'est cependant généralement pas obtenue, un diamètre supérieur à celui calculé est alors choisi. Des capillaires de diamètre voisin de 0,3 mm seront utilisés.

### **Acquisition des spectres**

Le capillaire, rempli de poudre, est placé sur la tête goniométrique et réglé de manière à rester dans le centre du faisceau incident et permettre ainsi sa diffusion quelle que soit sa position. Cet ajustement s'effectue à l'aide d'une lunette et de deux types de réglages, à savoir le berceau et la translation de la tête goniométrique.

L'acquisition des spectres s'effectue ensuite directement sur un ordinateur relié au diffractomètre, à l'aide du logiciel XTSScan développé au laboratoire. L'intensité diffuse est collectée par un détecteur dont la position varie en fonction de l'angle  $2\theta$ . Les paramètres d'acquisition sont les suivants :

$$Q_{min} = 0 \text{ \AA}^{-1} \text{ (ou } 2\theta = 0^\circ)$$

$$Q_{max} = 17 \text{ \AA}^{-1} \text{ (ou } 2\theta \approx 147,29^\circ)$$

$$\text{Pas } \Delta Q = 0,02 \text{ \AA}^{-1}$$

$$\text{Temps de pause } t = 240\text{s}$$

Pour chaque échantillon, deux mesures sont effectuées : la première avec un filtre et la deuxième sans. Cela permet dans la suite du traitement des diagrammes, de mettre en évidence et corriger la fluorescence.

### **Corrections des données brutes**

La fonction de distribution de paires étant obtenue par transformée de Fourier du facteur de structure  $S(Q)$ , celui-ci doit être obtenu à partir de l'intensité expérimentale. Cependant, lors de la mesure, des contributions parasites (fluorescence, diffusion multiple, diffusion Compton, diffusion de l'air dans l'enceinte ou encore diffusion par le capillaire) participent au signal enregistré. Des corrections doivent donc être effectuées dans le but d'obtenir seulement le signal de diffusion propre à l'échantillon. A cela s'ajoute des corrections d'absorptions propres à l'échantillon et des corrections de polarisation du rayonnement diffusé. L'ensemble des procédures de correction est relativement complexe et ne sera pas décrit ici. Il a déjà fait l'objet d'une description détaillée dans le cadre d'une autre étude<sup>[136]</sup>.

Avant de réaliser ces corrections, il est nécessaire de calculer les coefficients d'absorption  $\mu$  des échantillons en connaissant leur masse volumique réelle  $\rho$ . Celle-ci est obtenue en divisant la masse de poudre introduite dans le capillaire par le volume occupé par cette poudre.

Les différentes corrections à effectuer sont réalisées à l'aide d'algorithmes et permettent d'obtenir la fonction  $S(Q)$  exempte de tous signaux parasites. La fonction de distribution de paires  $G(r)$  est ensuite calculée grâce au logiciel REDUWAXS<sup>[137]</sup>. La Figure 80 illustre le passage de l'intensité brute  $I(Q)$  à la fonction de distribution de paires  $G(r)$ . Celle-ci présente des pics caractéristiques des distances interatomiques. Pour des distances inférieures à 1,5 Å, les oscillations observées ne sont que le résultat d'une correction des données imparfaite. Ce type de comportement est toujours observé (plus ou moins marqué selon la qualité des corrections) mais n'est pas gênant dans notre cas car les oscillations se situent à des distances inférieures aux distances interatomiques.

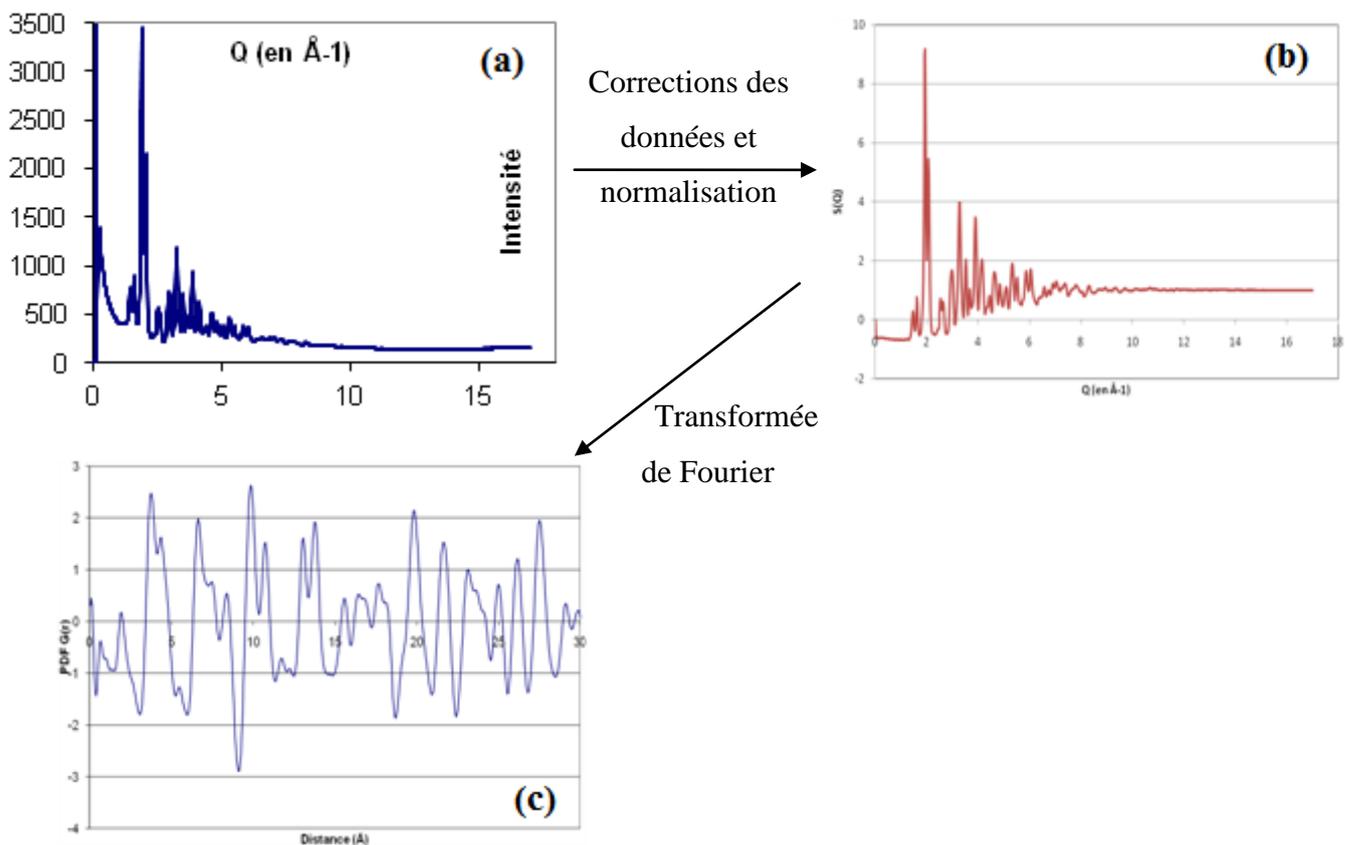


Figure 80 : Représentation de  $I(Q)$  (a),  $S(Q)$  après corrections (b) et  $G(r)$  après transformée de Fourier (c)

### IV.1.3. Analyse par spectroscopie Raman

La spectrométrie 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 engendre une diffusion avec de nouvelles pulsations et de nouveaux vecteurs d'onde : il s'agit donc d'une diffusion inélastique (annexe 2).

L'ensemble des spectres Raman a été enregistré à 514,532 nm (avec une puissance de 300 mW), en mode triple soustractif (1800 traits/mm), avec un trou confocal de 100  $\mu\text{m}$ . Les spectres présentés dans ce manuscrit sont tous corrigés du facteur de Bose ainsi que du facteur de diffusion par la relation (36) :

$$(36) \quad I_{\text{corr}}^{\text{Stokes}} = I_{\text{OBS}}^{\text{Stokes}} \frac{v_M (1 - e^{-\frac{hv_M}{k_B T}})}{(v_0 - v_M)^4}$$

Ils sont également tous moyennés ce qui permet une normalisation sans parti pris sur le choix d'une bande particulière dans le spectre.

## IV.2. Oxyapatites synthétisées via $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (Chapitre II)

Les poudres les plus « pures » synthétisées à 1500°C pendant 4h au chapitre II peuvent être caractérisées de façon plus fine dans le but d'observer l'évolution des paramètres structuraux lorsque la sur-stœchiométrie en oxygène augmente au sein des oxyapatites. Les affinements de structure réalisés donneront accès aux taux d'occupation en lanthane permettant de déterminer les compositions réelles dites « affinées » des poudres d'apatite synthétisées.

L'ordre local ne sera pas étudié pour les poudres d'apatites synthétisées via  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ . En effet, ces poudres présentent systématiquement des traces de phase secondaire  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  due à l'étape d'attrition à l'aide des billes de zircon. Seules les poudres pures synthétisées à cet effet (paragraphe IV.2.3) seront étudiées par diffusion totale des rayons X.

### IV.2.1. Résultats préliminaires

Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudres des trois échantillons d'oxyapatites de compositions théoriques  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ,  $\text{La}_{9,56}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,33}$  et  $\text{La}_{9,67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,51}$  synthétisés via le protocole mis en place au chapitre II (avec le réactif  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ) sont présentés à la Figure 81. Le domaine angulaire présenté, entre 20 et 33° (2 $\theta$ ), permet de mettre en évidence la présence de traces de phases secondaires  $\text{La}_2\text{SiO}_5$ ,  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  ou  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ .

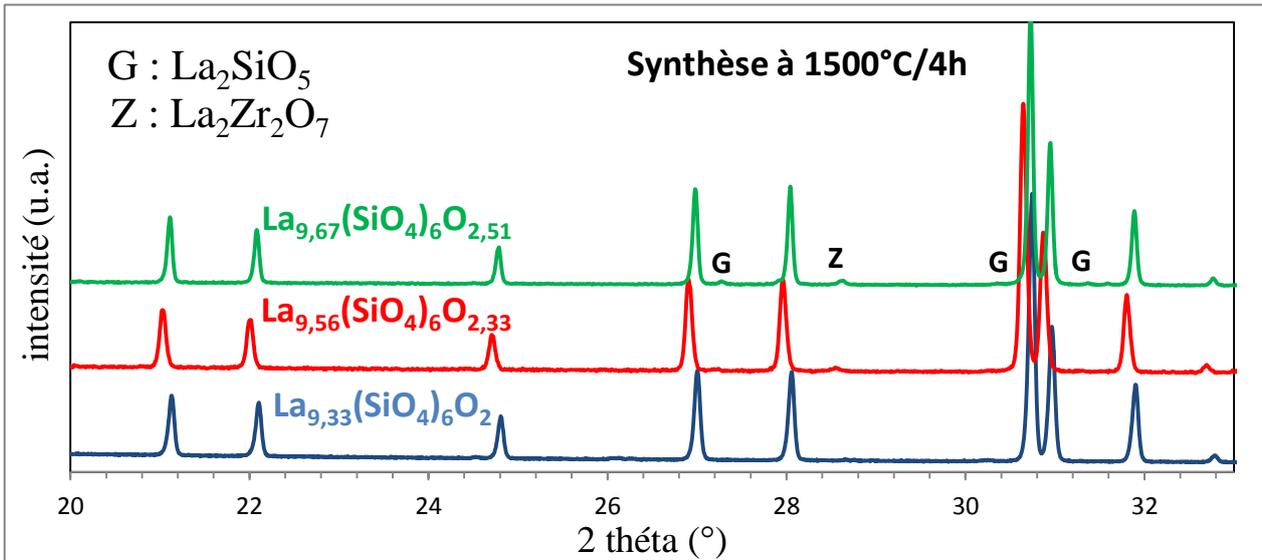


Figure 81 : Diffractogrammes RX des compositions supposées  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ,  $\text{La}_{9,56}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,33}$  et  $\text{La}_{9,67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,51}$  (seules les phases secondaires sont indexées)

Cette mesure fine confirme la pollution (déjà observée au chapitre II) des mélanges, par la zirconite des billes d'attrition formant la phase  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  et met aussi en évidence la présence de traces de phase secondaire  $\text{La}_2\text{SiO}_5$ . L'intensité des pics correspondant à cette dernière ( $2\theta = 27,3, 30,4$  et  $31,4$ ) semble augmenter avec la sur-stœchiométrie en oxygène des poudres. En effet, en terme semi-quantitatif, l'échantillon  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  synthétisé à  $1500^\circ\text{C}$  présente très peu de phase secondaire  $\text{La}_2\text{SiO}_5$ . Par conséquent, plus la sur-stœchiométrie en oxygène est favorisée par l'ajout de  $\text{La}_2\text{O}_3$  au cours de la synthèse, plus la quantité de phase secondaire  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  augmente. Cette phase secondaire, riche en oxyde de lanthane, modifie par conséquent la stœchiométrie de l'apatite.

#### IV.2.2. Evolution des paramètres structuraux avec la composition de l'apatite

Les affinements de structure ont été réalisés, par la méthode Rietveld, sur les poudres de compositions théoriques respectives  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ,  $\text{La}_{9,56}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,33}$  et  $\text{La}_{9,67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,51}$ , issues du protocole de synthèse via  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  (chapitre II). Les diagrammes observés, calculés et la différence sont présentés à la Figure 82.

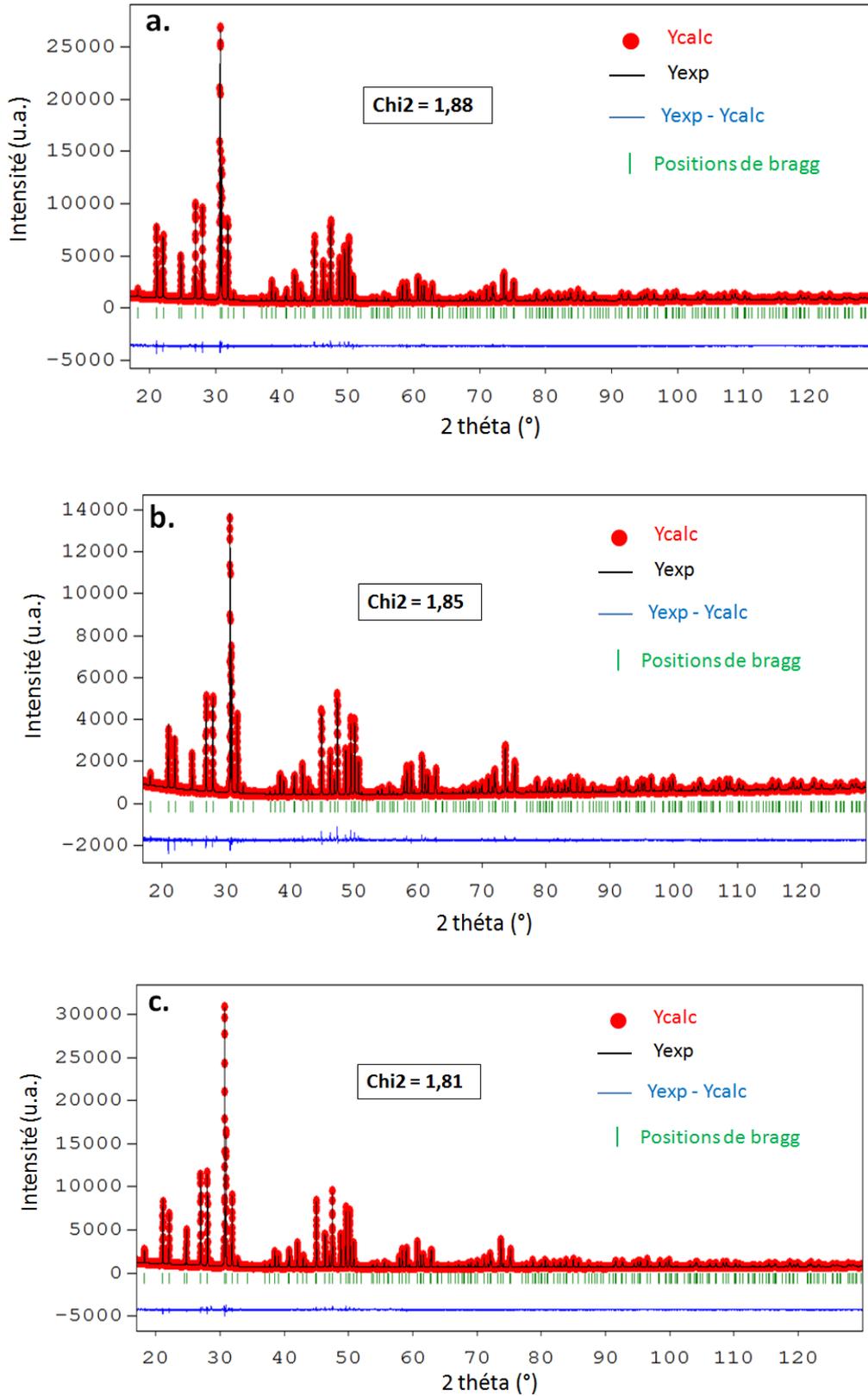


Figure 82 : Affinements par la méthode Rietveld des échantillons de compositions visées a)  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  b)  $\text{La}_{9,56}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,33}$  et c)  $\text{La}_{9,67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,51}$  synthétisés à 1500°C pendant 4h via  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  comme réactif

Les affinements réalisés sont de très bonne qualité, en effet les différences entre diagrammes expérimentaux et théoriques sont faibles avec des valeurs de chi2 basses (comprises entre 1,81 et 1,88).

Les paramètres structuraux affinés sont donnés dans le Tableau 17. Les erreurs estimées par la méthode de Rietveld sont données entre parenthèses et portent sur le dernier chiffre significatif.

compositions théoriques	$\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	$\text{La}_{9,56}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,33}$	$\text{La}_{9,67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,51}$
<b>a (en Å)</b>	9,7248 (1)	9,7234 (1)	9,7215 (1)
<b>c (en Å)</b>	7,1882 (1)	7,1852 (1)	7,1861 (1)
<b>La1, 4f (1/3,2/3, z)</b>			
z	0,0016 (3)	0,0015 (3)	0,0010 (3)
g	0,846	0,873	0,885
<b>La2, 6h (x, y, 1/4)</b>			
x	0,0136 (1)	0,0124 (1)	0,0126 (1)
y	0,2440 (1)	0,2404 (1)	0,2399 (1)
<b>Si1, 6h (x, y, 1/4)</b>			
x	0,4022 (3)	0,4044 (4)	0,4034 (3)
y	0,3712 (3)	0,3758 (4)	0,3742 (3)
<b>O1, 6h (x, y, 1/4)</b>			
x	0,3220 (8)	0,3247 (9)	0,3239 (8)
y	0,4804 (9)	0,4771 (9)	0,4811 (7)
<b>O2, 6h (x, y, 1/4)</b>			
x	0,5910 (7)	0,5923 (9)	0,5909 (7)
y	0,4697 (7)	0,4771 (9)	0,4689 (7)
<b>O3, 12i (x, y, z)</b>			
x	0,3419 (5)	0,3430 (6)	0,3445 (5)
y	0,2551 (6)	0,2559 (7)	0,2568 (5)
z	0,0741 (6)	0,0734 (7)	0,0720 (6)
<b>O4, 2a (0, 0, 1/4)</b>			

Tableau 17 : Paramètres structuraux déterminés par la méthode Rietveld pour les trois compositions

Les positions calculées à la fin de l'affinement de la composition  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  sont similaires à celles proposées par Léon-Reina<sup>[22]</sup>, Masubuchi<sup>[72]</sup>, Okudera<sup>[71]</sup>, Lambert<sup>[73]</sup> ou encore Iwata<sup>[133]</sup>. La diminution des paramètres de maille et l'évolution des positions atomiques de la structure de l'oxyapatite sont relativement faibles, de l'ordre de quelques millièmes d'Angström, lorsque de l'oxygène est introduit en excès dans la structure. Ces

variations suggèrent clairement que des phases sur-stœchiométriques en oxygène ont bien pu être synthétisées.

Les paramètres de maille déterminés sont similaires à ceux précédemment déterminés dans la littérature<sup>[22,36,71,73,72,81,133]</sup>. Il est à noter que les atomes O2 et O3 présentent des variations de position plus importantes que les autres atomes. Les taux d'occupation du lanthane La1, qui ont été affinés, sont inférieurs à 1 quelle que soit la composition ce qui est cohérent avec les phases déficientes en lanthane. En effet, les lacunes cationiques de ces trois compositions d'apatites sont situées sur le site La1(4f) (taux d'occupation g compris entre 0,846 pour la composition  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  et 0,885 pour la composition  $\text{La}_{9,67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,51}$ ). Ces positions sont relativement éloignées des grands tunnels de conduction.

Nous pouvons calculer, à l'aide des taux d'occupation affinés (g), les compositions réelles dites « affinées » des apatites synthétisées. A l'aide de la relation suivante, nous calculons le taux d'occupation vrai ( $g_{\text{réel}}$ ) :

$$g_{\text{réel}} = g_{\text{FP}} \cdot \frac{\text{multiplicité générale}}{\text{multiplicité du site}}$$

où  $g_{\text{FP}}$  est les taux d'occupation des lanthanes La1 et La2 affinés à l'aide de Fullprof. La multiplicité générale du groupe d'espace  $P6_3/m$  est égale à 12.

Pour la phase visée stœchiométrique en oxygène, la composition affinée est alors  $\text{La}_{9,38}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,07}$ . Pour les échantillons sur-stœchiométriques en oxygène, les compositions obtenues sont respectivement  $\text{La}_{9,49}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,24}$  et  $\text{La}_{9,54}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,31}$ . Ce résultat confirme l'existence d'un domaine de solution solide dans le système binaire  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  autour de la composition de référence  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ . Cependant, la sur-stœchiométrie en oxygène reste toutefois inférieure à celle désirée (2,31 contre 2,51 au maximum). Ceci est en accord avec l'augmentation de quantité de phase secondaire  $\text{La}_2\text{SiO}_5$ , riche en lanthane, en proportion non négligeable lors de l'ajout d'oxyde de lanthane.

Dans, ce cas, les poudres analysées ne sont pas de qualité suffisante pour que les paramètres de déplacement anisotrope calculés soient significatifs. Ils ne sont donc pas étudiés.

Les structures des apatites synthétisées peuvent tout de même être représentées, à l'aide du logiciel Diamond. Celles des échantillons  $\text{La}_{9,38}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,07}$  et  $\text{La}_{9,54}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,31}$  sont

reportées sur la Figure 83 afin de visualiser l'influence de l'ajout d'atomes d'oxygène dans la structure sur la maille de l'oxyapatite.

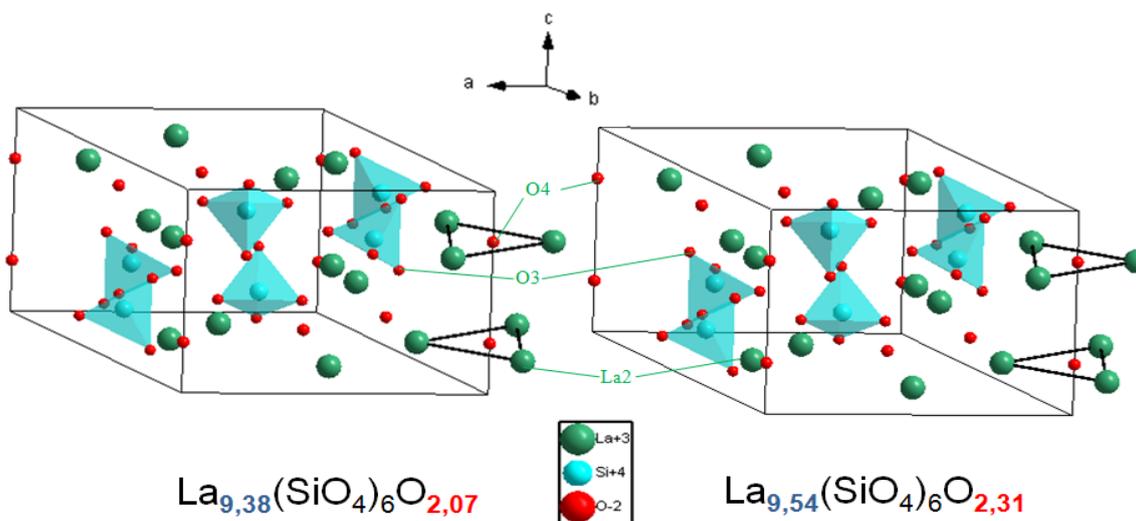


Figure 83 : Vue en perspective de la maille et des ellipsoïdes d'équiprobabilité des échantillons  $\text{La}_{9,38}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,07}$  et  $\text{La}_{9,54}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,31}$

Le logiciel Diamond permet aussi, à partir de ces structures, de calculer les distances interatomiques La2–O4 qui correspondent au rayon des grands tunnels ainsi que la valeur moyenne de la distance silicium-oxygène Si-O. La mesure de ces distances permet de comparer les structures à travers l'évolution de la surface que forment les triangles de lanthane (Tableau 18).

	$\text{La}_{9,38}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,07}$	$\text{La}_{9,54}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,31}$
distance La2-O4 (Å)	2,182 (2)	2,143 (2)
Surface du triangle de lanthane (Å <sup>2</sup> )	6,150 (4)	5,927 (4)
distance Si -O (Å)	1,597 (6)	1,597 (6)

Tableau 18 : Distance lanthane-oxygène, distance silicium –oxygène, et surface des triangles de lanthane des compositions  $\text{La}_{9,38}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,07}$  et  $\text{La}_{9,54}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,31}$

La variation de la distance Si-O est de l'ordre du dix-millième d'angström, soit inférieure à l'erreur expérimentale. Elle est donc négligeable. Ce résultat est cohérent car les tétraèdres SiO<sub>4</sub> sont des polyèdres par nature très rigides, et ne présentent donc aucune évolution avec la stœchiométrie comme cela a déjà été observé dans la littérature<sup>[45]</sup>. Cette distance est du même ordre de grandeur que celles déjà mesurées dans la littérature<sup>[22,71,73,133]</sup> voisines de 1,60 Å. Par contre, le rayon des grands tunnels de conduction de l'apatite (distance La2-O4) diminue au fur et à mesure que des ions oxyde sont introduits dans la maille de l'apatite<sup>[45]</sup>. En effet, une diminution de 4 centièmes d'Angstrom est relevée entre les compositions La<sub>9,38</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2,07</sub> et La<sub>9,54</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2,31</sub>. Les valeurs du rayon des grands tunnels calculées dans ce travail (voisins de 2,15 Å) sont plus faibles que celles relevées dans la littérature<sup>[22,71,73,133]</sup> voisines de 2,50 Å.

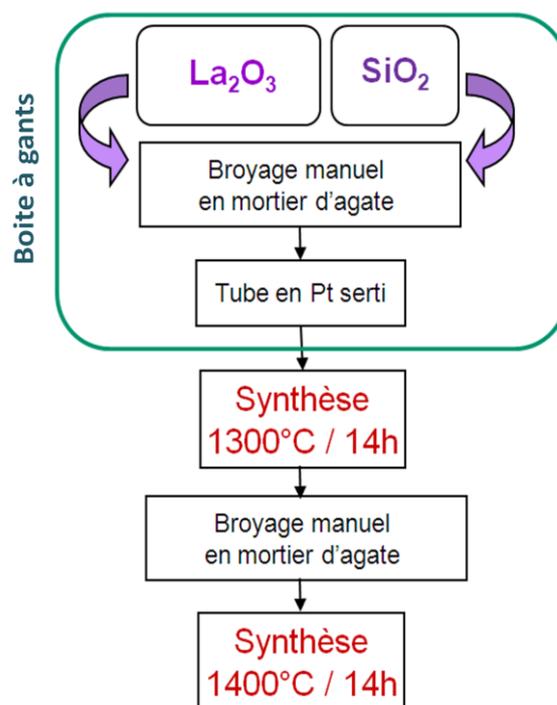
Ce phénomène s'accompagne d'une forte diminution de la surface des triangles de lanthane quand la sur-stœchiométrie en oxygène augmente au sein de la structure. En effet, une variation de la surface de ces triangles, de l'ordre de 4% est observée entre les deux compositions. Yoshioka<sup>[76]</sup> a également relevé ce comportement sur des phases similaires. La diminution de la surface des triangles de lanthane avec l'augmentation de la sur-stœchiométrie en oxygène provient d'une différence de charge négative-positive plus importante avec l'excès en oxygène dans les canaux formés par les La2, ce qui entraîne une contraction des triangles de lanthane.

Des affinements structuraux réalisés sur des poudres d'apatite pures permettraient d'envisager d'obtenir des valeurs de paramètre de déplacement anisotrope cohérentes et d'observer leur évolution en fonction de la sur-stœchiométrie en oxygène au sein de la structure apatite. Par conséquent, le chapitre suivant présente la synthèse de poudres d'apatite pures, dites « de référence », de compositions La<sub>9,33</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, La<sub>9,56</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2,33</sub> et La<sub>9,67</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2,51</sub>.

### IV.3. Oxyapatites pures

#### IV.3.1. Synthèse

Les synthèses présentées dans cette partie ont été effectuées par voie solide. Il est nécessaire de s'affranchir de l'étape d'attrition qui pollue le mélange (formation de la phase  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ) d'où l'utilisation de réactifs de départ (silice et oxyde de lanthane) de haute pureté et très réactifs (granulométrie fine) afin qu'ils puissent être homogénéisés manuellement. L'oxyde de lanthane  $\text{La}_2\text{O}_3$  étant très hygroscopique, les synthèses se font en boîte à gants sous atmosphère d'azote (< 0,1 ppm d' $\text{O}_2$  et < 0,1 ppm d' $\text{H}_2\text{O}$ ) pour que ce dernier ne réagisse pas avec l'air ambiant. Le protocole de synthèse appliqué est présenté à la Figure 84.



**Figure 84 : Protocole de synthèse d'oxyapatites de référence**

Les réactifs sont introduits en boîte à gants où ils sont pesés de manière à obtenir la stoechiométrie désirée puis sont longuement broyés et homogénéisés manuellement dans un mortier en agate. La quantité totale de matière utilisée est faible (0,2 g) pour une meilleure homogénéisation des réactifs par un simple broyage manuel. Cette technique permettra de s'affranchir de l'étape d'attrition engendrant une pollution due à la zircone des billes. Le tout est ensuite inséré dans un tube en platine serti afin de minimiser les contacts avec l'atmosphère extérieure. Le tube serti est alors sorti de la boîte à gants pour être soumis à deux cycles thermiques successifs, séparés par une étape de broyage manuel en mortier d'agate<sup>[46]</sup>. Ces cycles thermiques sont relativement longs (14h) et les températures de synthèse assez élevées (1300°C et 1400°C) afin de s'assurer d'une réaction complète.

Dans un premier temps, une étude préliminaire des réactifs commerciaux est réalisée.

## IV.3.1.1. Les précurseurs

**La silice**

Une analyse, par diffraction des rayons X (Figure 85), de la silice utilisée (Prolabo, pureté 99,9%, masse molaire 60,08 g/mol, densité 2,144) montre qu'elle est totalement amorphe. Sa répartition granulométrique, déterminée par granulométrie laser, est étroite et centrée sur 0,2  $\mu\text{m}$ .

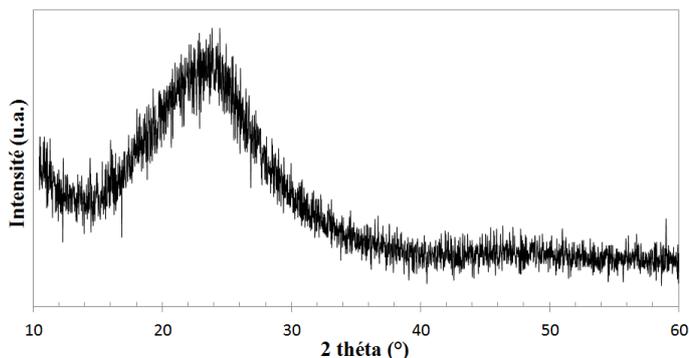


Figure 85 : Diffractogramme RX de la silice commerciale

Les analyses thermiques (ATD/TG) présentées en Figure 86 montrent une importante perte de masse (>12%). La silice commerciale semble donc être hydratée et/ou carbonatée. Tout d'abord, une perte de masse de 0,5% est observée aux alentours de 100°C correspondant sûrement à une perte d'eau puis une autre perte de masse de 4% vers 300°C correspondant probablement à une perte de CO<sub>2</sub> et/ou de H<sub>2</sub>O.

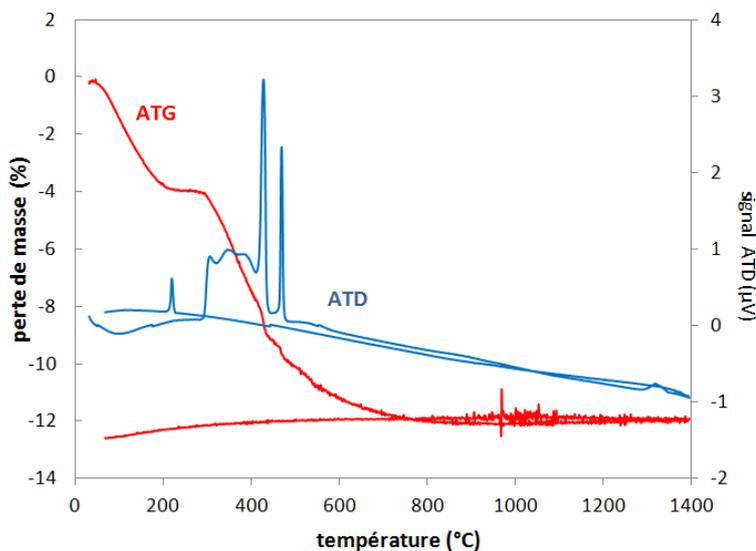


Figure 86 : Courbes ATD/TG sous air de la silice commerciale

Par ailleurs, on remarque de nombreux pics ATD qui peuvent être des pics de cristallisation ou des pics correspondant à d'autres réactions. En effet, la silice amorphe se retrouve sous forme de cristobalite en sortie d'ATD.

Deux solutions s'offrent donc à nous pour la pesée du réactif : soit celui-ci est calciné dans le but d'être déshydraté et décarbonaté avant pesée, soit le taux d'hydratation/carbonatation est pris en compte au cours de la pesée. Nous avons choisi cette

dernière solution afin d'éviter un éventuel accroissement granulaire pouvant se produire au cours de la calcination.

### L'oxyde de lanthane

Le réactif de départ est l'oxyde de lanthane commercial (Alfa Aesar, pureté 99,99%, masse molaire 325,82 g/mol, densité 6,51). Il est présenté comme étant très sensible à l'eau et au dioxyde de carbone. Une mesure par granulométrie laser révèle un diamètre moyen de 0,6 µm. L'analyse par diffraction des rayons X (Figure 87), montre que l'oxyde de lanthane est bien pur et ne présente pas de phase hydratée ou carbonatée.

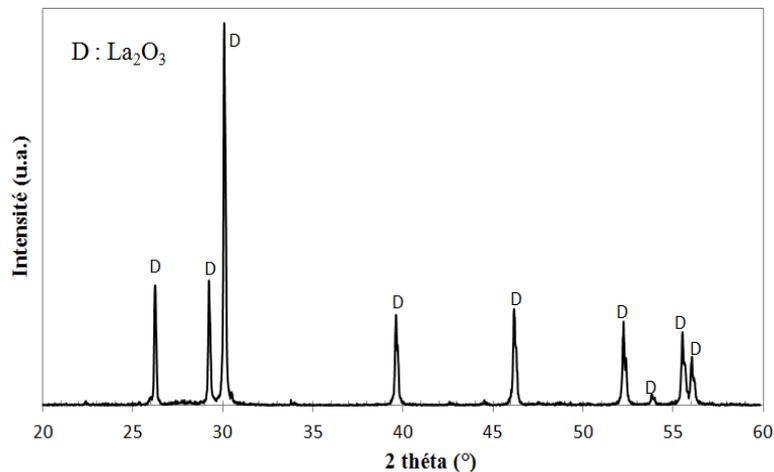


Figure 87 : Diffractogramme RX de l'oxyde de lanthane  $\text{La}_2\text{O}_3$

Les analyses thermiques (ATD/TG) présentent une faible perte de masse (< 2 %) probablement due à une hydrolyse lors du transport à l'air libre afin de réaliser les mesures thermogravimétriques (Figure 88).

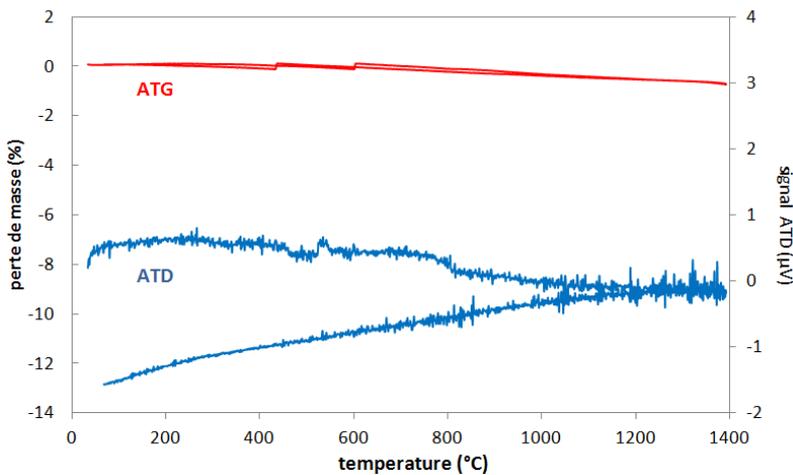


Figure 88 : Courbes ATD/TG sous air de l'oxyde de lanthane commercial

Les oxyapatites de compositions désirées peuvent donc être synthétisées en tenant compte du taux d'hydratation et/ou de carbonatation de la silice amorphe commerciale.

IV.3.1.2. Analyse par diffraction des rayons X des produits de synthèse

Les réactifs sont mélangés dans les conditions stœchiométriques afin de synthétiser les mêmes compositions théoriques que précédemment (chapitre II.3) soit les oxyapatites de compositions  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ,  $\text{La}_{9,56}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,33}$  et  $\text{La}_{9,67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,51}$ . Des analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées afin de visualiser l'hypothétique présence de traces de phases secondaires, après le premier cycle de calcination à 1300°C pendant 14h et sont présentées à la Figure 89. Comme précédemment, le domaine angulaire présenté, est compris entre 20 et 33°.

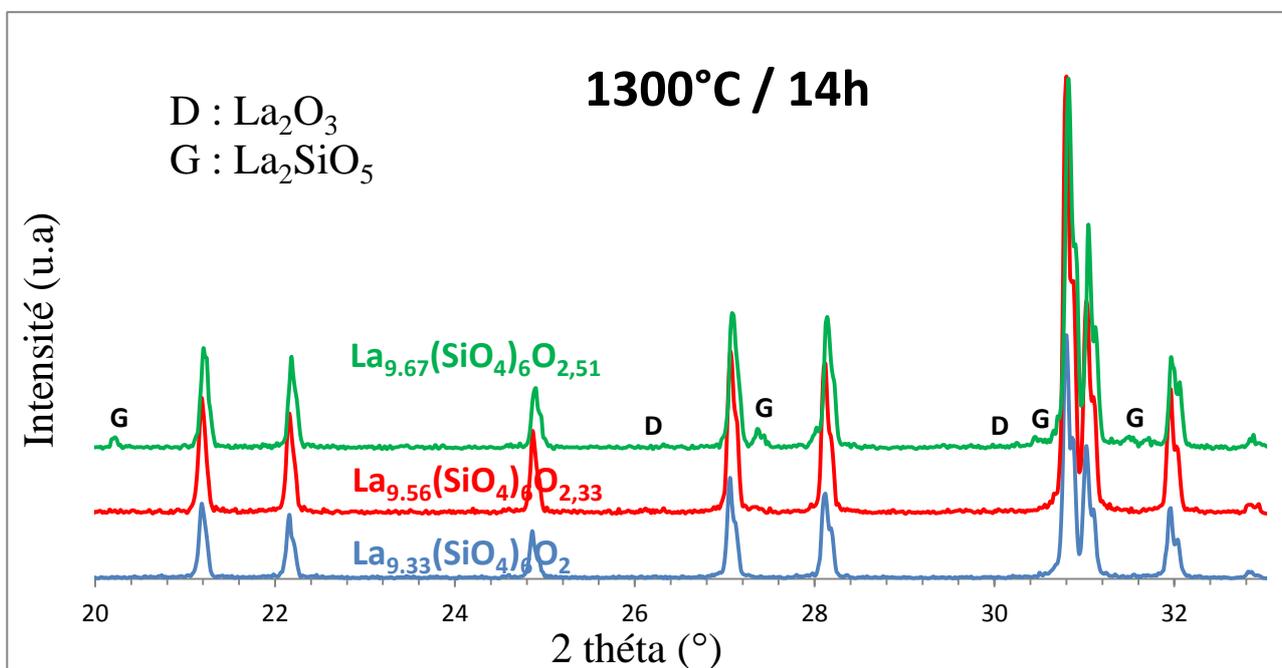


Figure 89 : Diffractogramme des rayons X des poudres synthétisées à 1300°C pendant 14h (seule l'indexation des phases secondaires est présentée)

Ce cycle de calcination est insuffisant pour obtenir des apatites pures. En effet, des traces de réactif  $\text{La}_2\text{O}_3$  sont encore présentes quelle que soit la composition ainsi qu'une quantité de phase secondaire  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  qui semble augmenter avec l'ajout d'ion  $\text{O}^{2-}$  au sein de la structure de l'apatite.

Comme préconisé par Orera<sup>[46]</sup>, un broyage suivi d'un deuxième cycle de calcination à une température plus élevée est nécessaire en vue d'obtenir des poudres d'oxyapatites pures.

Les trois mélanges subissent alors un deuxième cycle de synthèse à 1400°C pendant 14 heures. Les analyses par diffraction des rayons X sont présentées en Figure 90.

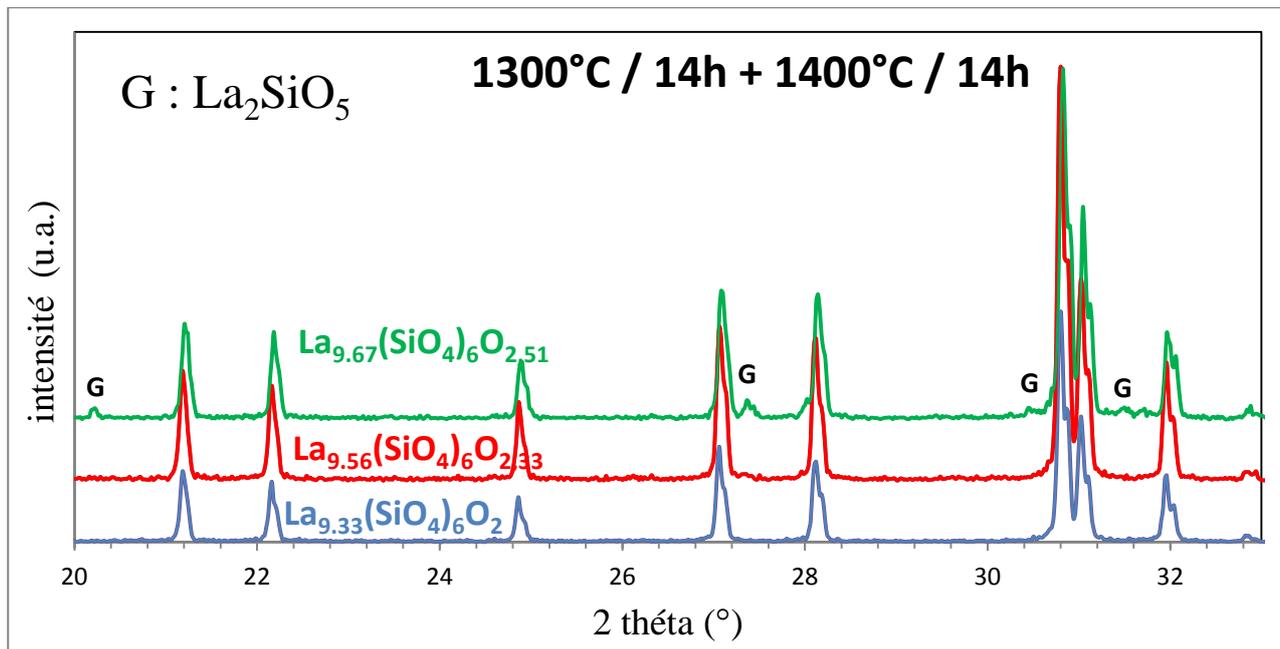


Figure 90 : Diffractogrammes des rayons X des poudres calcinées à 1300°C pendant 14h puis à 1400°C pendant 14h (seule l'indexation des phases secondaires est présentée)

Ce second cycle à plus haute température permet alors d'éliminer les traces de réactif  $\text{La}_2\text{O}_3$  restantes. De plus la phase secondaire  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  encore présente après le premier cycle de synthèse disparaît pour les deux compositions les moins excédentaires en oxygène. Les compositions  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  et  $\text{La}_{9,56}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,33}$  sont donc pures. Néanmoins, l'apatite  $\text{La}_{9,67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,51}$  la plus sur-stœchiométrique en oxygène présente encore des traces de phase secondaire  $\text{La}_2\text{SiO}_5$ .

Les analyses structurales qui suivent seront alors réalisées sur les deux compositions pures soit : la composition stœchiométrique en oxygène  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  et la composition sur-stœchiométrique en oxygène  $\text{La}_{9,56}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,33}$ .

## IV.3.2. Structure moyenne

## IV.3.2.1. Résultats préliminaires

Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudres des deux échantillons d'oxyapatites de compositions visées  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  et  $\text{La}_{9,56}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,33}$  synthétisés précédemment (Chapitre IV.II.1) sont présentés à la Figure 91. Ces enregistrements sont réalisés avec un temps de pose plus long que précédemment (Figure 90) en vue de réaliser les affinements de structure.

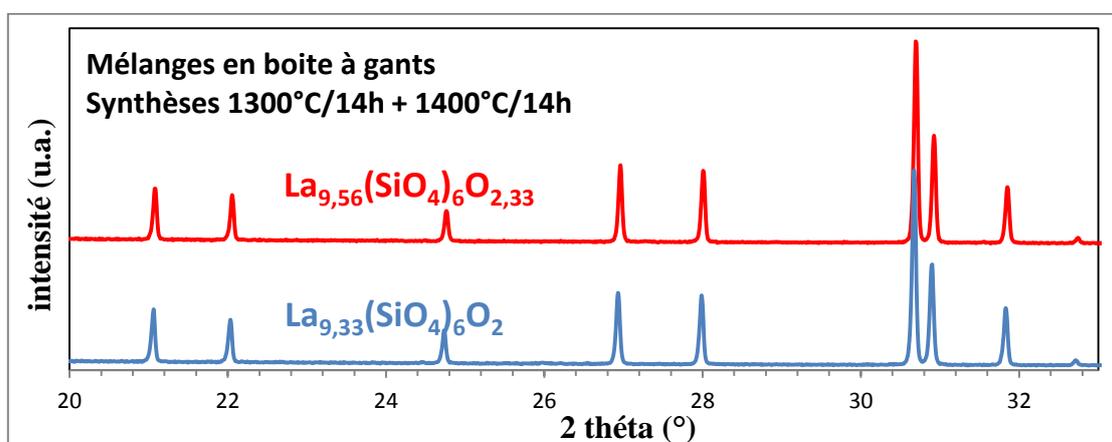


Figure 91 : Diffractogrammes RX des compositions supposées  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  et  $\text{La}_{9,56}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,33}$

Aucune trace de phase secondaire n'est détectée sur les diffractogrammes des échantillons issus de la synthèse en boite à gants. Même si les poudres sont pures, les compositions de ces mélanges peuvent être différentes de celles désirées. En effet, la pesée d'une petite quantité de poudre (mélange de 0,2 g) est délicate et le moindre écart peut engendrer une dérive dans la stœchiométrie des mélanges. Tout comme pour les apatites synthétisées au chapitre II via  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ , les affinements de structure par la méthode Rietveld permettront de déterminer les compositions réellement synthétisées et de relever l'évolution structurale en fonction de la composition de l'apatite.

### IV.3.2.2. Evolution des paramètres structuraux avec la composition de l'apatite

Les affinements de structure ont été réalisés sur les poudres pures de compositions théoriques respectives  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  et  $\text{La}_{9,56}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,33}$ , issues du protocole de synthèse via les réactifs de granulométrie fine  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{SiO}_2$  homogénéisés en boîte à gants. Les diagrammes observés, calculés et la différence sont présentés à la Figure 92.

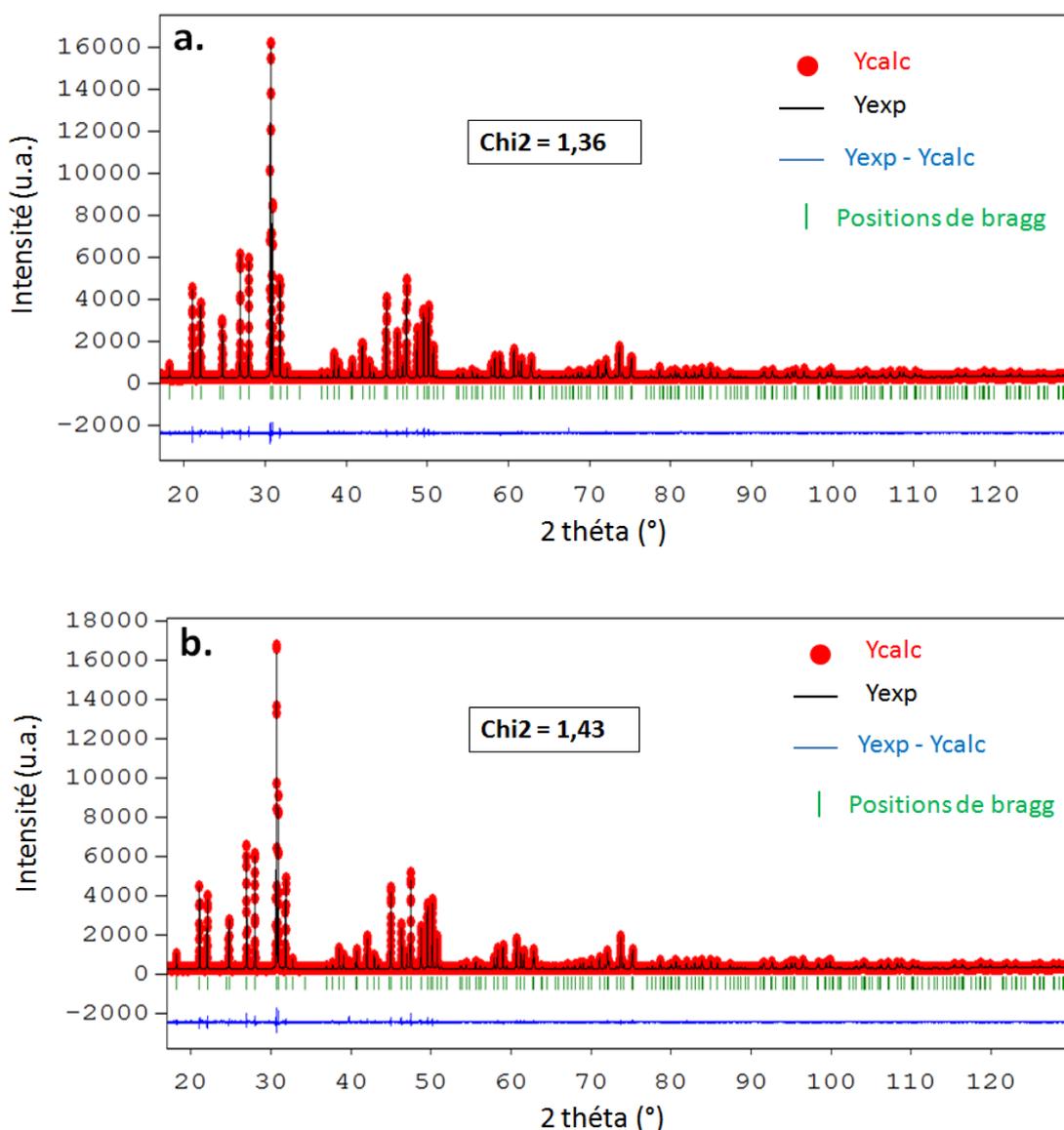


Figure 92 : Affinements par la méthode Rietveld des échantillons de compositions visées a)  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  et b)  $\text{La}_{9,56}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,33}$  synthétisés via  $\text{La}_2\text{O}_3$  comme réactif (homogénéisation en boîte à gants)

Les affinements réalisés sont de très bonne qualité, en effet les différences entre diagrammes expérimentaux et théoriques sont faibles avec des valeurs de  $\chi^2$  basses (1,36 et

1,43). Les paramètres structuraux affinés sont donnés dans le Tableau 19. Les erreurs estimées par la méthode de Rietveld sont données entre parenthèses et portent sur le dernier chiffre significatif.

<b>compositions théoriques</b>	<b>La<sub>9,33</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub></b>		<b>La<sub>9,56</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2,33</sub></b>	
<b>a (en Å)</b>	9,7242	(1)	9,7239	(1)
<b>c (en Å)</b>	7,1868	(1)	7,1844	(1)
<b>La1, 4f (1/3, 2/3, z)</b>				
z	-0,0010	(3)	-0,0010	(3)
g	0,863		0,874	
<b>La2, 6h (x, y, 1/4)</b>				
x	0,0134	(1)	0,0129	(1)
y	0,2431	(1)	0,2413	(1)
<b>Si1, 6h (x, y, 1/4)</b>				
x	0,4009	(4)	0,4023	(4)
y	0,3724	(4)	0,3732	(4)
<b>O1, 6h (x, y, 1/4)</b>				
x	0,3223	(9)	0,3240	(10)
y	0,4794	(9)	0,4832	(9)
<b>O2, 6h (x, y, 1/4)</b>				
x	0,5899	(8)	0,5913	(9)
y	0,4705	(8)	0,4703	(8)
<b>O3, 12i (x, y, z)</b>				
x	0,3431	(6)	0,3448	(7)
y	0,2561	(6)	0,2574	(7)
z	0,0743	(7)	0,0736	(7)
<b>O4, 2a (0, 0, 1/4)</b>				

**Tableau 19 : Paramètres structuraux déterminés par la méthode Rietveld pour les deux compositions synthétisées via La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et SiO<sub>2</sub> fins homogénéisés en boîte à gants**

Les positions atomiques calculées à la fin de l'affinement des poudres des deux compositions visées La<sub>9,33</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> et La<sub>9,56</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2,33</sub> sont très proches. Ces résultats

confirment la diminution des paramètres de maille avec l'ajout d'atomes d'oxygène dans la structure de l'apatite. Cette évolution est surtout marquée pour le paramètre  $c$  qui diminue de quelques millièmes d'Angström contre quelques dix-millièmes d'Angström pour les paramètres  $a$  et  $b$ . L'évolution des positions atomiques de la structure de l'oxyapatite est infime, de l'ordre du dix-millième d'Angström. Comme précédemment, les atomes O2 et O3 présentent des variations de position plus importantes que les autres atomes. Les taux d'occupation du lanthane La1 sont proches (0,863 pour la composition  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  et 0,874 pour la composition  $\text{La}_{9,56}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,33}$ ). Les apatites synthétisées sont probablement de compositions très proches.

Le calcul des compositions réellement synthétisées conduit aux compositions  **$\text{La}_{9,46}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,18}$**  pour la composition visée  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  et  **$\text{La}_{9,50}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,26}$**  pour la composition désirée excédentaire en oxygène  $\text{La}_{9,56}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,33}$ . Les mesures par diffraction des rayons X ne révélant aucune présence de phase secondaire, ces écarts à la stœchiométrie souhaitée sont probablement dus à des erreurs de pesées qui ont une répercussion très importante pour des mélanges de petites quantités de poudre (0,2 g dans notre cas).

L'évolution des paramètres de déplacement anisotrope est présentée dans le Tableau 20. Comme précédemment, seules les valeurs non nulles, qui indiquent la présence d'un désordre atomique, sont données.

Composition	$\text{La}_{9,46}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,18}$		$\text{La}_{9,50}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,26}$	
<b>La1,4f (1/3,2/3,z)</b>				
β11 / U11	0,0020 / 0,0073	(1)	0,0017 / 0,0063	(1)
β22 / U22	0,0020 / 0,0071	(1)	0,0017 / 0,0060	(1)
β33 / U33	0,0081 / 0,0213	(2)	0,0074 / 0,0194	(2)
β12	0,0009	(1)	0,0008	(1)
<b>La2, 6h (x,y,1/4)</b>				
β11 / U11	0,0010 / 0,0036	(1)	0,0008 / 0,0029	(1)
β22 / U22	0,0016 / 0,0070	(1)	0,0019 / 0,0087	(1)
β33 / U33	0,0023 / 0,0062	(1)	0,0023 / 0,0059	(1)
β12	0,0004	(1)	0,0003	(1)
<b>Si1, 6h (x,y,1/4)</b>				
β11 / U11	0,0029 / 0,0108	(5)	0,0029 / 0,0106	(5)
β22 / U22	0,0018 / 0,0063	(5)	0,0018 / 0,0057	(5)
β33 / U33	0,0023 / 0,0061	(5)	0,0019 / 0,0049	(5)
β12	0,0012	(3)	0,0013	(3)
<b>O1, 6h (x,y,1/4)</b>				
β11 / U11	0,0043 / 0,0155	(8)	0,0042 / 0,0153	(8)
β22 / U22	0,0043 / 0,0154	(8)	0,0042 / 0,0152	(8)
β33 / U33	0,0059 / 0,0154	(8)	0,0058 / 0,0152	(8)
β12	0,0021	(4)	0,0021	(4)
<b>O2, 6h (x,y,1/4)</b>				
β11 / U11	0,0018 / 0,0065	(7)	0,0022 / 0,0080	(7)
β22 / U22	0,0018 / 0,0066	(7)	0,0022 / 0,0080	(7)
β33 / U33	0,0025 / 0,0066	(7)	0,0029 / 0,0077	(7)
β12	0,0009	(3)	0,0011	(3)
<b>O3, 12i (x, y, z)</b>				
β11 / U11	0,0070 / 0,0250	(6)	0,0083 / 0,0298	(6)
β22 / U22	0,0070 / 0,0251	(6)	0,0083 / 0,0299	(6)
β33 / U33	0,0096 / 0,0250	(6)	0,0114 / 0,0297	(6)
β12	0,0035	(3)	0,0042	(3)
<b>O4, 2a (0, 0, 1/4)</b>				
β11 / U11	0,0042 / 0,0152	(19)	0,0016 / 0,0055	(20)
β22 / U22	0,0042 / 0,0152	(19)	0,0016 / 0,0056	(20)
β33 / U33	0,0281 / 0,0736	(39)	0,0790 / 0,2066	(66)
β12	0,0021	(10)	0,0008	(10)

Tableau 20 : Paramètres de déplacement anisotrope ( $\times 10^{-2}$  nm) déterminés par la méthode Rietveld pour les deux compositions pures synthétisées via  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{SiO}_2$  homogénéisés en boîte à gants

Là encore, l'affinement de Rietveld met clairement en évidence une évolution structurale avec la composition de l'apatite.

Le site Si, totalement occupé, se caractérise par une agitation thermique peu anisotrope. Les cations  $\text{Si}^{4+}$  ont donc des positions particulièrement stables au sein de la structure de l'oxyapatite. Autour du silicium, les sites O1, O2 et O3, eux aussi totalement occupés, présentent des paramètres de déplacement, et notamment ceux de l'atome d'oxygène noté O3, très anisotropes. Cette anisotropie est plus marquée que celle observée pour les atomes de silicium et de lanthane.

L'ensemble des paramètres de déplacement anisotrope varient, et tout particulièrement pour l'atome O4 dont les variations entre les deux compositions sont très importantes : la valeur du paramètre de déplacement anisotrope de l'échantillon  $\text{La}_{9,50}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,26}$  est près de 3 fois plus grande que celle de  $\text{La}_{9,46}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,18}$  ( $U_{33} = 0,07 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^2$  pour la composition  $\text{La}_{9,46}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,18}$  et  $U_{33} = 0,21 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^2$  pour la composition  $\text{La}_{9,50}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,26}$ ). Cette forte valeur laisse envisager un désordre de position statique ou bien dynamique dans les canaux de conduction de l'apatite (facteur d'agitation environ 40 fois plus important dans cette direction pour la composition  $\text{La}_{9,50}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,26}$ ). 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 III.2.3. Cette hypothèse a d'ailleurs été émise par de nombreux auteurs<sup>[38, 84, 71, 50]</sup>.

Nous pouvons noter que les paramètres d'agitation thermique sur les deux sites La1 et La2 sont encore très faibles ( $U_{ij} < 0,02 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^2$ ).

Les ellipsoïdes d'équiprobabilité de présence ont ensuite été tracées, à l'aide du logiciel Diamond, pour les échantillons  $\text{La}_{9,46}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,18}$  et  $\text{La}_{9,50}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,26}$  (Figure 93) afin de visualiser l'influence de l'ajout d'atomes d'oxygène dans la structure sur la maille de l'oxyapatite ainsi que sur les paramètres de déplacement anisotrope.

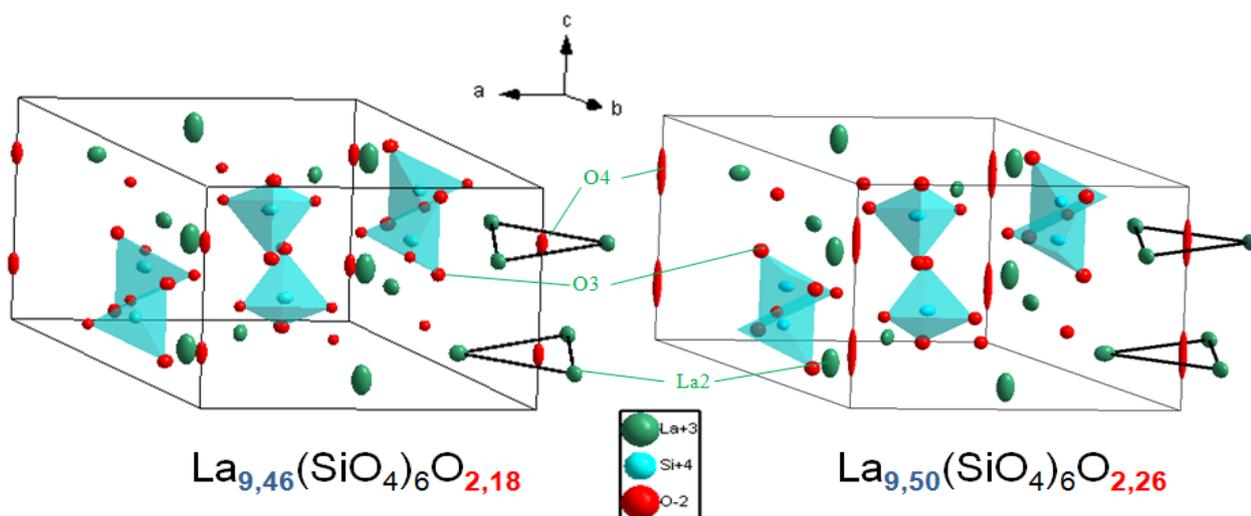


Figure 93 : Vue en perspective de la maille et des ellipsoïdes d'équiprobabilité des échantillons  $\text{La}_{9,46}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,18}$  et  $\text{La}_{9,50}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,26}$

Comme précédemment, les distances interatomiques La2–O4 et la valeur moyenne de la distance Si–O ont été déterminées à l'aide du logiciel Diamond (Tableau 21).

	$\text{La}_{9,46}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,18}$	$\text{La}_{9,50}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,26}$
distance La2-O4 (Å)	2,171 (2)	2,157 (2)
Surface du triangle de lanthane (Å <sup>2</sup> )	6,086 (4)	6,003 (4)
distance Si -O (Å)	1,589 (6)	1,596 (5)

Tableau 21 : Distance lanthane-oxygène, distance silicium –oxygène, et surface des triangles de lanthane des compositions  $\text{La}_{9,46}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,18}$  et  $\text{La}_{9,50}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,26}$

Là encore, la variation de la distance Si–O est négligeable et du même ordre de grandeur. Ces résultats confirment également que le rayon des grands tunnels de conduction de l'apatite (distance La2–O4) diminue au fur et à mesure que des ions oxyde sont introduits dans la maille de l'apatite<sup>[45]</sup>. Cependant, les valeurs des rayons des grands tunnels calculées (environ de 2,15 Å) sont plus faibles que celles relevées dans la littérature<sup>[22,71,73,133]</sup> (voisines de 2,50 Å). Ce phénomène s'accompagne encore, malgré deux compositions très proches, d'une diminution importante de la surface des triangles de lanthane quand la sur-stœchiométrie en oxygène augmente au sein de la structure.

De plus, l'évolution de ces paramètres en fonction de la composition « affinée » est « logique », et ce quelle que soit la méthode de synthèse. Le Tableau 22 regroupe les distances lanthane-oxygène, les distance silicium –oxygène, et les surfaces des triangles de lanthane des compositions affinées  $\text{La}_{9,38}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,07}$ ,  $\text{La}_{9,46}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,18}$ ,  $\text{La}_{9,50}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,26}$  et  $\text{La}_{9,54}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,31}$  synthétisées à l'aide des deux protocoles différents.

	$\text{La}_{9,38}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,07}$	$\text{La}_{9,46}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,18}$	$\text{La}_{9,50}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,26}$	$\text{La}_{9,54}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,31}$
<b>distance La2-O4 (Å)</b>	2,182 (2)	2,171 (2)	2,157 (2)	2,143 (2)
<b>Surface du triangle de lanthane (Å<sup>2</sup>)</b>	6,150 (4)	6,086 (4)	6,003 (4)	5,927 (4)
<b>distance Si -O (Å)</b>	1,597 (6)	1,589 (6)	1,596 (5)	1,597 (6)

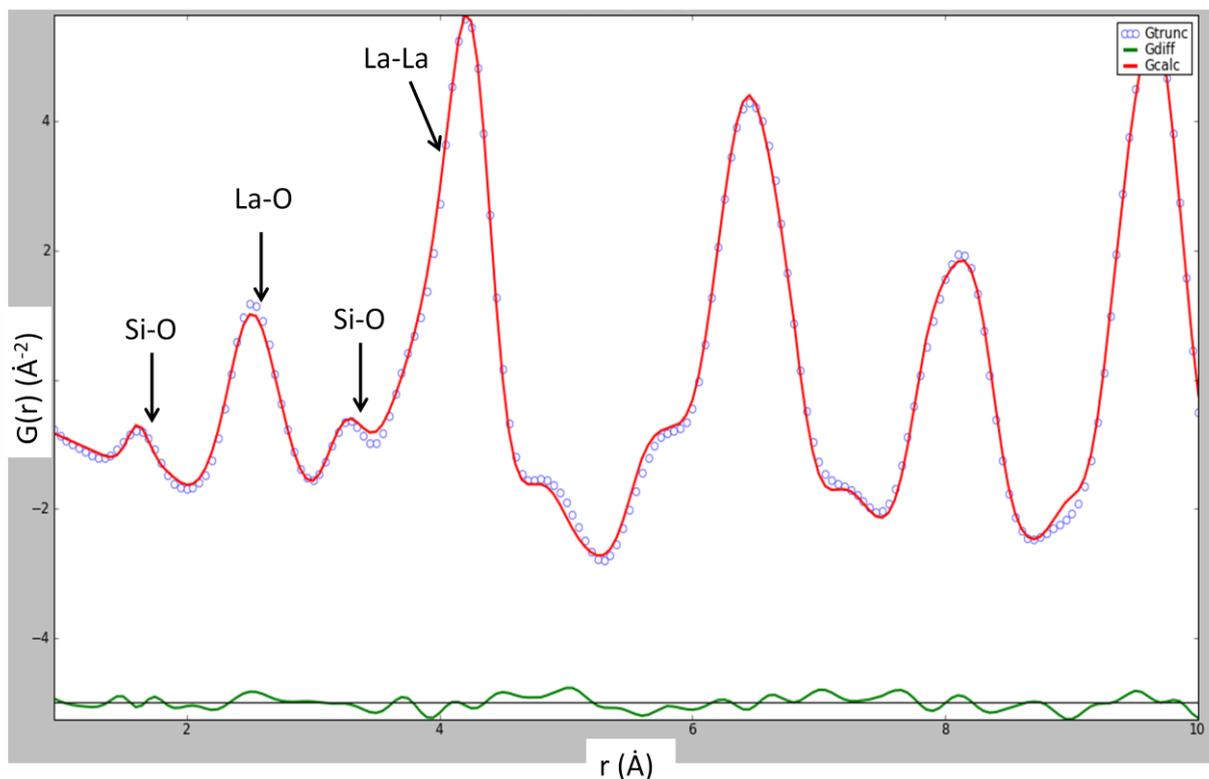
**Tableau 22 : Distance lanthane-oxygène, distance silicium –oxygène, et surface des triangles de lanthane des compositions  $\text{La}_{9,38}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,07}$ ,  $\text{La}_{9,46}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,18}$ ,  $\text{La}_{9,50}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,26}$  et  $\text{La}_{9,54}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,31}$**

Comme cela a déjà été décrit, l'existence d'ion(s) oxyde situé(s) en site interstitiel au sein de la structure de l'apatite n'est pas évidente. Cependant l'anisotropie observée pour les facteurs d'agitation thermique des ions oxyde en site O4 est en accord avec les prédictions théoriques de migration d'ions oxyde le long des grands tunnels.

Afin de voir s'il est possible d'obtenir des informations complémentaires sur l'ordre à courte mais aussi à moyenne distance au sein des apatites synthétisées, une étude par diffusion totale des rayons X a été réalisée sur les poudres d'apatite exemptes d'impuretés de compositions  $\text{La}_{9,46}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,18}$  et  $\text{La}_{9,50}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,26}$ .

### IV.2.3.Ordre local

Afin d'étudier la structure de l'apatite de composition  $\text{La}_{9,46}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,18}$ , la PDF de la poudre synthétisée précédemment (chapitre IV.3.1) est mesurée par diffusion totale des rayons X. Cette PDF a été fittée à l'aide du logiciel PdfFit<sup>[138]</sup> en ajustant les paramètres de maille, les positions atomiques et les paramètres de déplacement atomique. Les PDF expérimentale et fittée sont représentées jusqu'à une distances de 10Å sur la Figure 94.



**Figure 94 : PDF de l'apatite  $\text{La}_{9,46}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,18}$  réalisée par diffusion totale des rayons X (points bleus), PDF théorique de l'apatite  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  (rouge) et courbe différence (en vert)**

Nous pouvons raisonnablement attribuer des distances interatomiques particulières aux premiers pics de la PDF seulement, les autres pics correspondant à la superposition de plusieurs paires d'atomes. Le premier pic, centré à 1,6 Å correspond uniquement aux distances Si-O c'est-à-dire aux liaisons chimiques présentes dans les tétraèdres. Le pic de faible intensité détecté à 3,2 Å correspond aussi probablement aux distances Si-O. Le second pic, centré à 2,5 Å est caractéristique principalement des distances La-O (et O-O : somme des deux rayons ioniques  $r(\text{O}^{2-}) \approx 1,4 \text{ \AA}$ ). Enfin, les distances La-La sont principalement caractérisées par le massif situé à 4,2 Å.

Les paramètres structuraux affinés sont reportés dans le Tableau 23.

affinement	Diffraction des RX		Diffusion totale des RX	
<b>a (en Å)</b>	9,7230	(1)	9,7302	(1)
<b>c (en Å)</b>	7,1838	(1)	7,2040	(1)
<b>La1, 4f (1/3,2/3, z)</b>				
z	-0,00027	(4)	-0,00065	(7)
g	0,870		0,865	
<b>La2, 6h (x, y,1/4)</b>				
x	0,01261	(2)	0,01284	(2)
y	0,24115	(1)	0,24154	(2)
<b>Si1, 6h (x, y, 1/4)</b>				
x	0,4023	(5)	0,40164	(7)
y	0,37151	(4)	0,37063	(6)
<b>O1, 6h (x, y, 1/4)</b>				
x	0,32713	(11)	0,31520	(17)
y	0,48568	(11)	0,47736	(17)
<b>O2, 6h (x, y, 1/4)</b>				
x	0,59124	(11)	0,59488	(12)
y	0,47085	(10)	0,46532	(13)
<b>O3, 12i (x, y, z)</b>				
x	0,34603	(8)	0,35670	(12)
y	0,25795	(7)	0,24680	(13)
z	0,07264	(7)	0,07281	(15)
<b>O4, 2a (0, 0, 1/4)</b>				

Tableau 23 : Paramètres structuraux déterminés par la méthode Rietveld pour la composition  $\text{La}_{9,46}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,18}$

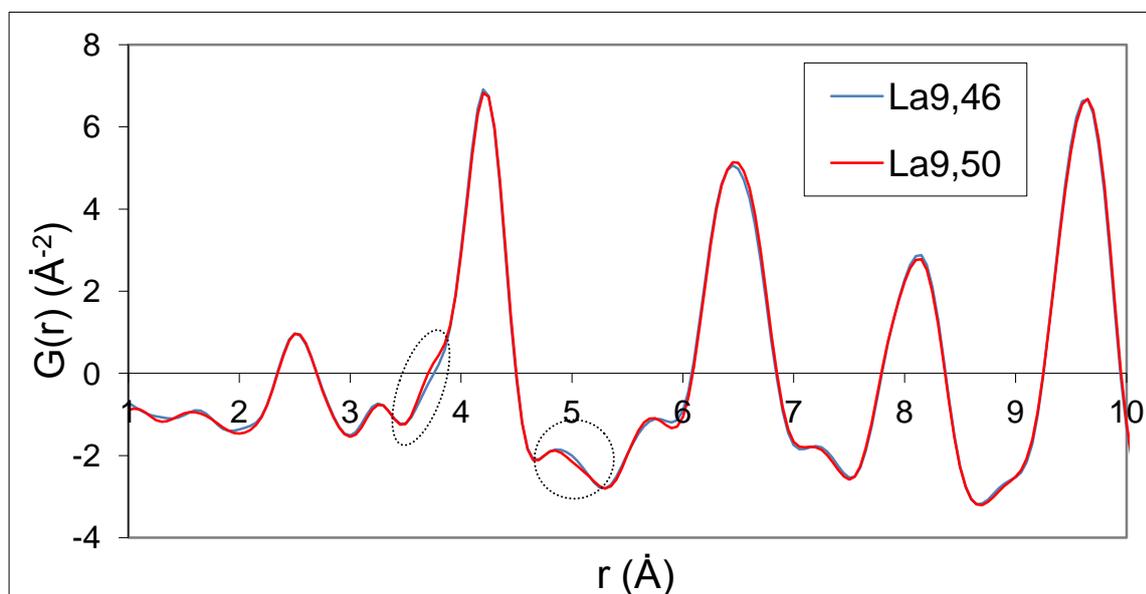
Il semble donc que l'ordre à courte distance de l'oxyapatite  $\text{La}_{9,46}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,18}$  puisse être bien décrit par la structure moyenne déterminée à l'aide de l'affinement de Rietveld réalisé au chapitre précédent (chapitre IV.3.2.2). En particulier, la zone de 1 à 5 Å est bien modélisée.

Cette structure présente des tunnels de conduction (distance La-O4) de rayon égaux à 2,163 Å et la surface des triangles de lanthane est égale à 1,644 Å. Ces résultats sont proches de ceux obtenus par affinement de Rietveld sur cette même composition et sont bien compris

dans l'intervalle des valeurs obtenues pour les compositions  $\text{La}_{9,38}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,07}$  et  $\text{La}_{9,50}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,26}$  (Tableau 22).

De petits écarts sont tout de même visibles autour du pic à 4,2 Å caractéristique des distances La-La, au niveau des épaulements situés à 3,5 Å et 5 Å. Il n'est pas à exclure que ces différences soient la signature d'un désordre structural induit par l'ajout d'atomes d'oxygène au sein de la structure apatite, au voisinage des atomes O4 situés le long de l'axe c. Malheureusement, ils sont d'amplitudes trop faibles pour conclure avec certitude.

La structure de l'apatite pure de composition  $\text{La}_{9,50}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,26}$  a aussi été étudiée par diffusion totale des rayons X. Afin d'étudier l'évolution de la structure à courte distance de l'oxyapatite en fonction de la stœchiométrie de la poudre, les PDFs des poudres d'apatite pures de compositions  $\text{La}_{9,46}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,18}$  et  $\text{La}_{9,50}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,26}$  sont comparées sur la Figure 95.



**Figure 95 : PDF expérimentales des apatites de compositions  $\text{La}_{9,46}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,18}$  et  $\text{La}_{9,50}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,26}$  obtenues par diffusion totale des rayons X**

Les PDFs des deux composés sont quasiment identiques. Leurs compositions ne sont peut-être pas assez éloignées pour observer des différences importantes. Cependant, les affinements précédemment réalisés ont montré une contraction de la maille avec l'excès d'atomes d'oxygène ce qui engendre un léger décalage des pics observés sur les PDFs. La principale différence est de nouveau observée au niveau des épaulements situés à 3,5 Å et 5 Å autour du pic à 4,2 Å (entourés en pointillés). L'unique différence entre les deux poudres étant le taux de charge en atomes d'oxygène, cette observation aurait tendance à confirmer

l'hypothèse que ces épaulements seraient caractéristiques des atomes d'oxygène introduits en sur-stœchiométrie au sein de la structure apatite. Malheureusement, ces différences sont à nouveau de trop faibles amplitudes pour pouvoir conclure sur les variations d'ordre à courte distance.

Afin d'obtenir des informations complémentaires, une étude par spectroscopie Raman des différentes compositions d'oxyapatite est réalisée.

## IV.4. Signature vibrationnelle par spectroscopie Raman

### IV.4.1. Bilan bibliographique

La structure de l'apatite est composée d'un arrangement quasi-compact des groupements tétraédriques  $\text{SiO}_4$ . Les liaisons Si-O dans les tétraèdres étant plus fortes<sup>[22, 81,130]</sup> que les liaisons La-O, le spectre vibrationnel de l'apatite sera partagé en vibrations internes (liaisons fortes dans les  $\text{SiO}_4$ ) et en vibrations externes (liées au reste de la structure).

Les modes internes de vibrations de l'unité  $\text{SiO}_4$  isolée, sont divisés en quatre modes de vibrations décrits à la Figure 96 : un mode symétrique d'élongation de fréquence  $\nu_1$ , un mode symétrique de déformation angulaire  $\nu_2$ , un mode asymétrique d'élongation  $\nu_3$  et un mode asymétrique de déformation angulaire  $\nu_4$ .

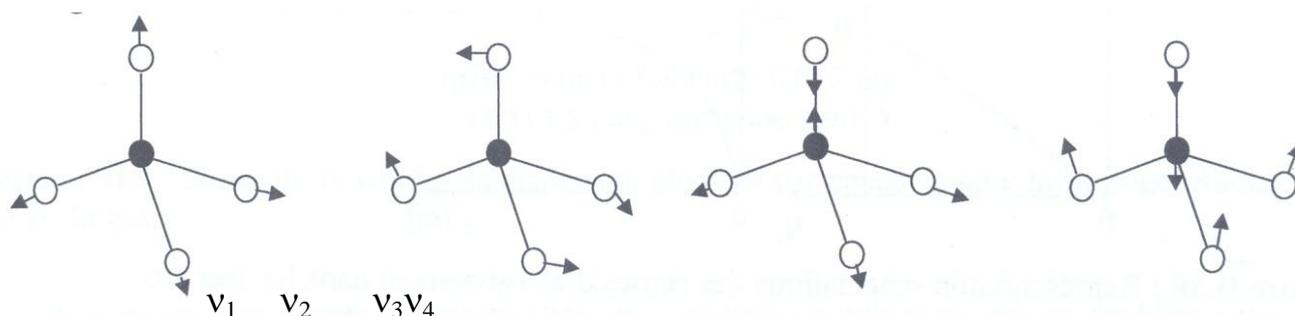


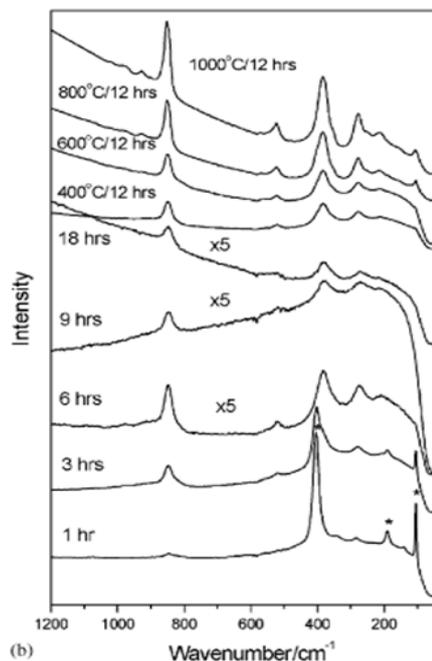
Figure 96 : Modes de vibrations de l'unité  $\text{SiO}_4$

Les modes de vibrations  $\nu_1$  et  $\nu_2$  seront plus intenses en spectroscopie Raman<sup>[81,130]</sup>.

Rodriguez-Reina<sup>[81]</sup> a tout d'abord 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  $\text{La}_2\text{O}_3$ /silice amorphe et broyé pendant une durée variable (de 1h à 18h) puis calciné entre 400 et 800°C sont représentés à la Figure 97. Les attributions proposées par ces auteurs pour les différentes bandes de vibrations sont regroupées dans le Tableau 24.

L'attribution des bandes de vibrations propres aux tétraèdres silicatés a été repris par Lucazeau<sup>[130]</sup> qui a suivi l'évolution de ces bandes avec la température dans les composés  $\text{La}_{10-x}\text{Si}_{6-y}(\text{Al}, \text{Fe})_y\text{O}_{26}$  (avec  $0 < x < 0,17$  et  $1,5 < y < 2$ ). Néanmoins, les attributions de ces différentes bandes de vibrations sont peu précises et ne permettent pas de dissocier les différentes vibrations La-O (La1-O<sub>(SiO4)</sub>, La2-O<sub>(SiO4)</sub> et La2-O4) de la structure de l'oxyapatite.



**Figure 97 : Spectres de diffusion Raman d'un mélange  $\text{La}_2\text{O}_3$ /silice amorphe, broyé pendant une durée variable et traité thermiquement à différentes températures dans le but de former de l'oxyapatite<sup>[81]</sup>**

Fréquences ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attributions
978	$\nu_3$ mode asymétrique d'élongation des $\text{SiO}_4$
853, 845	$\nu_1$ mode symétrique d'élongation des $\text{SiO}_4$
523	$\nu_4$ mode asymétrique de déformation des $\text{SiO}_4$
383	$\nu_2$ mode symétrique de déformation des $\text{SiO}_4$
353	La-O
277	La-O et vibration des $\text{SiO}_4$
247, 213	Translation et vibration des $\text{SiO}_4$

**Tableau 24 : Attribution des bandes de vibrations du spectre de l'oxyapatite proposée par Rodriguez-Reina et coll.<sup>[81]</sup>**

Plus récemment, les investigations de Rodriguez-Reina et coll.<sup>[81]</sup> ont été reprises par Béchade<sup>[46]</sup> afin de réaliser une attribution précise des différentes bandes de vibrations de l'apatite de composition  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , et plus particulièrement de celles relatives aux

vibrations des oxygènes de la structure, de manière à extraire la réponse des vibrations des oxygènes O4. Ces travaux ont été réalisés par des calculs de vibrations, par dynamique de réseau, à l'aide du logiciel LADY (LAttice DYnamique).

Une attribution plus précise des bandes de vibration relevées sur la Figure 98 a donc été proposée par Béchade et figure dans le Tableau 25.

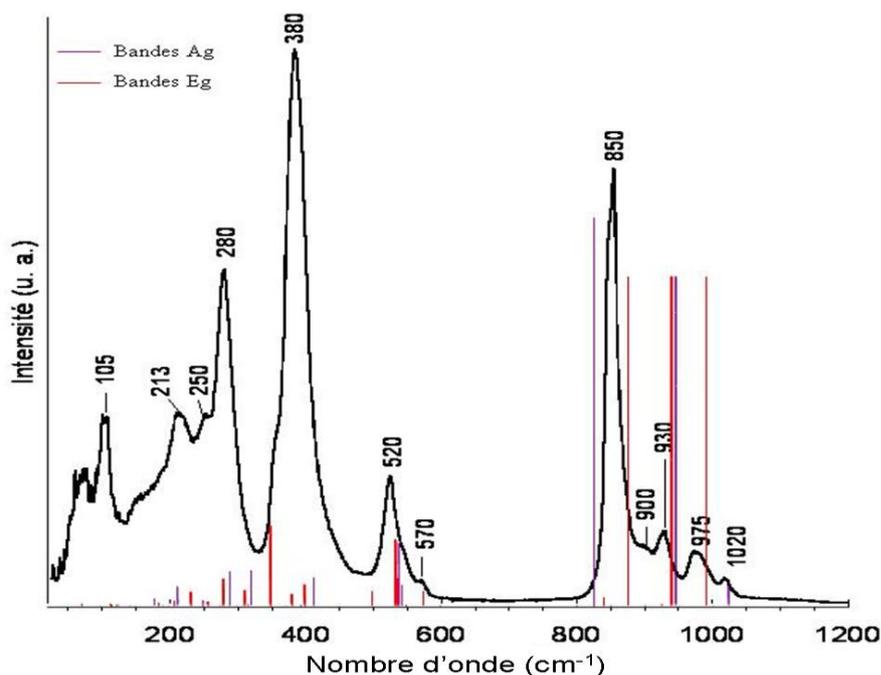


Figure 98 : Spectre de diffusion Raman de la poudre  $\text{La}_{0,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  superposé aux bandes calculées par le logiciel LADY<sup>[45]</sup>

Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )		Attributions
calculées	Expérimentales	
116, 180, 213, 276	109, 173, 213, 280	Vibrations La-O( $\text{SiO}_4$ )
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)	$\nu_2$ mode symétrique de déformation des $\text{SiO}_4$ (superpositions de plusieurs bandes) et vibrations La-O
533, 538, 543, 550	520	$\nu_4$ mode asymétrique de déformation $\text{SiO}_4$
827, 839, 875	850	$\nu_1$ mode symétrique d'élongation des $\text{SiO}_4$
924, 945, 1022	900, 930, 975, 1020	$\nu_3$ mode asymétrique d'élongation des $\text{SiO}_4$

Tableau 25 : Attribution des bandes de vibrations Raman calculées par le logiciel LADY pour le composé  $\text{La}_{0,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$

Il faut noter que les oxygènes O4 peuvent bouger dans le plan xy défini par les atomes de lanthane et aussi hors du plan. Deux modes de vibrations bien distincts ont été mis en évidence par ces travaux : un premier mode d'élongation, dans le plan et situé à  $570\text{ cm}^{-1}$ , puis un second beaucoup plus bas en fréquence, à  $270\text{ cm}^{-1}$ , 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. De plus, l'intensité de ces deux bandes de vibration décroît fortement au fur et à mesure que des ions oxyde sont introduits dans la structure.

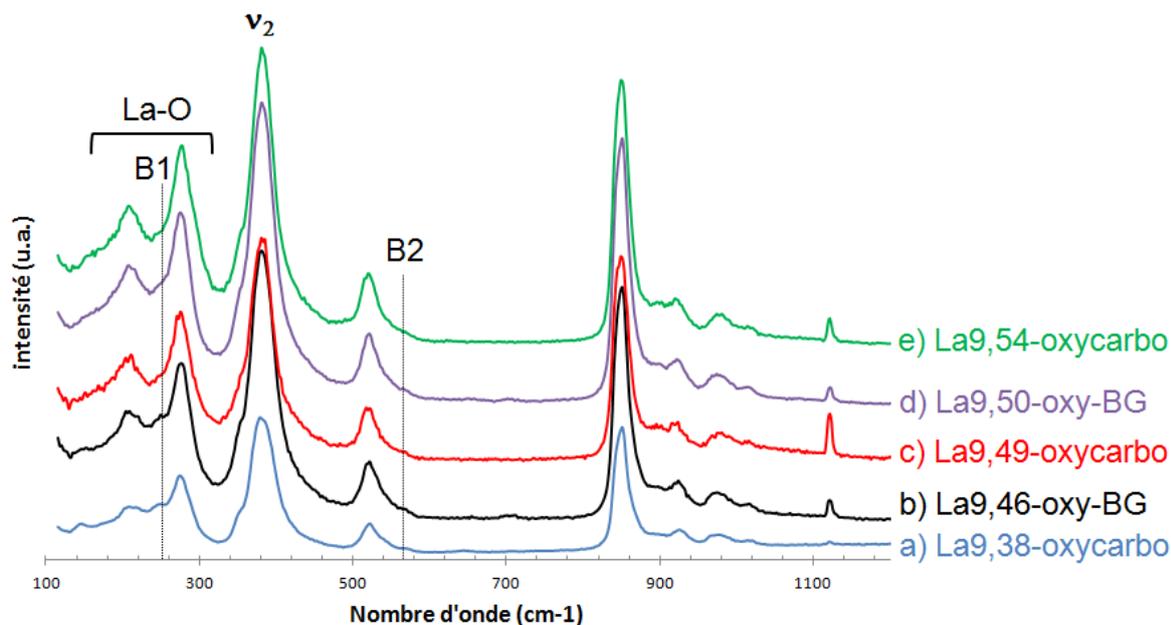
Nous pourrions donc réaliser des mesures par spectroscopie Raman sur les échantillons de compositions  $\text{La}_{9,38}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,07}$ ,  $\text{La}_{9,49}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,24}$  et  $\text{La}_{9,54}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,31}$  présentant des traces de phases secondaires  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  et  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  (synthèse via  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  présentée au chapitre II) ainsi que sur les échantillons de compositions « affinées »  $\text{La}_{9,46}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,18}$  et  $\text{La}_{9,50}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,26}$  exempts d'impureté (synthèse via  $\text{La}_2\text{O}_3$  en boîte à gants présentée dans ce chapitre). Les résultats obtenus permettront de confirmer l'effet de la composition mais aussi du mode de synthèse sur la signature vibrationnelle des apatites et ainsi comprendre l'influence de celle-ci sur les propriétés de conduction.

Pour éviter toute confusion, les échantillons synthétisés au chapitre II seront notés La9,38-oxycarbo, La9,49-oxycarbo et La9,54-oxycarbo tandis que ceux obtenus par synthèse en boîte à gants auront pour notation La9,46-oxy-BG et La9,50-oxy-BG.

#### IV.4.2. Evolution des spectres de diffusion Raman avec la composition

Les analyses spectroscopiques sont effectuées sur les poudres notées La9,38-oxycarbo, La9,49-oxycarbo et La9,54-oxycarbo qui présentent des traces de phases secondaires  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  et  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  et sur les poudres pures de compositions  $\text{La}_{9,46}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,18}$  et  $\text{La}_{9,50}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,26}$ .

Les différents spectres Raman obtenus sont présentés à la Figure 99.

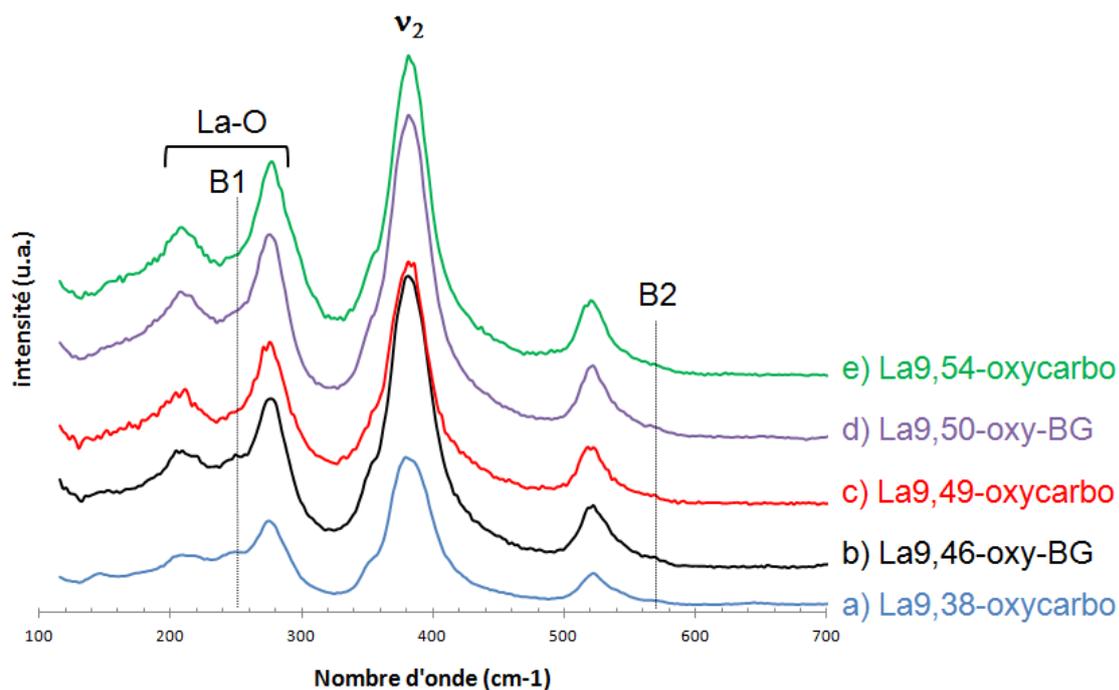


**Figure 99 : Spectres de diffusion Raman global des différentes compositions des oxyapatites synthétisées avec  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  comme réactif (a, c et e) ainsi que celles synthétisées via  $\text{La}_2\text{O}_3$  (b et d)**

Le groupe de vibrations observées au dessus de  $800\text{ cm}^{-1}$  correspond aux modes d'élongation des tétraèdres silicatés. Comme déjà observé dans la littérature, ces bandes de vibrations ne sont pas affectées par le changement de composition car le nombre de groupements silicatés ne varie pas d'une formulation à l'autre. Ceci signifie de plus que le réseau silicaté est rigide.

Le deuxième domaine en dessous de  $600\text{ cm}^{-1}$  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. Les deux modes de vibrations correspondant, déjà observés précédemment, sont bien présents sur nos spectres. Le premier mode d'élongation, dans le plan, est situé à  $570\text{ cm}^{-1}$  (noté B2), puis le second, beaucoup plus bas en fréquence, puisqu'il résulte d'un déplacement hors du plan des atomes, est observé à  $270\text{ cm}^{-1}$  (noté B1). Ces bandes sont très peu intenses et sont situées dans les « pieds » d'autres bandes.

Pour ces raisons, dans la suite de ce document, seul le domaine de fréquences comprises entre  $100$  et  $700\text{ cm}^{-1}$  sera présenté et discuté. Les mesures réalisées sur les poudres synthétisées sont donc présentées sur ce domaine de fréquences plus restreint à la Figure 100 afin de faciliter leur interprétation.



**Figure 100 : Spectres de diffusion Raman (domaine de vibration des oxygènes O4) des différentes compositions des oxyapatites synthétisées avec  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  comme réactif (a, c et e) ainsi que celles synthétisées via  $\text{La}_2\text{O}_3$  (b et d)**

Ces résultats confirment la diminution d'intensité des deux bandes de vibration B1 et B2 lorsque des ions oxyde sont introduits dans la structure de l'apatite. Cette observation est particulièrement marquée entre la composition pure  $\text{La}_{9,38}\text{-oxycarbo}$  et les quatre compositions sur-stœchiométriques en oxygène  $\text{La}_{9,46}\text{-oxy-BG}$ ,  $\text{La}_{9,49}\text{-oxycarbo}$ ,  $\text{La}_{9,50}\text{-oxy-BG}$  et  $\text{La}_{9,54}\text{-oxycarbo}$ . Cependant, l'écart de stœchiométrie entre les poudres sur-stœchiométriques en oxygène étant faible et ces bandes étant très peu intenses, aucune différence notable d'intensité des deux modes de vibration n'est observée entre les trois échantillons les plus chargés en oxygène ( $\text{La}_{9,49}\text{-oxycarbo}$ ,  $\text{La}_{9,50}\text{-oxy-BG}$  et  $\text{La}_{9,54}\text{-oxycarbo}$ ).

La pureté des oxyapatites synthétisées via les réactifs  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{SiO}_2$  homogénéisés en boîte à gants permet d'obtenir des spectres Raman nettement plus « propres » que ceux obtenus précédemment pour les poudres présentant des traces de phases secondaires  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  et  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  ( $\text{La}_{9,38}\text{-oxycarbo}$ ,  $\text{La}_{9,49}\text{-oxycarbo}$  et  $\text{La}_{9,54}\text{-oxycarbo}$ ). En effet, les lignes de base sont parfaitement superposées. Ceci nous permet de mettre en avant les variations uniquement dues à l'évolution de la composition (Figure 101).

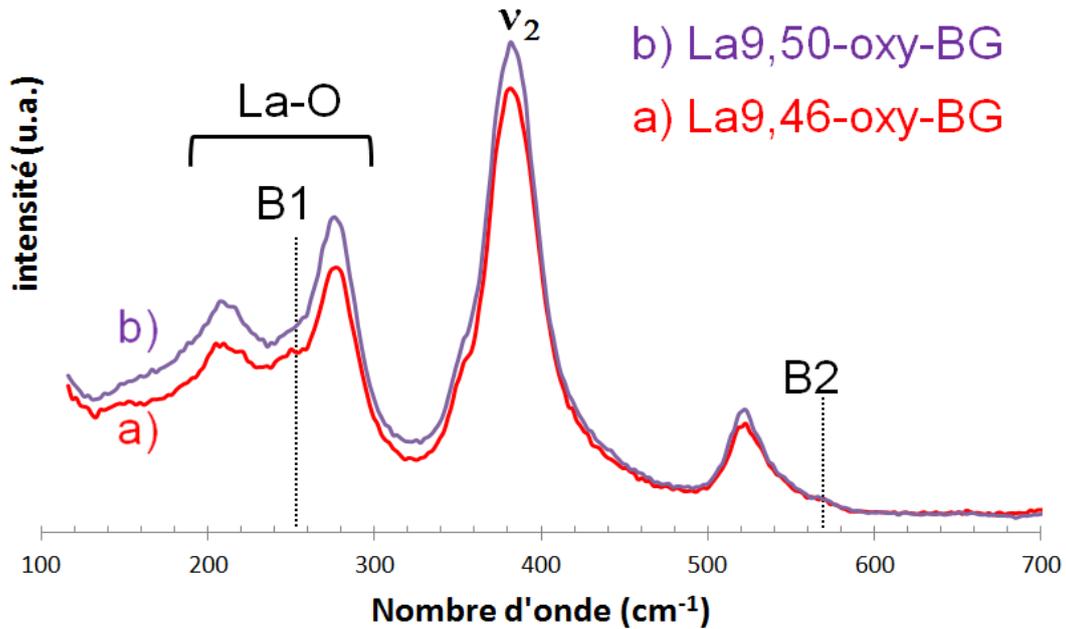


Figure 101 : Spectres de diffusion Raman (domaine de vibration des oxygènes O4) des oxyapatites synthétisées via  $\text{La}_2\text{O}_3$

Malgré deux compositions très proches, nous pouvons noter que les spectres mesurés présentent des différences non négligeables dans le domaine en dessous de  $600 \text{ cm}^{-1}$  qui contient les modes de vibration de l'oxygène O4 situé au sein des tunnels de lanthane. En effet, la pureté des poudres permet d'observer la diminution d'intensité des bandes B1 et B2 (surtout marquée pour la bande B1 plus intense), associées aux vibrations de l'oxygène O4 responsable du phénomène de conduction ionique au sein des apatites, avec l'ajout d'ions oxyde dans la structure. Cette évolution est en accord avec les paramètres d'agitation thermique de l'oxygène O4 le long des tunnels, affinés précédemment. En effet, cette valeur est beaucoup plus importante pour La9,50-oxy-BG ( $U_{33} = 0,21 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^2$ ) que pour La9,46-oxy-BG ( $U_{33} = 0,07 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^2$ ).

De plus, la largeur et l'intensité des bandes associées aux vibrations La-O de la structure ( $210 \text{ cm}^{-1}$  et  $280 \text{ cm}^{-1}$ ) augmentent avec le nombre de cations lanthane introduits.

## IV.5. Conclusions

Ce chapitre a été consacré à l'étude structurale des oxyapatites.

Dans un premier temps, les poudres synthétisées à partir de  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  suivant le protocole mis en place au chapitre II ont été étudiées par diffraction des rayons X. Les affinements de Rietveld réalisés sur les 3 compositions ont permis de mettre en évidence une évolution des positions atomiques associée à une diminution des paramètres de maille avec l'ajout d'atomes d'oxygène au sein de la structure. Ces évolutions sont aussi accompagnées d'une diminution du rayon des tunnels de conduction ainsi que d'une contraction des triangles de lanthane. Par conséquent, les phases sur-stœchiométriques en oxygène ont bien été synthétisées et les compositions affinées  $\text{La}_{9,38}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,07}$ ,  $\text{La}_{9,49}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,24}$  et  $\text{La}_{9,54}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,31}$  ont pu être déterminées. Cependant, la présence croissante de la phase secondaire  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  avec l'ajout d'ions oxyde conduit à des compositions moins sur-stœchiométriques que désirées et la détermination des paramètres de déplacement anisotrope n'a pu être réalisée.

Par conséquent, la synthèse de petites quantités de poudres d'apatite pure a été réalisée, à partir de silice et d'oxyde de lanthane de hautes puretés et de granulométries fines. Les poudres d'apatite pures de compositions  $\text{La}_{9,46}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,18}$  et  $\text{La}_{9,50}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,26}$  ont ainsi été synthétisées suite à deux cycles de 14h à 1300°C puis 1400°C. Les affinements de Rietveld réalisés sur ces échantillons ont confirmé l'évolution structurale déjà observée précédemment avec l'ajout d'ions oxyde dans la structure. De plus, une forte augmentation du paramètre de déplacement anisotrope des atomes O4 a été observée le long de l'axe c lorsque la sur-stœchiométrie en oxygène augmente. Cette augmentation est favorable à la migration des ions oxydes le long des tunnels d'où une forte augmentation de conductivité ionique lors de l'ajout d'ions oxydes au sein de la structure apatite.

L'étude de ces échantillons par diffusion totale a permis de décrire l'ordre à courte distance des apatites. Nous avons pu observer que l'ordre à courte distance des apatites est bien décrit par la structure moyenne déterminée par affinement de Rietveld. En outre, la sur-stœchiométrie en oxygène engendre de petites différences visibles au niveau des épaulements situés à 3,5 Å et 5 Å. Nous avons donc émis l'hypothèse que ces épaulements seraient caractéristiques des atomes d'oxygène introduits en excès dans la structure apatite. Cependant, ces différences sont de trop faibles amplitudes pour pouvoir conclure sur les

variations d'ordre à courte distance. Il serait donc intéressant de réaliser des essais en diffusion des neutrons, beaucoup plus sensible aux atomes d'oxygène.

En outre, l'analyse de la signature vibrationnelle de nos échantillons par spectroscopie Raman a permis d'observer la diminution de l'intensité des bandes situées à 270 et 570  $\text{cm}^{-1}$  avec l'ajout d'ions oxyde dans la structure. Ceci confirme l'association de ces bandes aux vibrations de l'oxygène O4 responsable du phénomène de conduction ionique au sein des apatites. Le déplacement anisotrope des atomes d'oxygène O4 le long des tunnels étant caractéristique des valeurs de conductivité ionique des apatites, la présence de phases secondaires ( $\text{La}_2\text{SiO}_5$  et  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ) ne nuiraient donc pas obligatoirement à leurs propriétés de conduction. Afin de s'assurer de ce résultat, de multiples synthèses via  $\text{La}_2\text{O}_3$  (boite à gants) permettraient de mettre en forme un massif dans le but de réaliser des mesures de conductivité ionique, à comparer aux résultats obtenus sur les massifs issus de la synthèse via  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  au chapitre III.2.

***CHAPITRE V.  
MISE EN FORME  
D'ELECTROLYTES  
DE STRUCTURE APATITE***



## **CHAPITRE V. MISE EN FORME D'ELECTROLYTES DE STRUCTURE APATITE**

L'objectif de ce chapitre est d'étudier la possibilité de mettre en forme un électrolyte de structure apatite pour son utilisation au sein de piles à combustible de type SOFC. Deux techniques ont été explorées :

- Le coulage en bande est un procédé bien maîtrisé au sein du laboratoire permettant d'obtenir des couches céramiques de haute densité de façon reproductible. Cette technique a déjà permis d'élaborer des cellules par thermocompression des différents constituants de la pile<sup>[4]</sup>.
- La projection plasma de suspensions a aussi été choisie pour trois raisons. Premièrement, le procédé de projection plasma à partir de précurseurs pulvérulents (20 à 100  $\mu\text{m}$ ) est déjà bien implanté dans l'industrie. Deuxièmement, il est envisageable de réaliser par couches successives une pile complète par cette méthode. Troisièmement, il est possible d'obtenir par projection plasma des dépôts possédant une cristallisation colonnaire orthogonale au substrat<sup>[108,107]</sup>. Comme, l'oxyapatite possède une conduction ionique anisotrope<sup>[32,49,50,83,109]</sup>, celle-ci serait optimale si cette cristallisation colonnaire correspond à l'axe de forte conduction ionique de l'apatite. De plus, il peut être envisagé de réaliser la synthèse ainsi que la mise en forme de l'apatite simultanément par projection directe des réactifs mis préalablement en suspension.

La composition des poudres étudiées dans ce chapitre n'a pas été confirmée par affinement de structure. Leur nomenclature sera donc celle de la composition visée et non de la composition réelle.

## V.1. Coulage en bande

Le coulage en bande permet d'obtenir des bandes céramiques de faible épaisseur (de 25  $\mu\text{m}$  à 2 mm) et de grande surface. Ce procédé a déjà été utilisé au sein du laboratoire SPCTS par Claire Bonhomme durant sa thèse pour la mise en forme d'une demi-cellule de pile fonctionnant avec une phase apatite comme matériau d'électrolyte <sup>[4]</sup>.

La mise en œuvre de ce procédé requiert la préparation d'une suspension composée de :

- la poudre céramique,
- un solvant (aqueux ou organique),
- un dispersant nécessaire pour désagglomérer les particules en suspension,
- un liant assurant la cohésion de la bande une fois celle-ci coulée,
- des plastifiants qui permettent de manipuler la bande après coulage.

L'utilisation de solvants toxiques et le grand nombre d'étapes de mise en œuvre sont des éléments qui peuvent rendre compliquée la mise en forme d'électrolyte à l'échelle industrielle. Néanmoins, l'avantage de cette méthode réside dans une meilleure densification de la céramique après frittage ainsi que dans la reproductibilité de la méthode qui permet de produire des surfaces importantes dans un temps relativement court.

Enfin, cette méthode permet de réaliser un cœur de pile complet par dépôts successifs des matériaux envisagés.

Une oxyapatite de composition  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  a été élaborée selon le protocole utilisé au chapitre II ( $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  comme réactif). Cette poudre a été mise en forme par coulage en bande selon le protocole utilisé par Claire Bonhomme <sup>[4]</sup>.

Plusieurs couches successives ont été déposées par cette technique puis thermocompressées pour obtenir un échantillon massif qui, après frittage, a été caractérisé électrochimiquement. Le protocole de synthèse utilisé pour obtenir les apatites mises en forme par coulage en bande étant identique à celui présenté au chapitre II, nous pouvons supposer que les compositions obtenues sont proches de celles calculées suite aux affinements structuraux (chapitre IV.2.1.1).

### V.1.1. Technique expérimentale

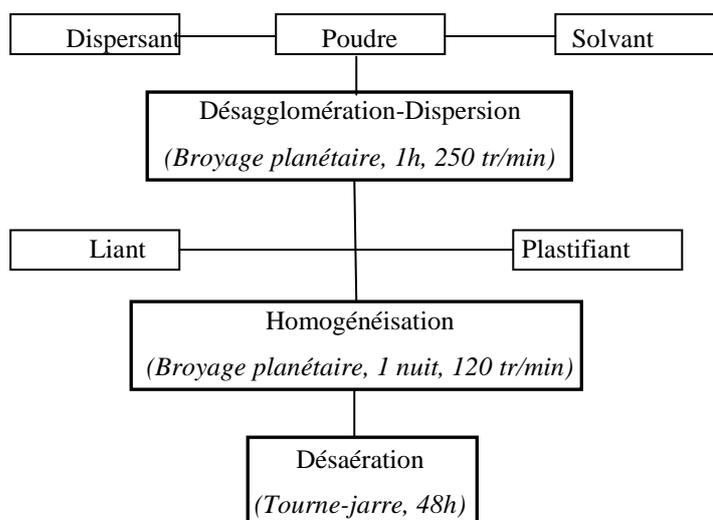
#### V.1.1.1. Préparation de la suspension

La préparation de la suspension de coulage nécessite de connaître au préalable la densité de la poudre ainsi que sa surface spécifique et la taille moyenne des grains qui la composent. La quantité de chacun des constituants utilisés (poudre, solvant, dispersant, liant et plastifiant) pendant la mise en suspension est calculée à partir du pourcentage volumique de poudre d'oxyapatite. La composition de la suspension utilisée dans le cadre de cette étude est présentée dans le Tableau 26.

Type	Référence	Nature	Caractéristiques	% volumique
Poudre		Apatite $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	$d_{50} = 0,8 \mu\text{m}$ $S_{\text{BET}} = 0,85 \text{ m}^2/\text{g}$ $d = 5,39$	21,4 %
Solvant		MEK/Ethanol (60%/40%)	$d = 0,8$	64,3 %
Dispersant	CP213	Ester phosphorique	$d = 1,05$	1,5 %
Liant	LP5107	Résine méthylméthacrylate	$T_g = 122^\circ\text{C}$ $d = 1,2$	7,0 %
Plastifiant	DBP	Dibutylphtalate	$d = 1,04$	5,8 %

**Tableau 26 : Composition de la suspension utilisée pour le procédé de coulage en bande de la suspension de stœchiométrie  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$**

La suspension a alors pu être réalisée suivant le protocole présenté à la Figure 102<sup>[4]</sup>.



**Figure 102 : Protocole de mise en suspension des poudres en vue du coulage en bande<sup>[4]</sup>**

Dans un premier temps la poudre d'apatite, le dispersant et le solvant sont placés dans une jarre contenant des billes de zircon (φ = 15 mm) pour subir un cycle de broyage planétaire à 250 tr/mn pendant 1h : cette étape de désagglomération et de dispersion a pour but de supprimer les agglomérats au sein de la suspension afin d'assurer, par la suite, une meilleure interaction de la poudre avec le liant et le plastifiant.

La deuxième étape consiste à ajouter le liant et le plastifiant qui vont permettre de faciliter la manipulation de la bande après coulage et d'éviter les fissures lorsque le solvant sera évaporé. Un second cycle d'homogénéisation en broyeur planétaire est appliqué pendant une nuit à 120 tr/mn. Enfin la solution obtenue est placée en « tourne-jarre » pendant 48h pour être désaérée avant le coulage.

#### V.1.1.2. Coulage des bandes

Le principe du coulage en bande consiste à placer la suspension dans un sabot mobile qui permet de l'étaler sur un support fixe (Figure 103).

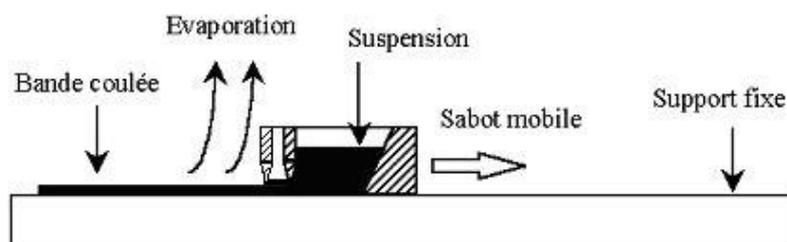


Figure 103 : Montage de coulage en bande

Le coulage en bande s'effectue dans une enceinte saturée en MEK (butanone) /éthanol. Le sabot permettant le coulage est constitué d'un réservoir dans lequel la suspension est introduite ainsi que de deux couteaux dont la hauteur est réglée respectivement à 500 et 550 μm. Le support fixe sur lequel est coulée la bande est recouverte de film Mylar siliconé pour faciliter le décollement de la bande. La bande est ensuite séchée pour évaporer le solvant.

Après séchage des bandes dans une atmosphère saturée en solvant, les pastilles, d'une épaisseur comprise entre 120 et 150 μm, sont poinçonnées à l'aide d'un emporte-pièce de diamètre 30 mm. Les pastilles sont ensuite empilées pour obtenir un massif de l'ordre de 3 mm d'épaisseur puis placées dans une matrice pour être thermocompressées suivant un cycle de 15 minutes à 10 bars puis 5 minutes à 50 bars sous une température constante de 60°C.

Les massifs ainsi obtenus sont carottés en pastilles de diamètre 10 mm qui doivent être déliantées puis frittées. Le déliantage permet d'éliminer tous les composés organiques nécessaires à l'élaboration des bandes.

### V.1.2. Optimisation du cycle de déliantage des pastilles

Les pastilles sont préalablement chauffées à 80°C pendant 10 minutes avec une vitesse de chauffe de 5°C/min. Deux cycles différents de déliantage à 400°C (température pour laquelle le liant et le plastifiant sont totalement dégradés) sont testés : le premier avec une vitesse de chauffe de 0,3°C/min et un second avec une vitesse de chauffe plus lente de 0,2°C/min pour ne pas éliminer trop rapidement les composés organiques. Un palier de 30 minutes à 400°C est appliqué et aussitôt suivi d'une montée en température à 1250°C pendant 10 minutes (pré-frittage), dans la même enceinte afin que les pastilles soient manipulables à la sortie du four. Les deux cycles appliqués sont représentés à la Figure 104.

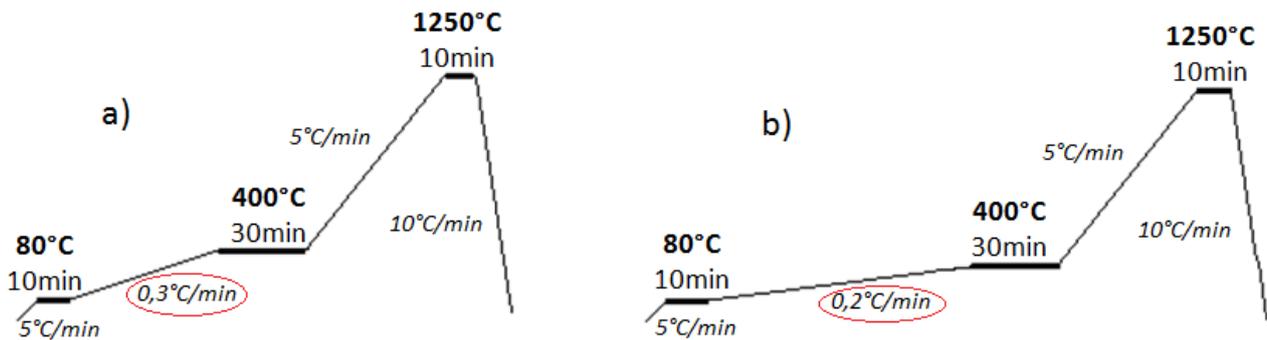


Figure 104 : Cycles de déliantage avec a) une rampe de 0,3°C/min et b) une rampe de 0,2°C/min suivis de l'étape de préfrittage à 1250°C

Les pastilles sont ensuite frittées sous air à 1550°C pendant 4h avec une montée en température de 5°C/min. Elles sont contrôlées par diffraction des rayons X. Les diagrammes de diffraction ont été réalisés sur une pastille (notée CB4) élaborée dans les mêmes conditions, avec une vitesse de chauffe au palier de déliantage de 0,3°C/min ainsi que sur une pastille (notée CB6) ayant subi un déliantage plus lent (0,2°C/min). Les diffractogrammes correspondants sont présentés à la Figure 105.

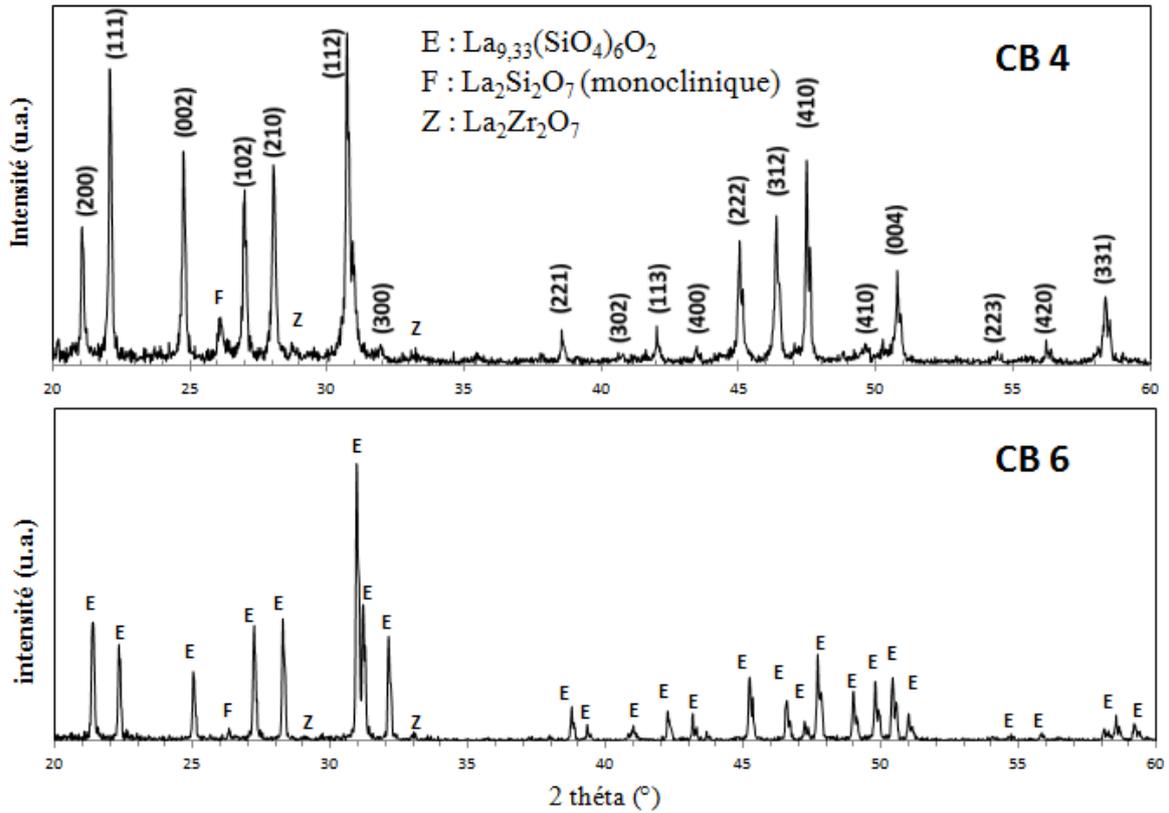
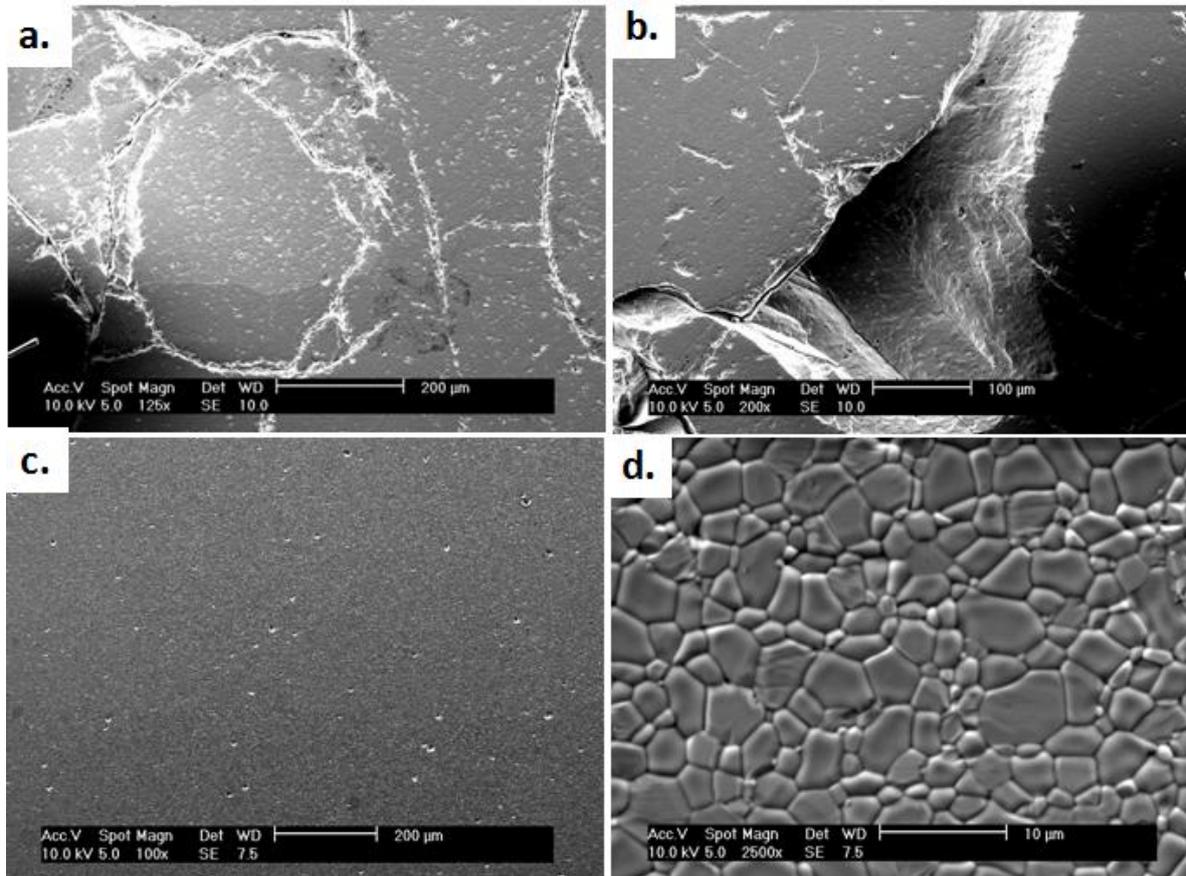


Figure 105 : Diffractogrammes des rayons X des pastilles CB4 et CB6 de composition  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  (les pics de l'apatite sont indexés entre parenthèses pour les pastilles CB1 et CB2)

Pour la pastille CB4, la majorité des raies de diffraction détectées correspondent à celles de la phase apatite. Cependant l'intensité de ces raies de diffraction ne correspond pas à celles attendues. Il semblerait que cette différence soit due à la présence d'orientations préférentielles particulières des grains dans cette pastille. Ce phénomène n'est pas observé sur la pastille CB6 obtenue à partir d'un cycle de déliantage plus long. En effet, les rapports d'intensité de pics correspondent bien à ceux de l'oxyapatite  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  indiqués sur la fiche PDF N°049-0443.

Le diffractogramme des rayons X des pastilles CB4 et CB6, révèlent la présence de la phase secondaire silicatée  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , qui n'était pas présente après synthèse. Cette phase semble être détectée en quantité plus importante pour la pastille CB4 ayant subi une vitesse de chauffe au palier de déliantage plus courte. D'autre part, les massifs contiennent aussi des traces de pollution par la phase  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ .

La microstructure et l'aspect de surface (après gravage thermique) des pastilles CB4 et CB6, obtenues avec des rampes de déliantage différentes, ont été observés par microscopie électronique à balayage (Figure 106).



**Figure 106 : Micrographies MEB de la surface des pastilles frittées à 1550°C/4h à partir des poudres d'apatite synthétisées à 1200°C/4h**  
a. CB4 (grossissement x125) et b. CB4 (grossissement x200)  
c. CB6 (grossissement x100) et d. CB6 (grossissement x2500)

Les pastilles obtenues avec la rampe la plus rapide (0,3°C/min) présentent une forte quantité de fissures sur la surface qui peuvent nuire à leurs propriétés de conduction. Ces fissures vraisemblablement liées aux conditions de déliantage semblent se propager à l'intérieur du massif comme le montre le cliché MEB présenté à la Figure 106 b.

Lorsque la rampe de montée en température de déliantage est plus lente (0,2°C/min), aucun phénomène de fissuration n'est observé (Figure 106 c). Les taux de densification calculés par mesure géométrique et par « poussée d'Archimède » sur le massif noté CB6 atteignent alors respectivement 95,7% et 99,4% de la densité théorique. De plus, les grains peuvent être observés et présentent une répartition assez homogène avec une taille moyenne

de 2,5  $\mu\text{m}$  (Figure 106 d). Les cycles thermiques subis par cette pastille semblent permettre d'obtenir une microstructure plus homogène.

Ces résultats sont en accord avec les études de coulage en bande déjà réalisées : la fissuration des massifs obtenus par ce procédé est le plus souvent due à une étape de déliantage trop rapide. En effet, le temps laissé aux composés organiques pour s'évaporer est insuffisant. Ces composés vont donc être emprisonnés au sein de l'apatite frittée et n'auront d'autre solution que de fissurer la matière pour s'évacuer.

### V.1.3. Caractérisation électrochimique

Les massifs notés CB4 (rampe de déliantage plus rapide de 0,3°C/min) et CB6 (rampe de déliantage de 0,2°C/min) ont été caractérisés par impédance complexe. La température de frittage restant la même (1550°C/4h), l'influence de la vitesse de déliantage lors du frittage pourra être étudiée. Les microstructures obtenues (taille des grains, taux de porosité) pourront aussi être corrélées aux valeurs de conductivité ionique des massifs.

Les diagrammes d'impédance des pastilles CB4 et CB6 enregistrés respectivement à 400°C et 402°C sont représentés à la Figure 107.

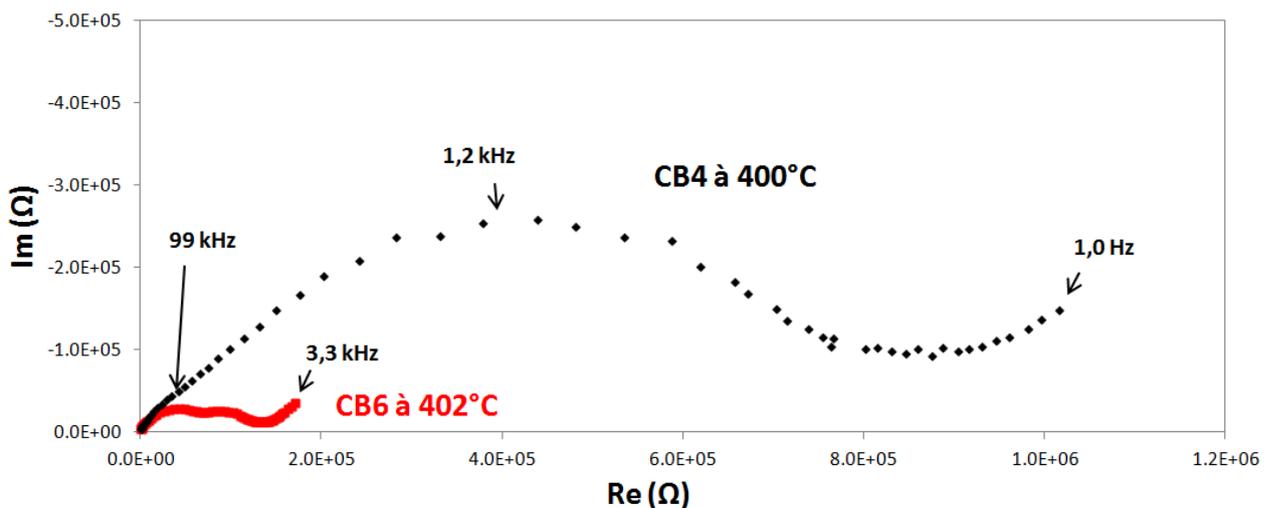


Figure 107 : Spectres d'impédance enregistrés sur les pastilles CB2 à 402°C, CB4 à 400°C et CB6 à 402°C

La résistivité globale des massifs varie de façon importante. En effet, la résistance globale de la pastille CB4, de l'ordre de  $9.10^5 \Omega$ , est six fois plus élevée que celle mesurée pour le massif noté CB6, de l'ordre de  $1,5.10^5 \Omega$ . Les contributions hautes fréquences et moyennes fréquences associées aux grains et aux joints de grains sont observables pour la pastille CB6. Cette augmentation de résistivité entre l'échantillon CB6 et CB4 semble être attribuable au phénomène de fissuration important observé pour le massif CB4 (Figure 106 a et b), obtenu avec un cycle de déliantage rapide. Cependant, il est envisageable que l'éventuelle orientation préférentielle particulière des grains de l'échantillon CB4 joue un rôle sur les propriétés de conduction. En effet, ce phénomène pourrait être en partie responsable de la différence de résistivité observée entre les massifs CB4 et CB6. De plus, la quantité de phase secondaire  $La_2Si_2O_7$ , censée être résistive, est plus importante pour l'échantillon CB4 et peut donc en diminuer les propriétés de conduction ionique.

L'évolution en température de la conductivité ionique totale mesurée pour les deux cycles thermiques étudiés est représentée, dans un format de type Arrhénius, à la Figure 108 et comparée aux valeurs de conductivité ionique mesurées pour les pastilles de composition supposée proche de  $La_{9,35}(SiO_4)_6O_{2,03}$  mises en forme par pressage uniaxial et isostatique.

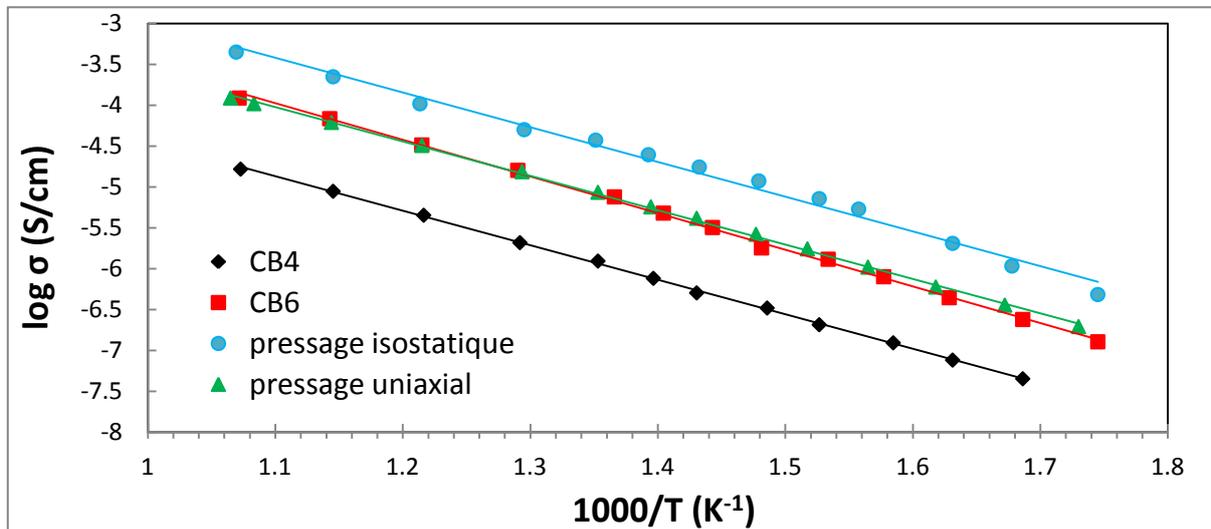


Figure 108 : Evolution de la conductivité totale en fonction de la température des pastilles CB2, CB4 et CB6 de composition visée  $La_{9,33}(SiO_4)_6O_2$  et des massifs de composition  $La_{9,35}(SiO_4)_6O_{2,03}$  obtenus par pressage uniaxial et isostatique

La pastille CB4, présentant une quantité importante de fissures, a une valeur de conductivité de  $1,65 \cdot 10^{-5}$  S/cm à 650°C. Cette valeur est nettement inférieure à celles mesurées sur les autres échantillons (Tableau 27). La pastille CB6 possède des propriétés de conduction intéressantes, du même ordre que celles obtenues pour le massif mis en forme par pressage uniaxial. Néanmoins, ces propriétés de conduction restent faibles en comparaison de celles obtenues pour le massif mis en forme par pressage isostatique.

mise en forme		$\sigma_{650}$ (S/cm)	$E_a$ (eV)
pressage uniaxial		$1,22 \cdot 10^{-4}$	0,83
pressage isostatique		$4,47 \cdot 10^{-4}$	0,84
coulage en bande	CB4	$0,17 \cdot 10^{-4}$	0,84
	CB6	$1,22 \cdot 10^{-4}$	0,89

**Tableau 27 : Valeurs de conductivité mesurées à 650°C et d'énergie d'activation pour les CB4 et CB6 comparées à celles de composition affinée  $\text{La}_{9,35}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,03}$  obtenues par pressage**

Le massif CB6 obtenu par coulage en bande présente un taux de densification élevé et une taille de grains du même ordre de grandeur que celle observée pour le massif, tout aussi dense, mis en forme par pressage isostatique. Cependant, les valeurs de conductivité mesurées sur la pastille CB6 sont environ 4 fois plus faibles que les meilleures propriétés de conduction ionique relevées pour le massif obtenu par pressage isostatique. Cette différence est vraisemblablement due à la présence de la phase secondaire  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  pour la pastille CB6. Cette constatation confirme alors l'hypothèse, souvent rencontrée dans la littérature, comme quoi la phase secondaire  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  serait résistive. Il serait donc intéressant de réaliser de nouveaux essais de coulage en bande sur une poudre d'apatite dépourvue de phase secondaire silicatée.

#### V.1.4. Conclusion

Les essais de coulage en bande ont permis d'obtenir des massifs d'apatite de densité élevée. Un déliantage avec une vitesse de chauffe de 0,2°C/min est indispensable pour limiter les phénomènes de fissuration. Les valeurs de conductivité mesurées sont alors intéressantes mais elles restent inférieures à celles mesurées suite au pressage isostatique. Cette différence

est attribuable aux traces de phase secondaire  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  présentes au sein du matériau d'apatite synthétisée au cours de cette étude.

Ces résultats sont encourageants et permettent de confirmer la possibilité d'élaborer des électrolytes de structure apatite denses par coulage en bande comme cela a déjà été montré par plusieurs auteurs [4,17]. Néanmoins, ce procédé doit être optimisé afin d'obtenir des couches minces les plus conductrices possible. Des essais devront être réalisés avec des compositions sur-stœchiométriques en oxygène dépourvues de phase secondaire silicatée afin de comparer les résultats avec ceux obtenus pour les massifs mis en forme par pressage. De plus, ce procédé peut être optimisé par une étude plus poussée des étapes de coulage et du cycle de frittage.

En parallèle, un second procédé de mise en forme d'électrolyte, moins étudié<sup>[99,101]</sup> par le passé dans le cas des oxyapatites, a été exploré : la projection plasma de suspensions.

## V.2. Projection plasma de suspensions (SPS)

L'objectif de cette partie est donc d'étudier la possibilité de mise en forme d'un électrolyte de structure apatite par projection plasma de suspension en couches minces, suffisamment denses et possédant une tenue mécanique suffisante pour être intégrées au sein d'une cellule. De plus, il est possible de projeter directement les réactifs, mélangés de façon homogène dans le solvant, en vue de réaliser dans un même temps la synthèse et la mise en forme de la phase apatite, engendrant un gain de temps considérable en vue d'une future industrialisation. Il est alors envisageable de réaliser un dépôt multicouche afin de mettre en forme un cœur de pile complet.

### V.2.1. Techniques expérimentales

#### V.2.1.1. Montage de projection plasma

Le banc de tir comprend une torche plasma industrielle de type PTF4, de la société Sulzer Metco (Wohlen, Suisse) de diamètre de tuyère de 6 mm, un injecteur de suspension et un

porte-échantillons rotatif sur lequel sont fixés les substrats (Figure 109). Le refroidissement de la torche est assuré par une circulation d'eau sous pression. La cathode est de géométrie conique avec une extrémité en tungstène thorié et l'anode est de forme cylindrique en cuivre chemisé de tungstène.

Dans les conditions où s'opère la projection thermique par voie liquide (SPS), le substrat se trouve entre 30 et 60 mm de la sortie de tuyère. Pour ces faibles distances de projection, le plasma est encore en phase de recombinaison et le dard du jet de plasma peut se trouver en contact direct avec le substrat et/ou le dépôt en construction. Contrairement à la projection conventionnelle où les distances de tirs sont beaucoup plus grandes (~ 100 à 150 mm), les flux thermiques mesurés en statique dans le cas de la projection SPS sont supérieurs d'un ordre de grandeur de 10.

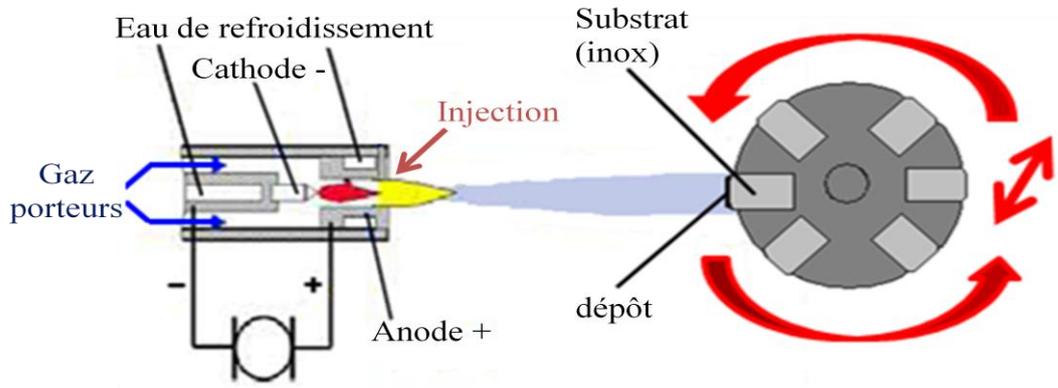


Figure 109 : Schéma de principe du montage de projection plasma

Pour ce mode de projection, l'alimentation est réalisée par l'intermédiaire d'une cuve pressurisée. La Figure 110 détaille l'installation de ce procédé développé depuis quelques années au sein du laboratoire SPCTS<sup>[102]</sup>. La suspension est injectée mécaniquement dans le plasma sous forme d'un jet de liquide continu. Le système d'injection conçu au laboratoire SPCTS est

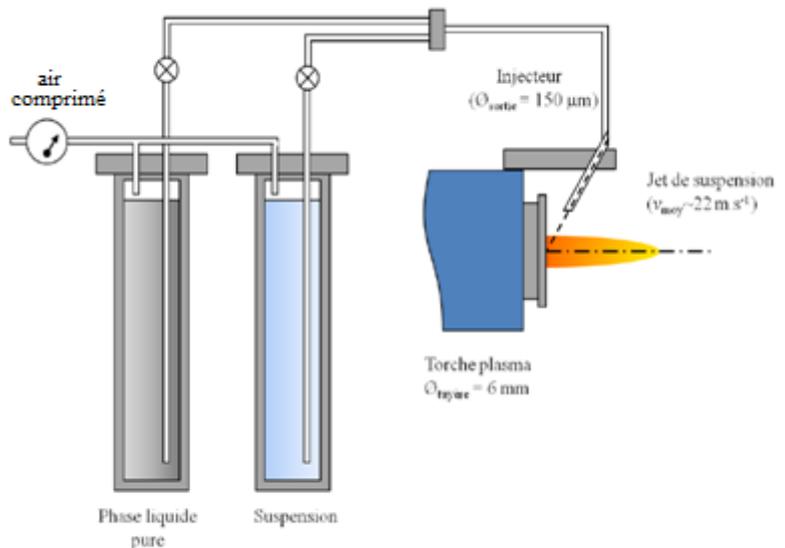


Figure 110 : Détails du procédé de projection plasma de suspension

constitué de réservoirs pressurisés dans lesquels sont stockés la suspension à projeter et la phase liquide pure. La distance entre la sortie de l'injecteur et l'axe de la torche peut être ajustée à 30 mm. La suspension est injectée à contre-courant avec un angle de 20° entre le jet de liquide et la verticale. L'injecteur est positionné de telle sorte que le jet de suspension, sans plasma, impacte le bas de la sortie de tuyère.

#### V.2.1.2. Préparation de suspensions

Plusieurs solvants ont déjà été utilisés pour la réalisation des suspensions employées en projection plasma, telles que l'eau et l'éthanol <sup>[139,140]</sup>. L'éthanol sera utilisé au cours de ces travaux car sa chaleur latente de vaporisation, sa viscosité et sa tension superficielle sont beaucoup plus faibles que celles de l'eau. Les suspensions doivent être homogènes, bien dispersées et avoir une bonne stabilité dans le temps pour être mises en œuvre par projection. Ces trois critères influencent directement la microstructure du dépôt, comme la porosité, l'épaisseur, ou encore les propriétés mécaniques des dépôts. Le protocole de mise en suspension est présenté à la Figure 111.

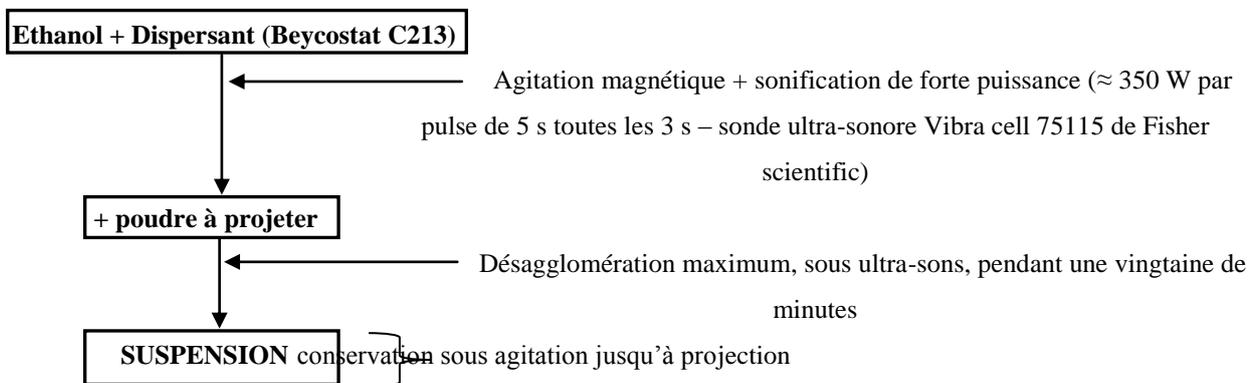


Figure 111 : Protocole de préparation de suspensions de projection plasma

Les travaux de Delbos et al <sup>[102,141]</sup> ont démontré l'importance du choix de la poudre pour l'élaboration de la suspension à projeter. Les particules d'une poudre d'oxyde avec une granulométrie large ont tendance à s'agglomérer présentant une forte hétérogénéité en taille.

Le résultat se traduit par la formation d'un dépôt avec une porosité élevée. Au contraire un dépôt réalisé avec une poudre de granulométrie resserrée et sans agglomérats est dense. Les réactifs à projeter ont donc été préalablement attrités pendant 2h30 dans de l'éthanol (évaporé par la suite à l'aide d'un évaporateur rotatif) afin d'obtenir une répartition granulométrique étroite en vue de dépôts de densité élevée. Les particules solides vont être maintenues dispersées dans une phase liquide en ajoutant 2% en masse de dispersant (Beycostat C213). Une teneur de 10% en masse de poudre est alors mise progressivement en suspension dans l'éthanol sous agitation mécanique et ultra-sons (Vibra cell 75115 de Fisher Scientific).

Suivant la taille, la nature de la surface et l'environnement, les particules peuvent rester individualisées, former des agglomérats ou des agrégats fortement liés. Les particules céramiques, dont la surface est généralement hydratée, ont une tendance à l'agglomération sous l'influence des forces de Van der Waals. L'élimination des agglomérats et des agrégats nécessite une étape préliminaire de désagglomération et de dispersion. Celle-ci est effectuée en maintenant le mélange sous ultra-sons pendant une vingtaine de minutes.

- Un premier essai a été réalisé à partir d'apatite de composition visée  $\text{La}_{9,56}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,33}$  synthétisée à 1500°C via le dioxycarbonate de lanthane (synthèse vue au chapitre II). L'apatite synthétisée à 1500°C a été choisie car c'est à cette température qu'elle présente le moins de phases secondaires.
- Les trois autres essais ont été élaborés en vue d'étudier la faisabilité d'une synthèse et mise en forme par projection SPS d'une poudre d'apatite de composition désirée  $\text{La}_{9,56}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,33}$  à partir du mélange des réactifs : d'oxyde de lanthane  $\text{La}_2\text{O}_3$ , de dioxyde de lanthane  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  ou de carbonate de lanthane  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$  avec la silice amorphe.

Dans la suite de ce manuscrit, l'apatite présynthétisée mise en suspension sera notée « A » et les mélanges de réactifs seront notés « O » pour celui à base d'oxyde de lanthane, « OC » pour celui à base d'oxycarbonate de lanthane et « C » pour celui à base de carbonate de lanthane, tous mis en suspension avec la silice. Des analyses granulométriques ont été réalisées sur ces quatre suspensions après 2h30 d'attrition et sont présentées dans le Tableau 28.

Notation	Nature des suspensions												taux de charge
	A			O			OC			C			
Particules solides [ $\mu\text{m}$ ]	$\text{La}_{9,56}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,33}$			$\text{La}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$			$\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2$			$\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 + \text{SiO}_2$			10% en masse
	$d_{10}$	$d_{50}$	$d_{90}$	$d_{10}$	$d_{50}$	$d_{90}$	$d_{10}$	$d_{50}$	$d_{90}$	$d_{10}$	$d_{50}$	$d_{90}$	
	0,35	3,21	9,27	0,41	1,12	3,17	0,46	1,16	2,8	0,62	1,66	6,6	
	$d_{\text{moy}} 4,03$			$d_{\text{moy}} 1,59$			$d_{\text{moy}} 1,48$			$d_{\text{moy}} 2,56$			
Dispersant	Beycostat C213 (CECA, Paris France)											2% en masse de poudre	
Phase liquide	Ethanol dénaturé 95% vol.												

Tableau 28 : Caractéristiques des suspensions élaborées

Nous pouvons noter que l'apatite présynthétisée à 1500°C présente une répartition granulométrique relativement large et de valeur moyenne beaucoup plus élevée que celle des autres mélanges. En effet, ce traitement thermique conduit à un accroissement granulaire important. Cependant, les suspensions obtenues à partir du mélange des réactifs présentent des répartitions granulométriques plus fines (entre 1,5 et 2,5  $\mu\text{m}$ ) et étroites qui conviennent parfaitement pour l'élaboration de couches denses par projection plasma de suspensions.

### V.2.1.3. Préparation des substrats

Tous les substrats ont été préparés avant projection afin de nettoyer leur surface de façon à améliorer l'adhérence du dépôt <sup>[142]</sup>. Les substrats, en acier inoxydable 304L dont la composition est indiquée au Tableau 29, sont découpés en cylindre de diamètre 25 mm et d'épaisseur de l'ordre de 20 mm (Figure 112). La face à traiter est chanfreinée puis polie à l'aide de papier abrasif SiC, dans le but de nettoyer la surface et la rendre plane. Les substrats utilisés lors de la projection de suspension ont été préparés suivant le protocole décrit dans le Tableau 30. Ils ont été polis, sous eau, en deux étapes de 1 minute 30 secondes avec du papier SiC de grade P1000 puis P4000. La vitesse de rotation du plateau de la polisseuse Buehler MET II est de 300 tr/min et celle de l'échantillon est de 60 tr/min en sens inverse. La pression appliquée aux substrats est de 20 N.

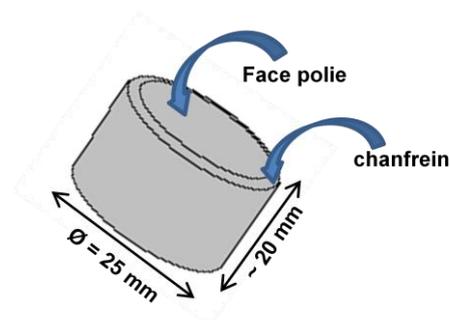


Figure 112 : Substrat en acier inoxydable

Inoxydable 304L	C	Cr	Ni	Mn	Si
% massique	0,03	18	10	2	1

**Tableau 29 : Composition des substrats**

Abrasif	Buehler MET II SiC Grinding paper $\Phi = 305$ mm	
Grade	P1000	P4000
Durée de polissage [s]	90	90

Lubrifiant	eau	
vitesse de rotation du plateau	300 tr.min <sup>-1</sup>	
pression par échantillon	20 N	
vitesse de rotation de la tête	60 tr.min <sup>-1</sup>	

**Tableau 30 : Protocole de polissage des substrats**

La rugosité moyenne des substrats, mesurée à l'aide d'un stylet Surtronic 25 (Taylor Hudson, Leicester, Royaume-Uni), est  $Ra \approx 0,2 \mu\text{m}$ . Cette valeur est adéquate pour une bonne adhésion du dépôt à la surface des substrats pour le procédé SPS. Les substrats seront préchauffés avec le jet de plasma avant la projection de la suspension afin de désorber les condensats chimie et physisorbés et de préoxyder la surface du substrat pour renforcer l'adhérence du dépôt.

#### V.2.1.4. Paramètres de projection

##### ➤ Mélange de gaz plasmagènes

Le mélange de gaz plasmagènes se compose le plus souvent de deux gaz, le premier est un gaz lourd qui contribue à transférer la quantité de mouvement du plasma aux particules injectées. Le choix est alors limité à l'argon (40 g/mol) ou à l'azote moléculaire (28 g/mol) tandis que les gaz secondaires sont soit de l'hélium, soit du dihydrogène.

L'hydrogène, au potentiel de conduction élevé, engendre l'élévation de la vitesse d'éjection des gaz <sup>[143]</sup> et de fortes fluctuations de puissance ( $\pm 30 \%$ ), ce qui aboutit à un traitement très hétérogène des particules. Par conséquent, la porosité à l'interface substrat/dépôt est importante <sup>[144]</sup>. L'hélium quant à lui, entraîne une augmentation de la viscosité contribuant à la stabilisation de l'arc. L'écoulement du plasma est alors moins

turbulent et les phénomènes d'engouffrement d'atmosphère environnante en périphérie sont moins importants ce qui permet à l'écoulement de conserver ses propriétés et son homogénéité sur une plus grande distance. Le mélange Ar-He engendre peu de fluctuations de puissance dans le jet de plasma et les particules sont traitées sensiblement de la même manière conduisant à un dépôt relativement homogène. Le choix de l'étude s'est donc porté sur un mélange (50/50) d'argon-hélium afin d'obtenir les dépôts les plus denses et homogènes possibles. L'intensité d'arc sera fixée à 600 A (Tableau 31).

Modèle de torche, diamètre de tuyère	Mélange de gaz		Intensité d'arc [A]
	[l/min]	[% vol]	
Type F4 (Sulzer Metco) 6 mm	Ar - He (30 - 30)	Ar - He 50%	600

Tableau 31 : Paramètres de la source plasma

➤ Cinématique du porte-échantillons

Le déplacement du substrat par rapport à la torche est assuré par deux moteurs qui permettent les déplacements en  $x$  et en  $y$ , et un axe de rotation horizontal. L'axe de déplacement vertical permet de mettre l'axe de la torche centré sur l'axe du porte substrat, de manière à ce que la surface de l'échantillon à revêtir soit perpendiculaire à la

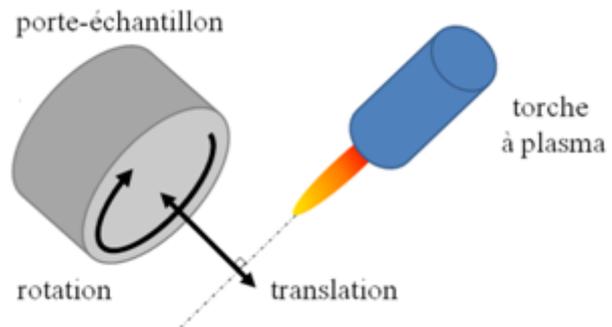


Figure 113: Déplacement du substrat par rapport à la torche

direction de projection. L'axe de déplacement horizontal permet la translation du porte-substrats devant l'axe de la torche. Lors de la projection, la torche reste fixe tandis que le porte-échantillon est animé d'un mouvement de translation et de rotation (autour du même axe), ce qui résulte en un mouvement hélicoïdal des substrats par rapport à la torche, comme le montre le schéma à la Figure 113.

De plus, Montavon *et al.* <sup>[145]</sup> ont montré que la porosité du dépôt est également fonction de l'angle de projection, tandis que Sobolev *et al.* <sup>[146]</sup> ont mis en évidence des variations relatives du taux de porosité pouvant atteindre 60% lorsque le substrat et la direction de projection forment un angle entre 30 et 90°. L'angle de projection est donc fixé à 90° afin

d'éviter les effets de « masquage » du substrat engendrant la formation de porosités. Des études précédemment réalisées au laboratoire, dans le cas de dépôts d'apatite, ont également montré l'influence de la vitesse de passage du substrat devant la torche. Il semble que la réaction de formation de l'apatite soit favorisée par une vitesse de rotation du porte-échantillons « lente » (0,36 m/s ou 60 tr/min). Ces essais réalisés au laboratoire nous ont permis de fixer les meilleures conditions de cinématique du porte-échantillon pour notre étude. Ces paramètres sont répertoriés dans le Tableau 32.

angle de projection [°]	Translation		rotation	
	course [mm]	vitesse [mm/s]	vitesse [tr/min]	vitesse [m/s]
90	30	24	60	0,36

**Tableau 32 : cinématique du porte-échantillons**

➤ Paramètres de tir

Les paramètres opératoires ont une influence sur le mode de fonctionnement de la torche, sur le traitement des particules, leur vitesse, leur trajectoire, etc... Ces paramètres vont avoir une influence sur l'architecture des dépôts projetés. Traditionnellement un plan d'expérience permettrait de connaître les effets des différents paramètres. Cependant les plans d'expérience ne peuvent être mis en œuvre que lorsque les paramètres étudiés sont indépendants les uns des autres et qu'ils n'interagissent pas entre eux. Malheureusement dans le cas de la projection thermique, les paramètres opératoires sont interdépendants et la variation de l'un d'entre eux entraîne inévitablement un changement chez les autres. Cette interdépendance des paramètres opératoires de projection a déjà fait l'objet de nombreuses études, démontrant la nature complexe qu'il existe entre eux <sup>[147, 148,149]</sup>.

De plus, la température du substrat au moment de l'impact joue également un rôle majeur. En effet, des études <sup>[150]</sup> ont démontré l'existence d'une température critique du substrat, au-delà de laquelle les particules qui impactent n'éclatent pas et s'étalent de manière homogène. Fukumoto *et al.* <sup>[151]</sup> expliquent l'éclatement des lamelles (« splashing ») par la solidification prématurée du liquide au contact du substrat trop froid qui entraîne un mauvais mouillage et la formation de pores à l'interface. Le substrat sera donc préalablement

préchauffé avec le jet plasma pendant une minute avant chaque cycle de projection de la suspension afin de s'affranchir d'écarts de température trop importants.

Par conséquent, au cours de ces travaux, chaque mélange est projeté en trois couches successives afin de déterminer l'influence de la durée de projection sur la nature et la microstructure des dépôts. Les différentes durées de projection sont regroupées dans le Tableau 33. Les dépôts notés 1 sont prélevés après 2 minutes 40 secondes de projection puis une deuxième couche est projetée pendant 3 minutes (dépôts notés 2). Enfin, les couches notées 3 résultent d'une troisième série de 3 minutes de projection.

	temps de préchauffage	temps de projection (1)	temps de préchauffage	temps de projection (2)	temps de préchauffage	temps de projection (3)	temps total de projection
1	60 s	160 s	/	/	/	/	160 s
2	60 s	160 s	60s	180 s	/	/	340 s
3	60 s	160 s	60s	180 s	60s	180 s	520 s

**Tableau 33 : Durées de projection en secondes**

Tout d'abord, ces essais seront réalisés pour chaque mélange afin de déterminer le(s) mélange(s) permettant de synthétiser au mieux l'apatite. Puis, après sélection du (ou des) meilleurs mélange(s) de départ, nous avons décidé d'étudier l'influence de la durée de projection et de la distance de projection, qui vont jouer sur la quantité de chaleur transmise au substrat, ainsi que sur le traitement des particules.

### V.2.2. Résultats

Afin de faciliter la compréhension, une nomenclature des dépôts sera adoptée pour la suite de cette étude. La première lettre correspond à la nature de la suspension et le chiffre qui suit correspond au nombre de couches déposées (Tableau 34).

durée totale de projection	notation	Nature des suspensions			
		$\text{La}_{9,56}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,33}$	$\text{La}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$	$\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2$	$\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 + \text{SiO}_2$
		<b>A</b>	<b>O</b>	<b>OC</b>	<b>C</b>
160 S	<b>1</b>	A1	O1	OC1	C1
340 S	<b>2</b>	A2	O2	OC2	C2
520 S	<b>3</b>	A3	O3	OC3	C3

**Tableau 34 : Nomenclature des dépôts plasma**

La première série de projection a pour but d'étudier la possibilité de mettre en forme l'apatite présynthétisée à 1500°C par projection plasma de suspension. En parallèle, les essais de synthèse/mise en forme simultanée à partir des mélanges de réactifs O ( $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ ), OC ( $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2$ ), et C ( $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2$ ) a été explorée afin de sélectionner le meilleur mélange en vue de l'élaboration de couches denses d'oxyapatite.

### V.2.2.1. Influence de la nature de la suspension

Les quatre suspensions notées A, O, OC et C ont été projetées suivant les conditions définies précédemment. La première correspond à l'apatite de composition théorique  $\text{La}_{9,56}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,33}$  et les trois autres suspensions sont des mélanges de réactifs :  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  et  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$  mélangés à la silice dans les conditions stœchiométriques pour obtenir l'apatite de composition visée  $\text{La}_{9,56}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,33}$ . Ces dépôts ont été réalisés pour une distance torche/substrat de 50 mm. Nous avons choisi de représenter à la Figure 114 les analyses par diffraction des rayons X réalisées sur les échantillons les mieux cristallisés, obtenus après trois séries de projection notés 3 (Tableau 33).

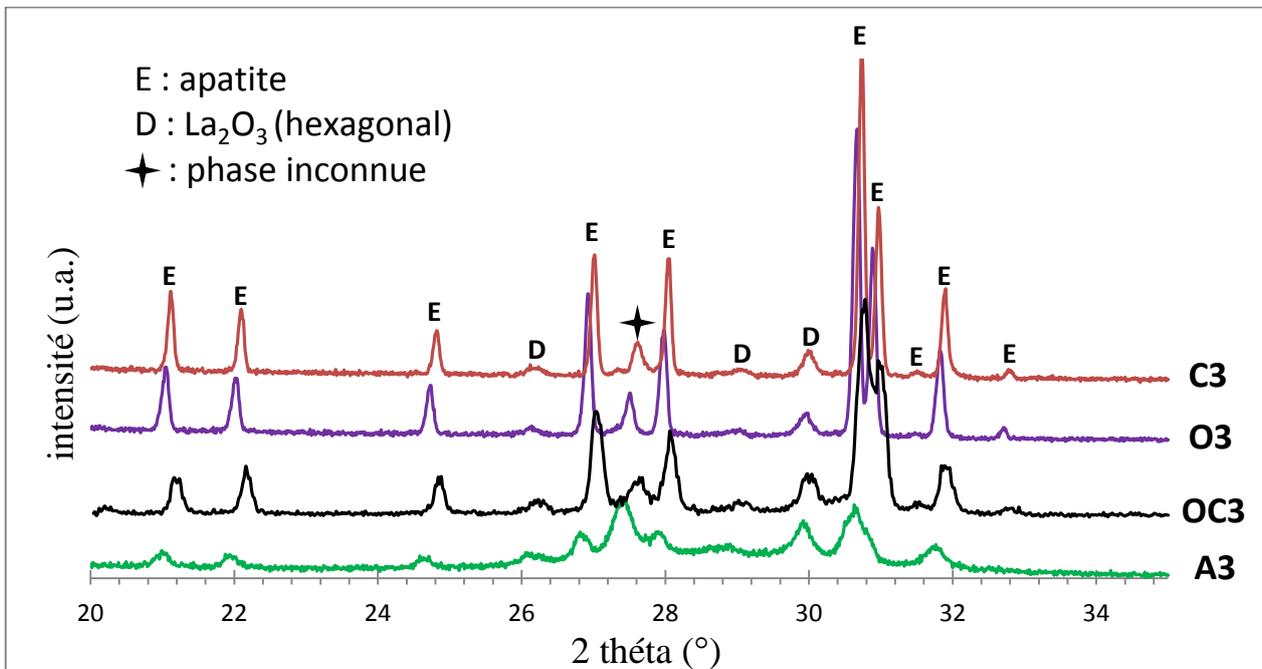


Figure 114 : Diffractogrammes des rayons X des dépôts C3, O3, OC3 et A3 pour une distance de tir de 50 mm

Tout d'abord, il est important de noter que l'apatite présynthétisée à 1500°C, de composition  $\text{La}_{9,56}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,33}$ , se décompose quasiment totalement au cours de la projection. En effet, l'intensité des pics de l'oxyapatite est faible par rapport à ceux correspondant aux restes de réactifs  $\text{La}_2\text{O}_3$  hexagonal. De plus, la décomposition de l'apatite semble engendrer la formation d'une phase inconnue (pic unique dans la gamme de mesure à 27,5°). Ce résultat est en désaccord avec les précédents travaux de la littérature au cours desquels la mise en forme d'apatite commerciale a été réalisée avec succès par projection plasma de poudres (APS)<sup>[99,101]</sup>. Cependant, les dépôts réalisés présentent des traces de phase secondaire  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  non négligeable et un cycle thermique post-projection à 1600°C est nécessaire pour densifier les couches obtenues<sup>[101]</sup>. Par conséquent, la projection plasma de poudres semble être une technique plus adaptée pour la mise en forme d'électrolyte de structure apatite.

En parallèle, la synthèse d'oxyapatite silicatée est envisageable à partir du mélange des réactifs que ce soit l'oxyde de lanthane, le carbonate de lanthane ou le dioxycarbonate de lanthane mis en suspension avec la silice. Ces trois réactifs permettent d'élaborer des couches minces au sein desquelles l'apatite est grandement majoritaire (Figure 114). Néanmoins, des traces d'oxyde de lanthane  $\text{La}_2\text{O}_3$  (variétés hexagonale) sont encore présentes après trois séries de tir (8 minutes 40 secondes au total). L'oxyde de lanthane étant très hygroscopique, les dépôts obtenus présentent une tenue mécanique très limitée et se dégradent très rapidement à l'air. Ils doivent être stockés en dessiccateur afin de pouvoir être analysés dans les meilleures conditions.

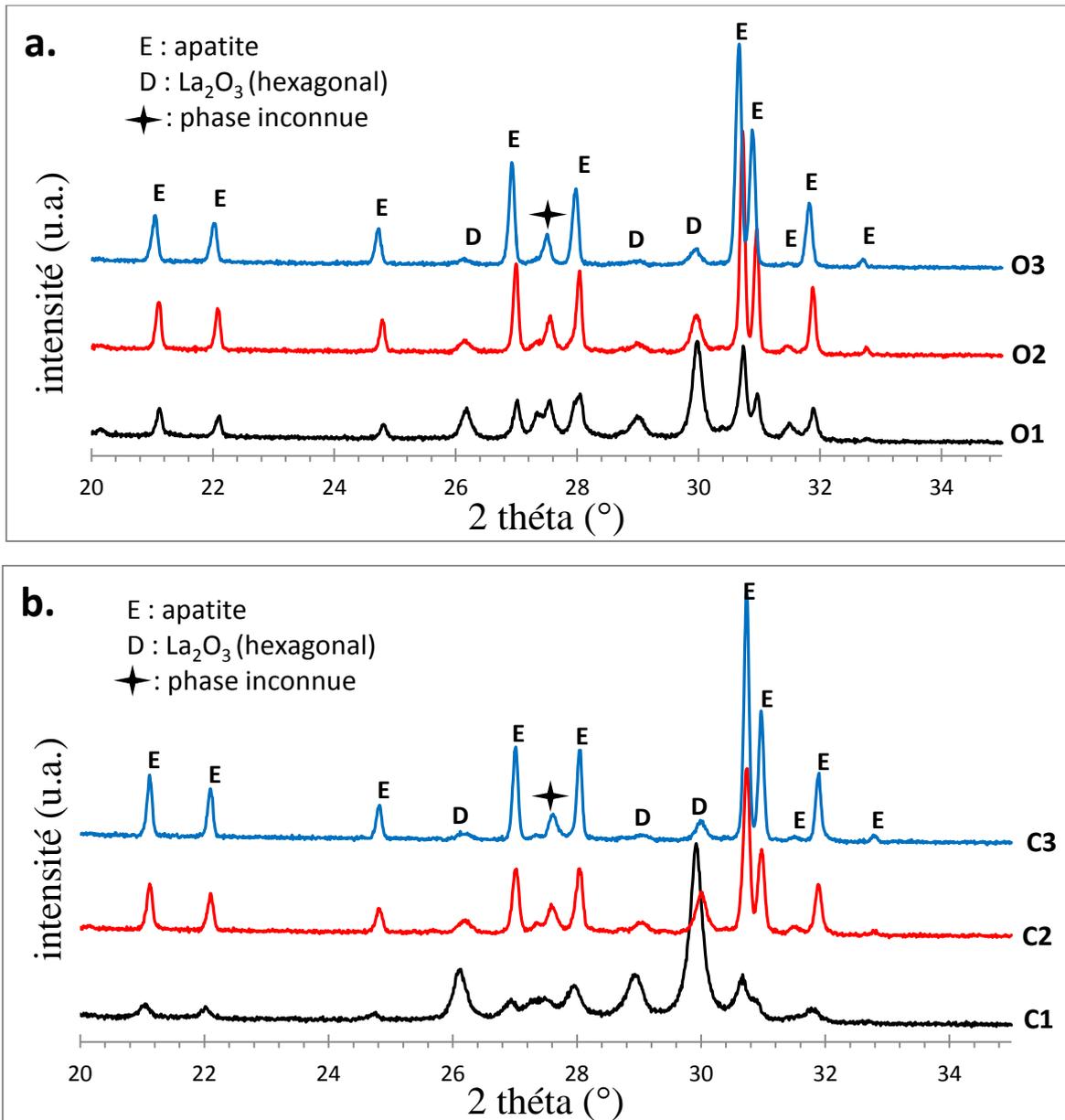
L'apatite semble mieux cristallisée avec des pics plus fins et plus intenses pour les dépôts obtenus avec des suspensions élaborées à partir des deux réactifs commerciaux :  $\text{La}_2\text{O}_3$  (O) et  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$  (C). Ces deux réactifs sont des réactifs commerciaux et leur utilisation permet de s'affranchir de l'étape de synthèse (comme dans le cas des essais avec l'apatite présynthétisée) ou de l'étape de préparation des réactifs (carbonatation de l'oxyde de lanthane pour obtenir le réactif  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ) engendrant un gain de temps important en vue d'une future industrialisation.

Les essais de synthèse par projection plasma de poudre (APS) de la phase  $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$  réalisés par Gao<sup>[101]</sup> ont mis en évidence la formation de la phase secondaire  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  en quantité très importante contrairement à nos travaux. Il semble donc que la projection plasma des suspensions (SPS) soit plus adaptées à la synthèse/mise en forme d'électrolyte de structure apatite.

Par conséquent, dans la suite de ce manuscrit, seule la synthèse et mise en forme simultanée d'apatite par SPS des deux suspensions O et C élaborées à partir d'oxyde de lanthane et de carbonate de lanthane sera étudiée.

#### *V.2.2.2. Influence du nombre de « couches » déposées*

Dans un second temps, l'influence du nombre de couches déposées sur la nature et l'aspect microstructural des dépôts a été étudiée. Les deux suspensions à base d'oxyde de lanthane et de carbonate de lanthane retenues ont donc été projetées (distance de tir = 50 mm) en 3 couches successives notées 1, 2 et 3 entrecoupées de cycles de refroidissement et de préchauffage (Tableau 33). Les analyses par diffraction des rayons X réalisées sur les dépôts obtenus sont présentées à la Figure 115.



**Figure 115: Diffractogrammes des rayons X des couches obtenues à partir de a.  $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$  (O) et b.  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 + \text{SiO}_2$  (C) comme réactifs de départ**

Les deux mélanges présentent globalement le même comportement lors de la projection. Cependant, les dépôts O1 et C1 de 2 minutes 40 secondes, révèlent des comportements différents des deux suspensions lors de la première série de projections notées 1. En effet, la couche obtenue à partir du carbonate de lanthane comme réactif (C1) correspond à la phase oxyde de lanthane hexagonale grandement majoritaire. La phase apatite très mal cristallisée est présente en faible quantité. Le dépôt O1 quant à lui est constitué d'apatite bien mieux cristallisée et en quantité beaucoup plus importante. Pour les deux suspensions, la phase apatite devient majoritaire à partir du deuxième dépôt (2 min 40 + 3 min) tandis que la

proportion de réactif d'oxyde de lanthane diminue. La phase apatite la mieux cristallisée correspond alors à celle obtenue après un troisième dépôt (3 : 2 min 40 + 3 min + 3 min). Néanmoins, des traces de  $\text{La}_2\text{O}_3$  de variété hexagonale sont encore observées.

Le pic correspondant à la phase inconnue (situé à  $27,5^\circ$ ) associé à la décomposition de l'apatite est présent quelle que soit la durée de projection. Cette constatation peut être interprétée par un phénomène de décomposition de l'apatite au cours de sa formation. Si ce phénomène s'avère exact, cette décomposition de l'apatite lors de la projection pourrait être critique en vue de la mise en forme d'électrolyte d'apatite par cette voie.

Les couches ainsi obtenues ont du subir plusieurs étapes pour être observées en microscopie électronique à balayage. Les substrats ont tout d'abord été tronçonnés à sec (tronçonneuse IsoMET 4000 de chez BUEHLER) puis enrobés par imprégnation avec une résine époxy thermodurcissable (Epoxy Thin et Epoxy Hardener, BUEHLER). Enfin, le polissage est réalisé avec la polisseuse semi-automatique PowerPro 4000 munie de tapis diamantés (BUEHLER). La microstructure des dépôts a ensuite été observée, après métallisation à l' Au/Pd, par microscopie électronique à balayage (Figure 116).

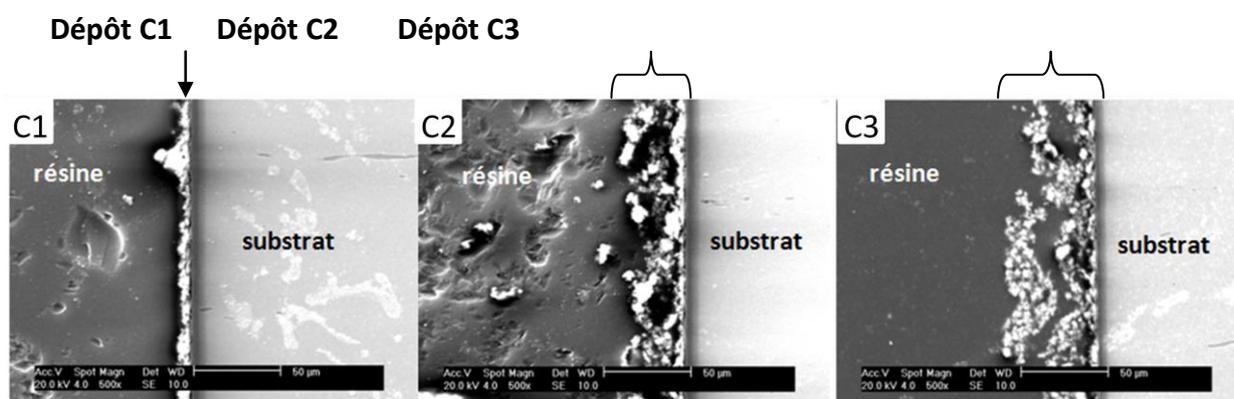


Figure 116 : Clichés MEB des couches C1 (2 min 40 s), C2 (2 min 40 s + 3 min) et C3 (2 min 40 s + 3 min + 3 min)

Les clichés de microscopie révèlent une première couche (Figure 116 C1), d'environ 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, qui adhère au substrat, cependant celle-ci ne correspond pas à l'oxyapatite désirée car elle est majoritairement constituée d'oxyde de lanthane hexagonal (Figure 115). La deuxième série de projection (Figure 116 C2) permet d'obtenir une couche d'environ 20  $\mu\text{m}$  d'épaisseur totale. Cette couche est très poreuse et se décolle du premier dépôt « support ». Le dépôt total (3 couches), étant le plus proche de la composition souhaitée, est totalement délaminé (Figure 116 C3). En effet, la séparation des trois séries de projection

(Figure 116 C3) est très nette, les 3 couches n'adhèrent pas les unes aux autres. Par conséquent, les cycles de refroidissement/préchauffage semblent nuire à la formation d'un dépôt dense et homogène. Néanmoins, la nature de la « surface d'accueil » joue un rôle primordial sur la réactivité de surface. En effet, plus le matériau support possède une structure similaire à celle de l'oxyapatite, plus cette dernière se forme aisément.

Les essais suivants pourraient être réalisés afin d'obtenir des dépôts plus denses et purs :

- Modifier la distance torche/substrat afin d'augmenter la température de surface du substrat et, par conséquent, augmenter la cinétique de réaction des réactifs.
- utiliser un substrat de structure équivalente à l'oxyapatite désirée afin de favoriser sa formation.
- Réaliser une projection plus longue mais sans interruption.

Parmi ces propositions, seule l'influence de la distance de projection sur la formation de l'apatite silicatée au lanthane a pu être étudiée et sera présentée dans la partie suivante.

#### V.2.2.3. Influence de la distance de projection

La distance de projection est un paramètre opératoire qui a une influence importante sur le transfert thermique au substrat<sup>[144]</sup>. En effet, en diminuant cette distance, le temps de vol des particules dans le plasma est plus court et la température de surface du substrat est nettement plus importante. Cette action permet d'augmenter la réactivité en surface du substrat. Les deux suspensions notées O et C, élaborées à partir de l'oxyde de lanthane et du carbonate de lanthane commerciaux, mélangés à la silice, ont été projetées dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment. Les analyses ont été réalisées pour les dépôts les mieux cristallisés (3 couches : 2 min 40 + 3 min + 3 min). Afin de ne faire varier qu'un seul paramètre (distance de tir), cette étude a été réalisée, comme précédemment, par dépôt de couches successives.

Seule la distance de projection diminue avec des essais à 50 mm, 40 mm puis à 30 mm. Les analyses par diffraction des rayons X réalisées sur les dépôts pour les différentes distances de projection sont présentées à la Figure 117.

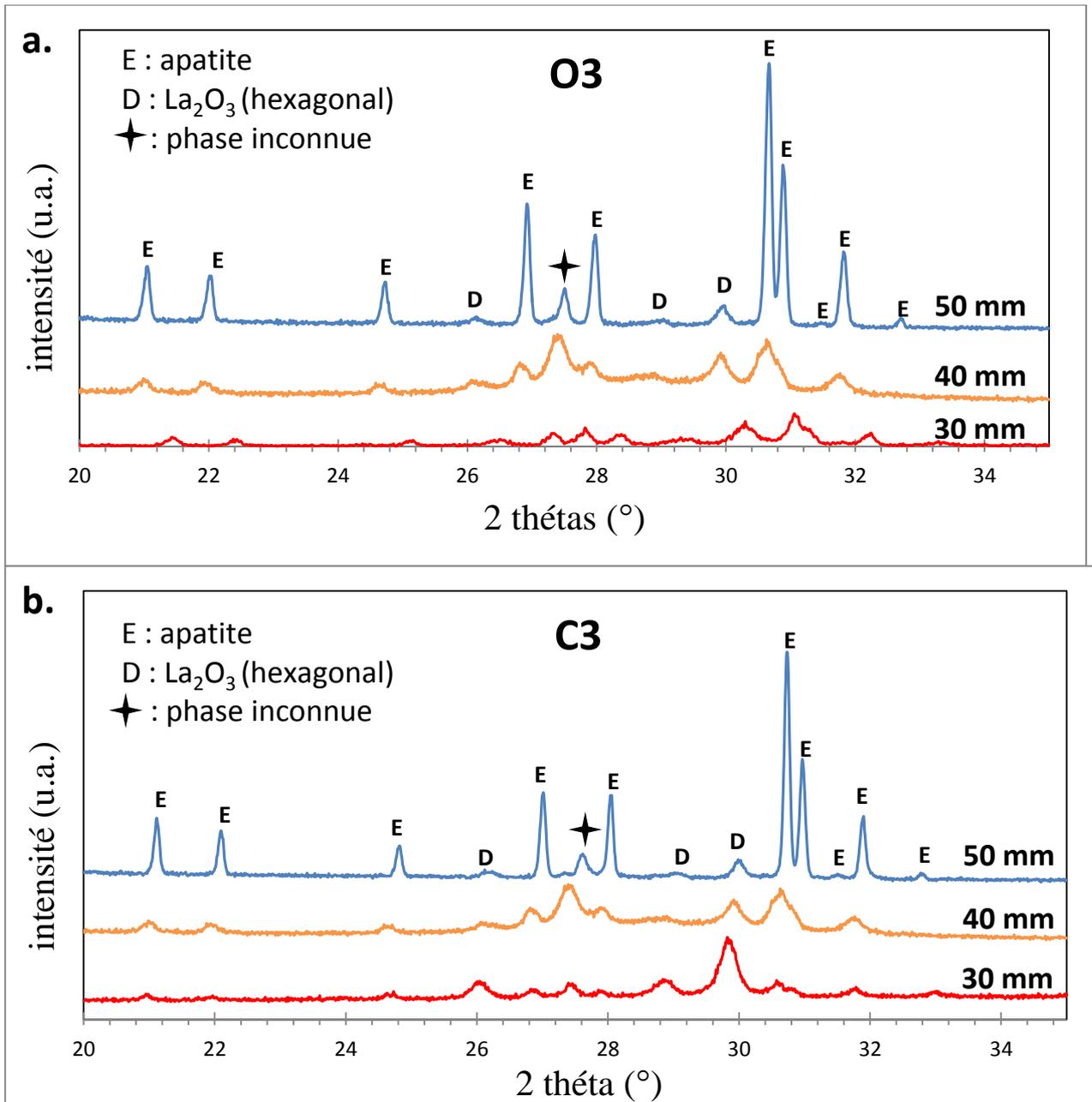


Figure 117 : Diffractogrammes des rayons X des dépôts a. O3 et b. C3 obtenus pour des distances de projection de 30 mm, 40 mm et 50 mm

Lorsque la suspension de départ est composée d'oxyde de lanthane (O), l'apatite se forme dès 30 mm, cependant elle est très mal cristallisée (pics larges et peu intenses) et les restes du réactif  $\text{La}_2\text{O}_3$  sont largement majoritaires. Les observations sont identiques pour un dépôt réalisé à 40 mm.

Ces résultats sont identiques pour les dépôts obtenus à partir du carbonate de lanthane (C3). La phase  $\text{La}_2\text{O}_3$  est majoritaire, pour une distance de projection de 30 mm et de 40 mm.

L'apatite est présente sous forme de traces. Seul le dépôt obtenu pour une projection à 50 mm permet d'obtenir majoritairement une oxyapatite correctement cristallisée.

La cristallisation de l'oxyapatite semble donc être améliorée par l'augmentation de la distance de projection. Le contact du jet plasma avec la surface des substrats animés d'un mouvement de rotation peut détériorer les échantillons obtenus pour les distances de projection les plus faibles. Les couches supérieures des dépôts n'étant pas adhérentes (Figure 116), il est alors envisageable qu'elles aient été décollées par le plasma. Les diffractogrammes étudiés ne correspondent donc pas nécessairement à un dépôt de 3 couches d'apatite. De plus, la température du gaz au voisinage de la surface (plusieurs milliers de degrés) est peut être trop élevée et peut décomposer l'apatite qui se forme au cours de la projection.

En conclusion, la projection plasma d'apatite ne peut pas être réalisée pour des distances torche/substrat trop faibles (inférieures à 50 mm).

Les dépôts obtenus pour cette étude n'ont pas pu être observés par microscopie à balayage. En effet, la faible adhérence des couches ne permet pas aux échantillons de subir un tronçonnage à sec sans décollement du substrat.

Afin d'améliorer la compréhension des phénomènes en surface de substrat, une détermination de la température moyenne, intégrée sur une surface de 25 mm<sup>2</sup>, a été réalisée lors de la projection. Celle-ci est déterminée par pyrométrie avec la nécessité de connaître l'émissivité de la surface visée.

#### *V.2.2.4. Mesures d'émissivité*

Lors des essais réalisés, la température de surface du substrat est acquise par un pyromètre large bande (7-14 μm). Les températures maximales pour chaque étape de projection enregistrées par le pyromètre ont été relevées lors des différentes séries de projection. Cette étude a uniquement été réalisée pour le dépôt de la suspension à base d'oxyde de lanthane La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui permet de synthétiser l'apatite la plus pure et la mieux cristallisée. Les valeurs de températures relevées pour les dépôts réalisés à partir des autres suspensions sont du même ordre de grandeur. Les valeurs de température obtenues sont répertoriées dans le Tableau 35, en prenant en compte une valeur d'émissivité constante et

fixée à 0,8. Les valeurs de température seront ensuite corrigées en prenant la valeur d'émissivité mesurée afin d'obtenir la température vraie.

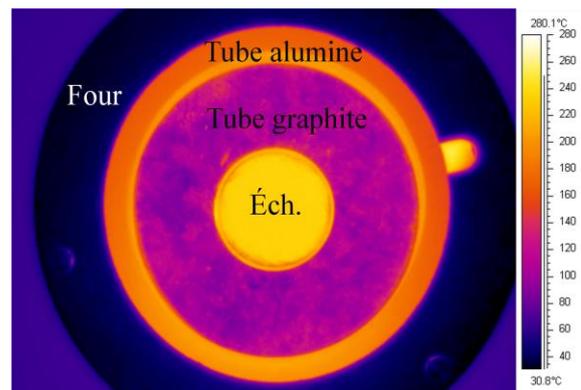
	préchauffage (1)	projection (1)	préchauffage (2)	projection (2)	préchauffage (3)	projection (3)
durées (s)	60	160	60	180	60	180
températures (°C)	150	350	260	425	280	460

**Tableau 35 : Températures du substrat relevées à l'aide du pyromètre lors de la projection réalisée à une distance de 50 mm de la suspension O (à base de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)**

Cependant, l'émission de rayonnement thermique d'une surface solide ou liquide dépend de la température, de la longueur d'onde, mais aussi d'un facteur compris entre 0 et 1 appelé émissivité. Les échanges thermiques par rayonnement et les mesures de température par pyrométrie nécessitent donc la connaissance de ce facteur, qui dépend lui-même de la nature du matériau, de l'angle d'émission, de la polarisation du rayonnement émis et enfin de l'état de surface. Par conséquent, la nature du matériau en surface de substrat évoluant au cours de la série de projection, il est nécessaire de mesurer l'émissivité des 3 couches obtenues.

Pour ce faire, une caméra thermique infrarouge (Flir SC655), de longueur d'onde entre 7,5 et 13  $\mu\text{m}$  (gamme similaire à celle du pyromètre), est utilisée pour mesurer l'émissivité des dépôts en température. Sa sensibilité est de 50 mK. Les échantillons sont usinés préalablement pour que l'extrémité du thermocouple de mesure de température puisse être au contact de la partie inférieure du dépôt (trou  $\phi = 1,6 \text{ mm}$ ).

Les mesures sont réalisées à l'aide d'un four tubulaire au sein duquel est placé un tube en graphite percé de part en part pour insérer le thermocouple de mesure. Un renforcement a aussi été usiné pour insérer les substrats de 25 mm de diamètre et 8 mm d'épaisseur à son extrémité. Les échantillons sont ensuite insérés en façade du montage (Figure 118). La caméra est placée en face de la façade lors de la montée en température pour mesurer les valeurs d'émissivité point par point.



**Figure 118 : Exemple de mesure d'émissivité**

Ces séries de mesures sont répétées pour les 3 couches notées O1, O2 et O3 de natures et d'états de surface différents (Figure 119).

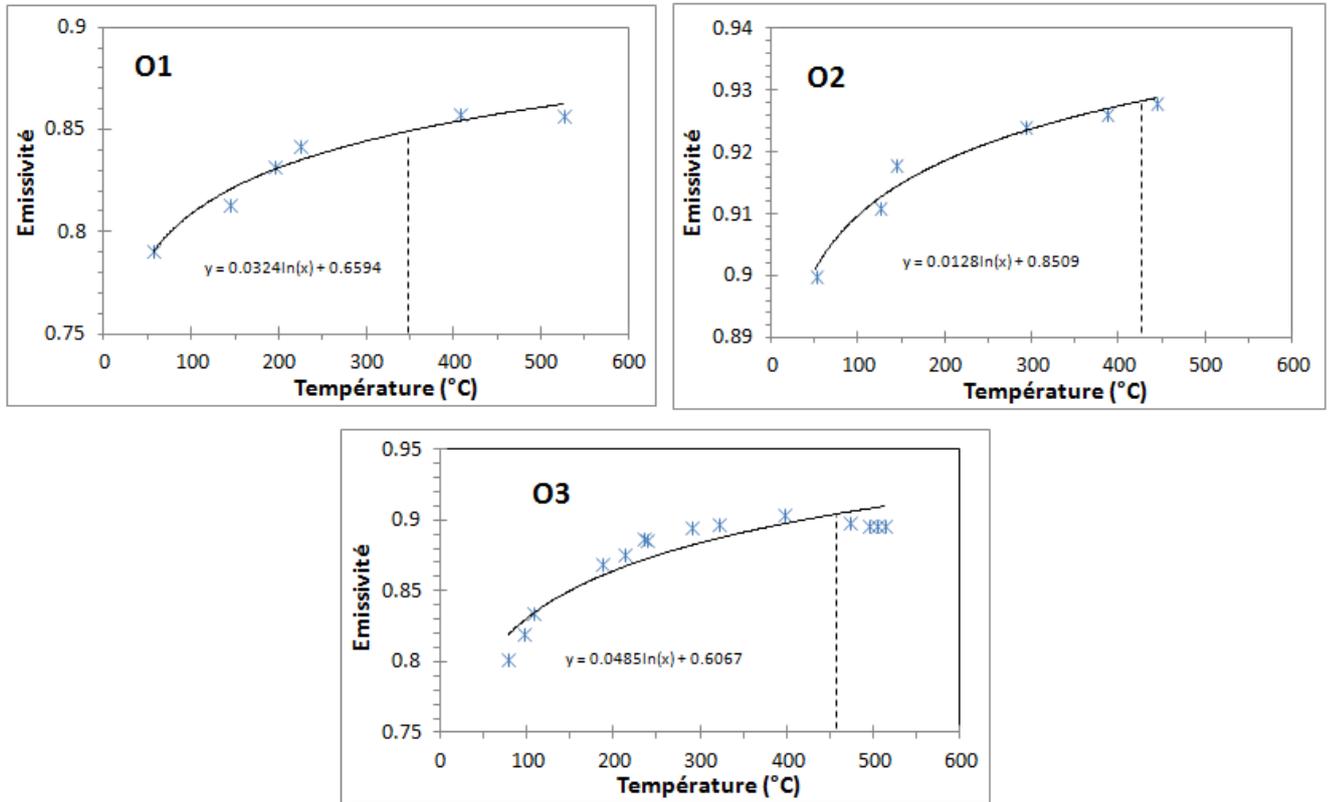


Figure 119 : Courbes d'émissivité en fonction de la température mesurées sur les dépôts O1, O2 et O3 (la droite en pointillés correspond à la température relevée à l'aide du pyromètre)

Cependant, les dépôts O1 et O2 présentant un mauvais état de surface, les mesures d'émissivité réalisées pour ces échantillons sont à interpréter avec précaution.

Les valeurs d'émissivité présentent alors une allure logarithmique en fonction de la température. La température de surface obtenue à partir des valeurs mesurées à l'aide du pyromètre lors de la réalisation du dépôt sont de 350°C, 425°C et 460°C pour les dépôts respectifs O1, O2 et O3. Nous pouvons alors déterminer la valeur d'émissivité des dépôts pour ces températures. Pour ce faire, une courbe de tendance logarithmique est tracée. L'équation de cette dernière permet alors de calculer la valeur d'émissivité qui est égale à 0,85 pour le dépôt O1 à 350°C, 0,93 pour le dépôt O2 à 425°C et 0,90 pour le dépôt O3 à 460°C. Par conséquent, la température de surface du substrat corrigée est égale à 372°C à la fin du premier dépôt (O1), 494°C à la fin de la seconde série de projection (O2) et 518°C pour la troisième couche déposée aux erreurs de mesure près. Ces valeurs sont répertoriées dans le Tableau 36.

dépôt	O1	O2	O3
température mesurée (°C)	350	425	460
émissivité	0,85	0,93	0,90
température corrigée (°C)	372	494	518

**Tableau 36 : Valeurs de températures mesurées, d'émissivités calculées et de températures vraies de la surface du substrat lors des dépôts O1, O2 et O3**

La température de surface du substrat mesurée lors des essais est trop intégrée sur la surface. Par conséquent, la température « réelle » locale est probablement largement supérieure à celle calculée précédemment. Malheureusement, nous ne sommes pas encore en mesure de déterminer cette température de surface avec précision. Celle-ci est probablement transitoirement comprise entre 1000°C, température requise pour la formation de l'apatite, et une température supérieure à 2000°C, pendant un temps faible, car l'apatite se décompose mais reste majoritairement formée.

### V.2.3. Conclusions

Ces travaux ont mis en évidence la possibilité de synthétiser et de mettre en forme simultanément l'oxyapatite silicatée au lanthane par projection plasma d'oxyde de lanthane ou encore de carbonate de lanthane commerciaux mis en suspension avec la silice alors qu'il a été montré que le procédé de projection APS n'est pas efficace dans ce cas. L'augmentation de la durée de projection semble favoriser la formation de l'apatite. Cependant, le dépôt de plusieurs couches successives entrecoupées d'un refroidissement puis préchauffage semble nuire à l'adhérence des couches et par conséquent à la densification du dépôt. Par conséquent, les dépôts obtenus ne sont pas denses et les couches n'adhèrent pas entre elles. La distance de projection joue aussi un rôle primordial. En effet, il semblerait que les essais aient été réalisés pour des distances de projection trop faibles. La phase synthétisée n'est pas pure et présente des restes de réactif  $\text{La}_2\text{O}_3$  hautement hygroscopique engendrant une dégradation rapide de l'électrolyte lors de l'exposition à l'air.

Il semble donc délicat d'insérer d'avantage de  $\text{La}_2\text{O}_3$  dans les matériaux obtenus par cette méthode. Par conséquent, la possibilité de synthétiser des oxyapatites silicatées au lanthane sur-stœchiométriques en oxygène par projection plasma de suspension reste en suspens.

Contrairement aux résultats, obtenus par projection APS, observés dans la littérature, l'apatite se décompose lors de la projection plasma de suspension. Il semble donc préférable d'utiliser le procédé de projection plasma de poudre pour uniquement mettre en forme les oxyapatites présynthétisées. Ce même phénomène de décomposition est observé lors des essais de synthèse/mise en forme simultanée. L'apatite semble avoir tendance à se décomposer après s'être formée. Cette voie de synthèse reste donc à explorer.

Ces éléments permettent de proposer plusieurs orientations à apporter à ce procédé dans le but d'obtenir des électrolytes denses et purs de structure apatite. Une distance de projection supérieure à 50 mm semble requise ainsi qu'un dépôt plus long, mais en une seule étape afin d'éviter les décollements de couches et améliorer le taux de densification de l'électrolyte. De plus, l'utilisation de substrats de structure similaire ou proche de celle de l'apatite pourrait permettre d'accélérer sa formation et limiter le gradient de composition sur l'épaisseur du dépôt.



**CONCLUSIONS GENERALES**  
**ET**  
**PERSPECTIVES**



## CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES

Le premier chapitre a permis de définir le contexte de ces travaux de thèse rappelant, tout d'abord, le principe de fonctionnement des piles à combustible de type SOFC. A la lecture des travaux antérieurs, le principal point à améliorer reste la haute température de fonctionnement liée à la nature de l'électrolyte. La diminution de cette température de fonctionnement, à des températures voisines de 700°C, passe donc par la recherche de nouveaux matériaux présentant des valeurs de conduction ioniques suffisantes, de l'ordre de 0,1 S/cm. L'étude bibliographique réalisée a mis en évidence les propriétés de conduction ionique intéressantes ainsi qu'une grande stabilité chimique des matériaux de type apatite. L'influence de la composition des oxyapatites silicatées au lanthane, qui présentent une grande souplesse structurale, sur les propriétés de conduction ionique a été présentée ici et a permis de cibler notre étude sur les matériaux de composition générale  $\text{La}_{9,33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+1,5x}$ . L'étude globale de ces matériaux allant des réactifs utilisés jusqu'à leur caractérisation électrique et structurale doit permettre de les améliorer et d'en accélérer leur utilisation. La littérature a montré la forte réactivité de l'oxyde de lanthane, réactif le plus utilisé, avec son environnement ( $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$ ), engendrant la formation de nombreuses phases intermédiaires néfastes pour la synthèse de matériaux purs. A contrario, la présence de la phase carbonatée  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  permet de prévenir la formation de ces phases secondaires.

Par conséquent, dans le second chapitre, des oxyapatites de composition générale  $\text{La}_{9,33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+1,5x}$  (avec  $0 < x < 0,34$ ) ont été élaborées par voie solide entre le dioxycarbonate de lanthane  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  et la silice amorphe  $\text{SiO}_2$ . Le réactif  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  a, tout d'abord, été obtenu par calcination de l'oxyde de lanthane sous  $\text{CO}_2$  à 1000°C pendant 30 minutes. Ce réactif étant stable à l'air, son utilisation ne nécessite aucun traitement thermique préalable à sa pesée.

Les compositions visées  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ,  $\text{La}_{9,56}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,33}$  et  $\text{La}_{9,67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,51}$  ont ainsi été synthétisées et caractérisées. Cette étude a mené à deux propositions concernant la température optimale de synthèse des oxyapatites :

La première est de synthétiser les poudres à 1500°C pendant 4h pour obtenir l'oxyapatite la plus pure possible constituée de gros agglomérats.

La deuxième est de synthétiser la poudre entre 1100 et 1200°C pendant 4h. Les poudres obtenues présentent des traces de phase secondaire  $\text{La}_2\text{SiO}_5$ . Ces températures de synthèse permettent cependant d'avoir un compromis satisfaisant entre pureté et réactivité suffisantes des poudres en vue du frittage sans rajouter d'étape de broyage supplémentaire.

Cependant, des traces de phase secondaire  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , causées par la pollution des mélanges par les billes de zircone lors de l'étape d'attrition, ont systématiquement été détectées. La composition réelle de chacune des poudres synthétisées à 1500°C est donc modifiée. Les compositions réelles des poudres, calculées à l'aide d'affinements de structures, sont  $\text{La}_{9,38}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,07}$ ,  $\text{La}_{9,49}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,24}$  et  $\text{La}_{9,54}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,31}$ . Ces résultats confirment la possibilité d'insérer des atomes d'oxygène en excès au sein de la structure apatite et d'obtenir des matériaux d'apatite de compositions sur-stœchiométriques en oxygène.

Le protocole de synthèse mis en place permet d'obtenir des poudres présentant de très faibles quantités de phases secondaires avec l'utilisation de  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  comme réactif qui permet de nous affranchir d'une étape de préchauffage du four et une pesée plus précise du réactif lanthanique. Cependant, l'étape d'homogénéisation par attrition polluant le mélange semble indispensable avec ce procédé.

A partir des poudres synthétisées préalablement, des matériaux denses d'apatite ont été élaborés. Dans un premier temps, les poudres synthétisées ont été mises en forme par pressage uniaxial puis frittés à 1550°C pendant 4h. Cette étude a montré des densités géométriques maximales pour les poudres synthétisées à 1200°C. Dès que la température de synthèse des poudres est supérieure à 1300°C, un phénomène de préfrittage nuit grandement à la densification des massifs. La phase  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  présente après synthèse réagit et n'est plus détectée après frittage. De plus, un phénomène de fissuration transversale est observable sur l'épaisseur des échantillons. Pour éviter ce phénomène de fissuration, une mise en forme par pressage isostatique a été envisagée pour les poudres synthétisées à 1200°C.

Le phénomène de fissuration engendre vraisemblablement l'apparition d'une contribution à fréquence intermédiaire centrée aux environs de 15 kHz sur le diagramme d'impédance des pastilles mises en forme par pressage uniaxial. Cette contribution augmente alors

considérablement la résistance de l'échantillon. Les pastilles obtenues par pressage isostatique présentent alors des valeurs de conductivité deux à trois fois plus élevées que celles des échantillons de même composition, élaborés par pressage uniaxial ( $3,08 \cdot 10^{-3}$  S/cm pour La<sub>9,54</sub>-uni et  $7,48 \cdot 10^{-3}$  S/cm pour La<sub>9,54</sub>-iso à 700°C). Cette étude a aussi permis de confirmer l'amélioration importante des propriétés de conduction ionique, accompagnée d'une diminution progressive des valeurs d'énergie d'activation, avec l'ajout d'ions oxyde dans la structure. Ce phénomène est prépondérant sur les propriétés de conduction ionique de l'apatite. En effet, il compense la diminution de la taille des grains accompagnant la sur-stœchiométrie en oxygène du matériau. De plus, les valeurs de conductivité ionique propre aux grains des matériaux massifs de compositions sur-stœchiométriques en oxygène La<sub>9,49</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2,24</sub> et La<sub>9,54</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2,31</sub> sont supérieures à celles de la zircone yttrée avec des conductivités de grain respectives de  $1,30 \cdot 10^{-2}$  S/cm et  $2,55 \cdot 10^{-2}$  S/cm à 700°C. Néanmoins, ces valeurs sont encore insuffisantes pour l'utilisation de nos matériaux en tant qu'électrolyte solide pour piles à combustible de type SOFC. Ces mesures sont toutefois intéressantes et permettent d'envisager l'obtention de propriétés de conduction adéquates via l'élaboration d'oxyapatite encore plus chargées en oxygène mais aussi en augmentant la durée et/ou la température de frittage visant un accroissement granulaire.

Afin de mieux appréhender les paramètres structuraux influant sur les propriétés électriques, une étude a été menée par diffraction des rayons X sur les oxyapatites les plus pures synthétisées à 1500°C pour obtenir une description détaillée de l'organisation des atomes dans leur structure. Les résultats d'affinement de structure, réalisés dans le groupe d'espace P6<sub>3</sub>/m, sont cohérents avec ceux proposés précédemment dans la littérature [22,71-73, 132]. Le rayon des grands tunnels de conduction de l'apatite (distance La2-O4) diminue au fur et à mesure que des ions oxydes sont introduits dans la maille de l'apatite. De plus, une forte diminution de la surface des triangles de lanthane, de l'ordre de 4% entre les compositions La<sub>9,38</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2,07</sub> et La<sub>9,54</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2,31</sub> accompagne l'ajout d'ions oxyde au sein de la structure de l'apatite comme ceci a déjà été observé [76].

Afin d'obtenir des valeurs de paramètre de déplacement anisotrope cohérentes et d'observer leur évolution en fonction de la sur-stœchiométrie en oxygène au sein de la structure apatite, des poudres d'apatite pures de compositions hypothétiques La<sub>9,33</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> et La<sub>9,56</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2,33</sub> ont été synthétisées. Pour ce faire, une petite quantité d'oxyde de lanthane

$\text{La}_2\text{O}_3$  et de silice  $\text{SiO}_2$  de granulométries fines a été homogénéisée en boîte à gants. Deux cycles thermiques à  $1300^\circ\text{C}$  puis à  $1400^\circ\text{C}$  pendant 14h ont été nécessaires pour obtenir des poudres d'apatites pures. Les affinements de structure réalisés sur les diffractogrammes des rayons X ont permis de déterminer les compositions affinées  $\text{La}_{9,46}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,18}$  et  $\text{La}_{9,50}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,26}$ . Les résultats obtenus, dans ce cas, confirment la diminution du rayon des grands tunnels de conduction de l'apatite ainsi que de la surface des triangles de lanthane. De plus, l'évolution des paramètres de déplacement anisotrope a mis en évidence la forte augmentation de l'anisotropie des ions oxyde en site O4 le long de l'axe c avec l'ajout d'ion oxyde dans la structure. Cependant l'existence d'ion(s) oxyde(s) situé(s) en site interstitiel au sein de la structure de l'apatite n'a pas pu être mise en évidence.

Une étude par diffusion totale des rayons X a été réalisée sur ces deux poudres d'apatite pure afin d'observer l'ordre à courte et moyenne distance au sein des oxyapatites et son évolution en fonction de la composition. Les fonctions de distribution de paires (Partial Distribution Functions) des deux composés, de compositions proches, sont quasiment identiques et confirment la structure moyenne obtenue par affinements de Rietveld. Ces résultats ont permis d'émettre l'hypothèse que les épaulements situés à  $3,5 \text{ \AA}$  et  $5 \text{ \AA}$  seraient caractéristiques des atomes d'oxygène introduits en sur-stœchiométrie au sein de la structure apatite. L'épaulement caractéristique des distances O-O reste très peu intense par diffusion des rayons X. Il serait donc intéressant de réaliser des essais par diffusion de neutrons qui pourraient permettre de mieux visualiser l'effet des atomes d'oxygène.

Une analyse vibrationnelle de la structure par spectroscopie Raman a confirmé la forte augmentation de la largeur des bandes associées aux vibrations La-O de la structure, situées à  $210 \text{ cm}^{-1}$  et  $280 \text{ cm}^{-1}$  avec le nombre de cations lanthane et d'ions oxydes introduits dans la structure apatite. De plus, la pureté des poudres permet d'observer, malgré la faible différence de composition, la diminution d'intensité des bandes B1 et B2 situées à  $250$  et  $570 \text{ cm}^{-1}$ , associées aux vibrations de l'oxygène O4 responsable du phénomène de conduction ionique au sein des apatites, avec l'ajout d'ions oxyde dans la structure. Cette évolution est en accord avec les paramètres de déplacement anisotrope de l'oxygène O4 le long des tunnels de conduction.

Pour terminer ces travaux, des essais de mise en forme d'électrolyte par coulage en bande puis par projection plasma de suspensions ont été réalisés.

Le procédé de coulage en bande a permis d'obtenir des échantillons de haute densité (taux de densification > 99%) en utilisant un cycle de déliantage avec une vitesse de chauffe lente (0,2°C/min). Les valeurs de conductivité ionique obtenues pour le matériau de composition visée  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , de l'ordre de  $1,22 \cdot 10^{-4}$  S/cm à 700°C sont intéressantes mais la présence de phase secondaire  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  nuit à ces propriétés. Il est donc envisageable de mettre en forme par coulage en bande les oxyapatites en vue de leur utilisation en tant qu'électrolyte. Cependant, des essais devront être réalisés avec des compositions sur-stœchiométriques en oxygène dépourvues de phase secondaire silicatée afin de comparer les résultats avec ceux obtenus pour les pastilles mises en forme par pressage. De plus, ce procédé peut être optimisé par une étude plus poussée des étapes de coulage et du cycle de frittage.

En parallèle, une étude plus exploratoire de mise en forme par projection plasma de suspension a mis en évidence la possibilité de synthétiser et de mettre en forme simultanément l'oxyapatite silicatée au lanthane en utilisant de l'oxyde de lanthane ou encore du carbonate de lanthane commercial mis en suspension avec la silice. Cependant, les dépôts obtenus par projections successives ne sont pas denses et les couches obtenues n'adhèrent pas entre elles. Les distances de projection testées au cours de nos travaux (30, 40 et 50 mm) semblent trop faibles. De plus, des restes de réactif  $\text{La}_2\text{O}_3$ , hautement hygroscopique, sont détectés après projection et engendrent une dégradation rapide de l'électrolyte lors de l'exposition à l'air. Il semble donc délicat d'insérer d'avantage d'oxyde de lanthane afin de synthétiser des oxyapatites sur-stœchiométriques en oxygène par cette méthode. La décomposition de l'apatite présynthétisée a été observée lors de sa projection. Le procédé de projection plasma de poudre paraît donc préférable pour mettre en forme les oxyapatites présynthétisées.

Une distance de projection supérieure à 50 mm semble requise ainsi qu'un temps de dépôt plus long, mais en une seule étape afin d'éviter les décollements de couches et améliorer le taux de densification de l'électrolyte. De plus, l'utilisation de substrats de structure similaire ou proche de celle de l'apatite pourrait permettre d'accélérer sa formation et limiter le gradient de composition sur l'épaisseur du dépôt.

Les travaux réalisés au cours de cette thèse ont permis :

- de mettre au point un nouveau protocole de synthèse permettant l'obtention d'une grande quantité de poudre d'oxyapatite silicatée au lanthane, avec l'utilisation de l'oxycarbonate de lanthane  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  comme réactif, afin de limiter la formation de phases secondaires silicatées résistives,
- d'obtenir des échantillons denses dépourvus de fissures présentant des propriétés de conduction ionique intéressantes (de l'ordre de  $1,22 \cdot 10^{-4}$  S/cm à  $700^\circ\text{C}$ ),
- de confirmer la diminution du rayon des grands tunnels de conduction de l'apatite et l'augmentation du paramètre de déplacement anisotrope des atomes d'oxygènes situés en leur centre avec l'ajout d'atomes d'oxygène dans la structure,
- de mettre en forme des électrolytes denses d'oxyapatite par coulage en bande mais qui présentent des valeurs de conduction ionique à ce jour insuffisantes,
- de réaliser des couches d'oxyapatite par projection plasma de suspensions à partir des réactifs d'oxyde de lanthane ou de carbonate de lanthane et la silice. Malheureusement, les restes d'oxyde de lanthane présents après projection et qui sont très hygroscopiques conduisent à une mauvaise tenue mécanique des dépôts.

## Références bibliographiques

1. Grove, W.. On Voltaic Series and the Combination of Gases by Platinum. **14**, 127-130 (1839).
2. Grove, W.. On a Gaseous Voltaic Battery On a Gaseous Voltaic Battery. **21**, 417-420 (1842).
3. Bacon, F.T. *Electrochim. Acta* **569** (1969).
4. Bonhomme, C. Elaboration par coulage en bande et étude d'une cellule SOFC fonctionnant à 700°C. (2008).
5. Desportes, C. *et al. Electrochimie des solides*. (Grenoble, 1994).
6. Mogensen, M. & Skaarup, S. Kinetic and geometric aspects of solid oxide fuel cell electrodes. *Solid State Ionics* **86-88**, 1151-1160 (1996).
7. Sun, C. & Stimming, U. Recent anode advances in solid oxide fuel cells. *Journal of powder sources* (2007).
8. Tarancón, A., Burriel, M., Santiso, J., Skinner, S.J. & Kilner, J.A. Advances in layered oxide cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *J. Mater. Chem.* **20**, 3799 (2010).
9. Minh, N.Q. Ceramic fuel cells. *journal of american ceramic society* **76 (3)**, 563-588 (1993).
10. Steele, B.C.H. Material science and engineering: The enabling technology for the commercialisation of fuel cell systems. *Journal of Materials Science* **36**, 1053-1068 (2001).
11. Toops, T.J., Walters, A.B. & Vannice, M.A. The effect of CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and SO<sub>2</sub> on the kinetics of NO reduction by CH<sub>4</sub> over La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental* **38**, 183-199 (2002).
12. Wincewicz, K.C. & Cooper, J.S. Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives. *Journal of Power Sources* **140**, 280-296 (2005).
13. Guillot, S. Etude des paramètres principaux gouvernant les propriétés de conduction dans les apatites, électrolytes pour piles SOFC. (2010).
14. Singhal, S.C. Solid oxide fuel cells for stationary, mobile, and military applications. *Solid State Ionics* **152-153**, 405-410 (2002).
15. Kramer, S.A. & Tuller, H.L. A novel titanate-based oxygen ion conductor: Gd<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. *Solid State Ionics* **82**, 15-23 (1995).
16. Li, B., Liu, W. & Pan, W. Synthesis and electrical properties of apatite-type La<sub>10</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>27</sub>. *Journal of Power Sources* **195**, 2196-2201 (2010).
17. Santacruz, I., Porras-Vázquez, J.M., Losilla, E.R. & Aranda, M.A.G. Preparation of aluminium lanthanum oxyapatite tapes, La<sub>10</sub>AlSi<sub>5</sub>O<sub>26.5</sub>, by tape casting and reaction sintering. *Journal of the European Ceramic Society* **31**, 1573-1580 (2011).
18. Abram, E.J., Kirk, C.A., Sinclair, D.C. & West, A.R. Synthesis and characterisation of lanthanum germanate-based apatite phases. *Solid State Ionics* **176**, 1941-1947 (2005).
19. Berastegui, P., Hull, S., GarcI GarcI, F.J. & Grins, J. A Structural Investigation of La<sub>2</sub>(GeO<sub>4</sub>)O and Alkaline-Earth-Doped La<sub>9.33</sub>(GeO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>. *Journal of Solid State Chemistry* **168**, 294-305 (2002).
20. M. I. KAY, R. A. YOUNG & A. S. POSNER Crystal Structure of Hydroxyapatite. *Nature* (1964).  
<<http://www.nature.com.ezproxy.its.uu.se/nature/journal/v204/n4963/pdf/2041050a0.pdf>>

21. Liao, T., Sasaki, T., Suehara, S. & sun, Z. position preference and diffusion path of an oxygen ion in apatite type lanthanum silicate  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ : a density functional study. *J. Mater. Chem.* (2010).doi:10.1039/c0jm02473b
22. Leon-Reina, L., Losilla, E.R., Martinez-Lara, M., Bruque, S. & Aranda, M.A.G. Interstitial oxygen conduction in lanthanum oxy-apatite electrolytes. *J. Mater. Chem.* **14**, 1142-1149 (2004).
23. S. Raynaud Synthèse, Frittage et propriétés mécaniques de phosphates de calcium dans le système hydroxyapatite-phosphate tricalcique. (1999).
24. Fleet, M.E., Liu, X. & Pan, Y. Site Preference of Rare Earth Elements in Hydroxyapatite  $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ . *Journal of Solid State Chemistry* **149**, 391-398 (2000).
25. Marchat, D. Fixation du cadmium par une hydroxyapatite phosphocalcique: étude cinétique et thermodynamique. (2005).
26. Sénamaud, N. Incorporation du césium dans une matrice céramique de type apatitique. (1999).
27. El Ouenzerfi, R., Cohen-Adad, M.-T., Goutaudier, C. & Panczer, G. Uranium-doped britholites  $\text{Ca}_x\text{La}_y(\text{SiO}_4)_6\text{-u}(\text{PO}_4)_u\text{O}_t\text{:U}$  synthesis, characterization and preliminary study of uranium diffusion. *Solid State Ionics* **176**, 225-231 (2005).
28. Panteix, P.J. Synthèse et caractérisation de conducteurs ioniques à structure apatitique. (2005).
29. Bouhaouss, A. *et al.* Mechanism of ionic conduction in oxy and hydroxyapatite structures. *International Journal of Inorganic Materials* **3**, 743-747 (2001).
30. Leroy, N. Modélisation du spectre vibrationnel des apatites par microspectrométrie Raman. (2001).
31. Nakayama, S., kageyama, T., Aono, H. & Sadaoka, Y. 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). *Journal of Materials Chemistry* **5**, 1801-1805 (1995).
32. Nakayama, S. & Highchi, M. Electrical properties of apatite-type oxide ionic conductors  $\text{RE}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  (RE = Pr, Nd and Sm) single crystals. *Journal of Materials Science Letters* **20**, 913-915 (2001).
33. Martínez-González, L.G., Rodríguez-Reyna, E., Moreno, K.J., Escalante-García, J.I. & Fuentes, A.F. Ionic conductivity of apatite-type rare-earth silicates prepared by mechanical milling. *Journal of Alloys and Compounds* **476**, 710-714 (2009).
34. Nakayama, S. & Sakamoto, M. Electrical properties of new type high oxide ionic conductor  $\text{RE}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$  (RE = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy). *Journal of the European Ceramic Society* **18**, 1413-1418 (1998).
35. Schroeder, L.W. & Mathew, M. Cation ordering in  $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ . *Journal of Solid State Chemistry* **26**, 383-387 (1978).
36. Yoshioka, H. Oxide ionic conductivity of apatite-type lanthanum silicates. *Journal of Alloys and Compounds* **408-412**, 649-652 (2006).
37. Panteix, P.J., Béchade, E., Julien, I., Abélard, P. & Bernache-Assollant, D. Influence of anionic vacancies on the ionic conductivity of silicated rare earth apatites. *Materials Research Bulletin* **43**, 1223-1231 (2008).
38. Vincent, A. Etude de nouveaux électrolytes pour des applications aux piles à combustible de type SOFC. (2006).
39. Pivak, Y.V. *et al.* Phase relationships and transport in Ti-, Ce- and Zr-substituted lanthanum

- silicate systems. *Journal of the European Ceramic Society* **27**, 2445-2454 (2007).
40. McFarlane, J., Barth, S., Swaffer, M., Sansom, J.E.H. & Slater, P.R. Synthesis and conductivities of the apatite-type systems,  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{-yMyO}_{26+z}$  ( $M = \text{Co, Fe, Mn}$ ) and  $\text{La}_8\text{Mn}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$ . *Ionics* **8**, 149-154 (2002).
  41. Slater, P.R. & Sansom, J.E.H. The synthesis and characterization of new apatite-type oxide ion conductors. *Solid state Phenom.* **90-91**, 195-200 (2003).
  42. Najib, A. Doping strategies to optimise the oxide ion conductivity in apatite-type ionic conductors. *Dalton Transactions* (2004).
  43. panteix, P.-J., Julien, I. & Abelard, P. Influence of cationic vacancies on the ionic conductivity of oxyapatites. *J. Eur. Ceram. Soc.* **28**, 821-828 (2008).
  44. Kim, Y., Shin, D.-K., Seo, E.-chol & Lee, J.-sook Oxide ion conduction anisotropy deconvoluted in polycrystalline apatite-type lanthanum silicates. *Journal of Materials Chemistry* (2010).doi:10.1039/c0jm03242e
  45. Orera, A., Kendrick, E., Apperley, D.C., Orera, V.M. & Slater, P.R. Effect of oxygen content on the  $^{29}\text{Si}$  NMR, Raman spectra and oxide ion conductivity of the apatite series,  $\text{La}_{8+x}\text{Sr}_{2-x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+x/2}$ . *Dalton Trans.* 5296 (2008).doi:10.1039/b809062a
  46. Béchade, E. Nouveaux matériaux de structure Apatite : Synthèse, Structure et Mécanismes de conduction ionique. (2008).
  47. Higuchi, Y., Sugawara, M., Onishi, K., Sakamoto, M. & Nakayama, S. Oxide ionic conductivities of apatite-type lanthanum silicates and germanates and their possibilities as an electrolyte of lower temperature operating SOFC. *Ceramics International* **36**, 955-959 (2010).
  48. Chesnaud, A. *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* **179**, 1929-1939 (2008).
  49. Nakayama, S. *et al.* Oxide ionic conductivity of apatite type  $\text{Nd}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  single crystal. *Journal of the European Ceramic Society* **19**, 507-510 (1999).
  50. Higuchi, M., Masubuchi, Y., Nakayama, S., Kikkawa, S. & Kodaira, K. Single crystal growth and oxide ion conductivity of apatite-type rare-earth silicates. *Solid State Ionics* **174**, 73-80 (2004).
  51. Bonhomme, C. *et al.* Sintering kinetics and oxide ion conduction in Sr-doped apatite-type lanthanum silicates,  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$ . *Solid State Ionics* **180**, 1593-1598 (2009).
  52. Yu, J. *et al.* Preparation of apatite-type  $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  electrolyte by urea-nitrates combustion. *Inorg Mater* **46**, 1212-1219 (2010).
  53. Toporov, N.A. *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. khim.* 1365 (1962).
  54. Panteix, P.J., Julien, I., Bernache-Assollant, D. & Abélard, P. Synthesis and characterization of oxide ions conductors with the apatite structure for intermediate temperature SOFC. *Materials Chemistry and Physics* **95**, 313-320 (2006).
  55. Panteix, P.J., Julien, I., Abélard, P. & Bernache-Assollant, D. Influence of porosity on the electrical properties of  $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  oxyapatite. *Ceramics International* **34**, 1579-1586 (2008).
  56. Abram, E.J., Sinclair, D.C. & West, A.R. 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.* **11**, 1978-1979 (2001).
  57. Tao, S.W. & Irvine, J.T.S. Synthesis and ionic conductin of apatite-type materials. *Ionics* **6**, 389-396 (2000).

58. Porras-Vázquez, J.M., Losilla, E.R., León-Reina, L., Marrero-López, D. & Aranda, M.A.G. Microstructure and oxide ion conductivity in a dense La<sub>9.33</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> Oxy-Apatite. *Journal of the American Ceramic Society* **92**, 1062-1068 (2009).
59. Yao, H.-C. *et al.* New approach to develop dense lanthanum silicate oxyapatite sintered ceramics with high conductivity. *Solid State Ionics* **181**, 41-47 (2010).
60. Jiang, S.P., Zhang, L., He, H.Q., Yap, R.K. & Xiang, Y. Synthesis and characterization of lanthanum silicate apatite by gel-casting route as electrolytes for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* **189**, 972-981 (2009).
61. Tao, S. & Irvine, J.T.S. Preparation and characterisation of apatite-type lanthanum silicates by a sol-gel process. *Materials Research Bulletin* **36**, 1245-1258 (mai).
62. Sansom, J.E.H., Richings, D. & Slater, P.R. A powder neutron diffraction study of the oxide-ion-conducting apatite-type phases, La<sub>9.33</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>26</sub> and La<sub>8</sub>Sr<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>26</sub>. *Solid State Ionics* **139**, 205-210 (2001).
63. Tolchard, J.R., Islam, M.S. & Slater, P.R. defect chemistry and oxygen ion migration in the apatite-type materials La<sub>9.33</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>26</sub> and La<sub>8</sub>Sr<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>26</sub>. *J. Mater. Chem.* **13**, 1956-1961 (2003).
64. Gale, J.D. GULP : a computer program for the symmetry-adapted simulation of solids. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **93** (4), 629-637 (1997).
65. León-Reina, L., Porras-Vázquez, J.M., Losilla, E.R. & Aranda, M.A.G. Interstitial oxide positions in oxygen-excess oxy-apatites. *Solid State Ionics* **177**, 1307-1315 (2006).
66. Leon-Reina, L. *et al.* High oxide ion conductivity in Al-doped Germanium oxyapatite. *chemical Materials* **17**, 596-600 (2005).
67. Leon-Reina, L. *et al.* Interstitial oxygen in oxygen-stoichiometric apatites. *Journal of materials chemistry* **15**, 2489-2498 (2005).
68. Leon-Reina, L. *et al.* low temperature crystal structures of apatite oxygen-conductors containing interstitial oxygen. *Dalton Transactions* 2058-2064 (2007).
69. Jones, A., Slater, P.R. & Islam, M.S. Local Defect Structures and Ion Transport Mechanisms in the Oxygen-Excess Apatite La<sub>9.67</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2.5</sub>. *Chemistry of Materials* **20**, 5055-5060 (2008).
70. Béchade, E. *et al.* Diffusion path and conduction mechanism of oxide ions in apatite-type lanthanum silicates. *Chemistry of Materials* **21**, 2508-2517 (2009).
71. Okudera, H., Masubuchi, Y., Kikkawa, S. & Yoshiasa, A. Structure of oxide ion-conducting lanthanum oxyapatite, La<sub>9.33</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>. *Solid State Ionics* **176**, 1473-1478 (2005).
72. Masubuchi, Y., Higuchi, M., Takeda, T. & Kikkawa, S. Oxide ion conduction mechanism in RE<sub>9.33</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> and Sr<sub>2</sub>RE<sub>8</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> (RE = La, Nd) from neutron powder diffraction. *Solid State Ionics* **177**, 263-268 (2006).
73. Lambert, S. *et al.* Structural investigation of La<sub>9.33</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>26</sub>- and La<sub>9</sub>AE<sub>Si</sub>6O<sub>26</sub>+ $\delta$ -doped apatites-type lanthanum silicate (AE=Ba, Sr and Ca) by neutron powder diffraction. *Journal of Solid State Chemistry* **179**, 2602-2608 (2006).
74. Kendrick, E., Islam, M.S. & Slater, P.R. Developing apatites for solid oxide fuel cells : insight into structural, transport and doping properties. *Journal of Materials Chemistry* **17**, 3104-3111 (2007).
75. Matsushita, Y. *et al.* Powder neutron diffraction of La-apatite under low temperature. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **600**, 319-321 (2009).

76. Yoshioka, H. Enhancement of ionic conductivity of Apatite-type Lanthanum Silicates doped with cations. *J. Am. Ceram. Soc.* **90**, 3099-3105 (2007).
77. Masubuchi, Y., Higuchi, M., Takeda, T. & Kikkawa, S. Preparation of apatite-type  $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  oxide ion conductor by alcoxide-hydrolysis. *Journal of Alloys and Compounds* **408-412**, 641-644 (2006).
78. Jothinathan, E. *et al.* Apatite type lanthanum silicate and composite anode half cells. *Solid State Ionics* **192**, 419-423 (2011).
79. Changan, T. *et al.* Auto-combustion synthesis of apatite-type  $\text{La}_{9.33}\text{Ge}_6\text{O}_{26}$  ultrafine powder and its characterization. *Journal of Alloys and Compounds* **460**, 646-650 (2008).
80. Guo, C., Cai, T., Zhang, W., Tian, C. & Zeng, Y. Synthesis and characterization of  $\text{Al}^{3+}$ -doped  $\text{La}_{9.33}\text{Ge}_6\text{O}_{26}$  intermediate temperature electrolyte for SOFCs. *Materials Science and Engineering: B* **171**, 50-55 (2010).
81. Rodríguez-Reyna, E. *et al.* Structural, microstructural and vibrational characterization of apatite-type lanthanum silicates prepared by mechanical milling. *Journal of Solid State Chemistry* **179**, 522-531 (2006).
82. Rendón-Angeles, J.C., Yanagisawa, K., Ishizawa, N. & Oishi, S. Conversion of Calcium Fluorapatite into Calcium Hydroxyapatite under Alkaline Hydrothermal Conditions. *Journal of Solid State Chemistry* **151**, 65-72 (2000).
83. Higuchi, M., Kodaira, K. & Nakayama, S. Nonstoichiometry in apatite-type neodymium silicate single crystals. *Journal of Crystal Growth* **216**, 317-321 (2000).
84. Masubuchi, Y. *et al.* Oxide ion conduction in  $\text{Nd}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  and  $\text{Sr}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  single crystals grown by floating zone method. *Solid State Ionics* **166**, 213-217 (2004).
85. Higuchi, M., Katase, H., Kodaira, K. & Nakayama, S. Float zone growth and characterization of  $\text{Pr}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  and  $\text{Sm}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  single crystals with an apatite structure. *Journal of Crystal Growth* **218**, 282-286 (2000).
86. Hui, S. (Rob) *et al.* A brief review of the ionic conductivity enhancement for selected oxide electrolytes. *Journal of Power Sources* **172**, 493-502 (2007).
87. Shaula, A.L., Kharton, V.V. & Marques, F.M.B. Oxygen ionic and electronic transport in apatite-type  $\text{La}_{10-x}(\text{Si},\text{Al})_6\text{O}_{26\pm[\delta]}$ . *Journal of Solid State Chemistry* **178**, 2050-2061 (2005).
88. A. Orera, E. Kendrick, D.C. Apperley, V.M. Orera & P.R. Slater Effect of oxygen content on the Si NMR, Raman spectra and oxide ion conductivity of the apatite series,  $\text{La}_{8+x}\text{Sr}_{2-x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+x/2}$ . *Dalton trans.* 5296-5301 (2008).
89. Bonhomme, C., Beaudet-Savignat, S., Chartier, T., Pirovano, C. & Vannier, R.-N. Elaboration, by tape casting, and thermal characterization of a solid oxide fuel half-cell for low temperature applications. *Materials Research Bulletin* **45**, 491-498 (2010).
90. Kobayashi, K. *et al.* Water-based sol-gel synthesis and crystal structure refinement of lanthanum silicate apatite. *Solid State Ionics* **179**, 2209-2215 (2008).
91. Jothinathan, E., Vanmeensel, K., Vleugels, J. & Van der Biest, O. Powder synthesis, processing and characterization of lanthanum silicates for SOFC application. *Journal of Alloys and Compounds* **495**, 552-555 (2010).
92. Célérier, S., Laberty, C., Ansart, F., Lenormand, P. & Stevens, P. New chemical route based on sol-gel process for the synthesis of oxyapatite  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ . *Ceramics International* **32**, 271-276 (2006).

93. Celerier, S., Laberty-Robert, C., Ansart, F., Calmet, C. & Stevens, P. Synthesis by sol-gel route of oxyapatite powders for dense ceramics: Applications as electrolytes for solid oxide fuel cells. *Journal of the European Ceramic Society* **25**, 2665-2668 (2005).
94. Nakajima, T., Nishio, K., Ishigaki, T. & Tsuchiya, T. Preparation and Electrical Properties of  $\text{Ln}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}(1.5x-12)$  (Ln: Nd, La) with Apatite Structure. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **33**, 107-111 (2005).
95. Chesnaud, A., Bogicevic, C. & Karolak, F. Preparation of transparent oxyapatite ceramics by combining use of freeze-drying and spark plasma sintering. *Chem. Commun.* **15**, 1550-1552 (2007).
96. Marrero-López, D., Martín-Sedeño, M.C., Ruiz-Morales, J.C., Núñez, P. & Ramos-Barrado, J.R. Preparation and characterisation of  $\text{La}_{10-x}\text{Ge}_{5.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{26\pm[\delta]}$  apatites by freeze-drying precursor method. *Materials Research Bulletin* **45**, 409-415 (2010).
97. Fauchais, P., Coudert, J.F., Vardelle, M., Vardelle, A. & Denoirjean, A. Diagnostics of thermal spraying plasma jets. *JTST* **1**, 117-128 (1992).
98. Hui, R. *et al.* Thermal plasma spraying for SOFCs: Applications, potential advantages, and challenges. *Journal of Power Sources* **170**, 308-323 (2007).
99. Dru, S., Meillot, E., Wittmann-Teneze, K., Benoit, R. & Saboungi, M.-L. Plasma Spraying of Lanthanum Silicate Electrolytes for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells (ITSOFCs). *Surface and Coatings Technology* **In Press, Accepted Manuscript**,
100. Khor, K.A., Yu, L.-G., Chan, S.H. & Chen, X.J. Densification of plasma sprayed YSZ electrolytes by spark plasma sintering (SPS). *Journal of the European Ceramic Society* **23**, 1855-1863 (2003).
101. Gao, W., Liao, H.-L. & Coddet, C. Plasma spray synthesis of  $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$  as a new electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* **179**, 739-744 (2008).
102. Delbos, C. Contribution à la compréhension de l'injection par voie liquide de céramiques (Y.S.Z., Pérovskite,...) ou métaux (Ni,...) dans un plasma d'arc soufflé afin d'élaborer des dépôts finement structurés pour S.O.F.Cs. (2004).
103. Fauchais, P. *et al.* Understanding of suspension DC plasma spraying of finely structured coatings for SOFC. *IEEE Transactions on Plasma Science* **33**, 920- 930 (2005).
104. Gitzhofer, F., Bouyer, E. & Boulos, M.I. Suspension plasma Spraying.
105. Karthikeyan, J. *et al.* Nanomaterial powders and deposits prepared by flame spray processing of liquid precursors. *Nanostructured Materials* **8**, 61-74 (janvier).
106. Karthikeyan, J. *et al.* Preparation of nanophase materials by thermal spray processing of liquid precursors. *Nanostructured Materials* **9**, 137-140 (1997).
107. Sampath, S., Jiang, X.Y., Matejicek, J., Leger, A.C. & Vardelle, A. Substrate temperature effects on splat formation, microstructure development and properties of plasma sprayed coatings Part I: Case study for partially stabilized zirconia. *Materials Science and Engineering A* **272**, 181-188 (1999).
108. Fauchais, P., Vardelle, A., Vardelle, M. & Fukumoto, M. Knowledge concerning splat formation: An invited review. *Journal of Thermal Spray Technology* **13**, 337-360 (2004).
109. Nakayama, S., Sakamoto, M., Highchi, M. & Kodaira, K. Ionic conductivities of apatite type  $\text{Nd}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1.5x-12}$  ( $x = 9.20$  and  $9.33^\circ$  single crystals. *Journal of Materials Science Letters* **19**, (2000).

110. Adachi, G., Imanaka, N. & Kang, Z.C. *Binary rare earth oxides*. (Springer: 2004).
111. Béchade, E. *et al.* Synthesis of lanthanum silicate oxyapatite materials as a solid oxide fuel cell electrolyte. *Journal of the European Ceramic Society* **28**, 2717-2724 (2008).
112. Niu, H. *et al.* One-pot facile synthesis and optical properties of porous La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> hollow microspheres. *Journal of Alloys and Compounds* **509**, 744-747 (2011).
113. Cui, Y., Zhang, H., Xu, H. & Li, W. The CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> over Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/[α]-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: The effect of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents on the kinetic performance. *Applied Catalysis A: General* **331**, 60-69 (2007).
114. Gao, J., Hou, Z., Guo, J., Zhu, Y. & Zheng, X. Catalytic conversion of methane and CO<sub>2</sub> to synthesis gas over a La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-modified SiO<sub>2</sub> supported Ni catalyst in fluidized-bed reactor. *Catalysis Today* **131**, 278-284 (2008).
115. Wakita, H. & Kinoshita, S. A Synthetic Study of the Solid Solutions in the Systems and La<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·8H<sub>2</sub>O-Ce<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·8H<sub>2</sub>O and La(OH)CO<sub>3</sub>-Ce(OH)CO<sub>3</sub>. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **52**, 428-432 (1979).
116. Olafsen, A., Larsson, A.-K., Fjellvåg, H. & Hauback, B.C. On the Crystal Structure of Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> II (Ln=La and Nd). *Journal of Solid State Chemistry* **158**, 14-24 (2001).
117. Efimov, K., Arnold, M., Martynczuk, J. & Feldhoff, A. Crystalline Intermediate Phases in the Sol-Gel-Based Synthesis of La<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub>. *Journal of the American Ceramic Society* **92**, 876-880 (2009).
118. Bakiz, B. *et al.* Temperature Dependent Electrical Properties and Catalytic Activities of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O Phase System. *Research Letters in Materials Science* **2009**, 1-4 (2009).
119. Chen, H. *et al.* Efficient and stable oxidative steam reforming of ethanol for hydrogen production: Effect of in situ dispersion of Ir over Ir/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Catalysis* **269**, 281-290 (2010).
120. Bakiz, B. *et al.* Carbonation and Decarbonation Kinetics in the La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> System under CO<sub>2</sub> Gas Flows. *Advances in Materials Science and Engineering* **2010**, 1-6 (2010).
121. Song, H., Yang, J., Zhao, J. & Chou, L. Methanation of Carbon Dioxide over a Highly Dispersed Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst. *Chinese Journal of Catalysis* **31**, 21-23 (2010).
122. Mu, Q. & Wang, Y. Synthesis, characterization, shape-preserved transformation, and optical properties of La(OH)<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorods. *Journal of Alloys and Compounds* **509**, 396-401 (2011).
123. Rietveld, H.M. *Journal of Applied Crystallography*. 65-71
124. Scion Imaging. [www.scioncorp.com](http://www.scioncorp.com)
125. Georges, samuel Z-live. (Le Mans, 2003).
126. Dessemont, L. Spectroscopie d'impédance des fissures dans la zircone cubique. (1992).
127. Brisse, A. Caractérisation électrochimique de matériaux céramiques à microstructure contrôlée pour Piles à combustible SOFC fonctionnant à température réduite. (2006).
128. Schouler, E. Etude de cellules à oxyde électrolyte solide par la méthode des impédances complexes - Applications à la mesure précise de la conductivité et à l'étude de la réaction d'électrode à oxygène. (1979).
129. Marques, F.M.B. *et al.* Oxygen ion conductors for fuel cells and membranes: selected developments. *Solid State Ionics* **177**, 1697-1703 (2006).
130. Lucazeau, G. *et al.* Raman spectra of apatites: La<sub>10-x</sub>Si<sub>6-y</sub>(Al,Fe)<sub>y</sub>O<sub>26+-δ</sub>. *Journal of Raman*

*Spectroscopy* **38**, 21-33 (2007).

131. FULLPROF suite. [www.ill.eu/sites/fullprof/](http://www.ill.eu/sites/fullprof/)
132. Leon-Reina, L., sedeno, M.C. & Losilla, E.R. Cristalchemistry and oxide ion conductivity in the lanthanum oxygermanate apatite series. *Chemistry of Materials* **15**, 2099-2108 (2003).
133. Iwata, T. *et al.* Structural change of oxide-ion-conducting lanthanum silicate on heating from 295 to 1073 K. *Solid State Ionics* **178**, 1523-1529 (2007).
134. Hann, T. 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
135. DIAMOND, Crystal impact. , [www.crystalimpact.com/diamond/](http://www.crystalimpact.com/diamond/)
136. Mayet, R. Propriétés structurales de nanocristaux d'oxydes métalliques : utilisation de la diffusion totale des rayons X et des calculs quantiques. (2008).
137. REDUWAXS, Lecante, P.
138. Proffen, T. & Billinge, S.J.L. PDFFIT, a program for full profile structural refinement of the atomic pair distribution function. *Journal of Applied Crystallography* **32**, 572-575 (1999).
139. Wittmann-Teneze, K. Etude de l'élaboration de couches minces par projection plasma. (2001).
140. Fazilleau, J. Contribution à la compréhension des phénomènes impliqués dans la réalisation de dépôts finement structurés d'oxydes par projection de suspensions par plasma. (2003).
141. Delbos, C. *et al.* Influence of powder size distributions on microstructural features of finely structured plasma sprayed coatings. *High Temp Mat Proc* **8**, 397-406 (2004).
142. Pawlowski, L. Dépôts physiques : Techniques, microstructures et propriétés. *Presses polytechniques et universitaires* (2002).
143. Rat, V. & Coudert, J.F. A simplified analytical model for dc plasma spray torch: influence of gas properties and experimental conditions. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39**, 4799-4807 (2006).
144. Bacciochini, A. Quantification de l'architecture poreuse de dépôts finement structurés (sub-micromètre - nanomètre) de zircone yttrée réalisés par projection plasma de suspensions. (2010).
145. Montavon, G., Sampath, S., Berndt, C.C., Herman, H. & Coddet, C. Effects of the spray angle on splat morphology during thermal spraying. *Surface and Coatings Technology* **91**, 107-115 (1997).
146. Sobolev, V.V. & Guilemany, J.M. Flattening of Droplets and Formation of Splats in Thermal Spraying: A Review of Recent Work—Part 2. *Journal of Thermal Spray Technology* **8**, 301-314 (1999).
147. Pfender, E. Fundamental studies associated with the plasma spray process. *Surface and Coatings Technology* **34**, 1-14 (1988).
148. Fauchais, P. & Vardelle, M. Plasma spraying: present and future. *Pure and Applied Chemistry* **66**, 1247-1258 (1994).
149. Guessasma, S., Montavon, G. & Coddet, C. Modeling of the APS plasma spray process using artificial neural networks: basis, requirements and an example. *Computational Materials Science* **29**, 315-333 (2004).
150. Bianchi, L., Grimaud, A., Blein, F., Lucchèse, P. & Fauchais, P. Comparison of plasma-sprayed alumina coatings by RF and DC plasma spraying. *JTST* **4**, 59-66 (1995).
151. Fukumoto, M. & Huang, Y. Flattening Mechanism in Thermal Sprayed Nickel Particle Impinging

on Flat Substrate Surface. *Journal of Thermal Spray Technology* **8**, 427-432 (1999).



## Liste des figures

Figure 1 : Sir William Grove (1811-1896) .....	- 15 -
Figure 2 : Francis Thomas Bacon avec son générateur électrique .....	- 16 -
Figure 3 : PAC de type SOFC .....	- 17 -
Figure 4 : Schéma de fonctionnement d'une cellule élémentaire de PAC de type SOFC <sup>[4]</sup> .....	- 17 -
Figure 5 : Diagrammes d'Arrhenius de certains conducteurs anioniques à pression atmosphérique <sup>[13]</sup> .....	- 21 -
Figure 6 : a) et b) Représentations de la structure d'une apatite $Me_{10}(XO_4)_6Y_2$ dans le groupe d'espace $P6_3/m$ .....	- 25 -
Figure 7 : Evolution de la conductivité ionique pour les compositions $Ln_{10}(SiO_4)_6O_3$ , $La(AS)$ et $La(CS)$ correspondant aux compositions au lanthane élaborées à partir de silice amorphe et de silice cristallisée <sup>[33]</sup> .....	- 27 -
Figure 8 : Relation entre conductivité et stœchiométrie en lanthane pour les compositions $La_x(SiO_4)_6O_{1,5x-12}$ <sup>[47]</sup> .....	- 30 -
Figure 9 : Diagramme d'Arrhenius de $La_{9,33+x}(SiO_4)_6O_{2+3x/2}$ pour les compositions $La_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ , $La_{9,60}(SiO_4)_6O_{2,4}$ , $La_{9,80}(SiO_4)_6O_{2,7}$ et $La_{10}(SiO_4)_6O_3$ <sup>[48]</sup> .....	- 30 -
Figure 10 : Diagramme de phase du système $La_2O_3-SiO_2$ <sup>[53]</sup> .....	- 32 -
Figure 11 : Diagramme d'Arrhenius des conductivités sur des apatites $La_9Sr_1Si_6O_{26,5}$ frittés à 1400°C pendant 2, 6 et 10h et à 1500°C pendant 8h <sup>[51]</sup> .....	- 33 -
Figure 12 : Images de microscopie électronique à transmission sur des matériaux d'apatites frittés à 1400°C pendant 2h et 1500°C pendant 8h <sup>[51]</sup> . Des impuretés aux joints de grains sont visibles pour les matériaux frittés à 1400°C .....	- 34 -
Figure 13 : évolution de la conductivité à 700°C en fonction de la stœchiométrie de $La_{9,33+x}(SiO_4)_6O_{2+3x/2}$ pour différents types de frittage <sup>[48]</sup> .....	- 34 -
Figure 14 : Influence de la température de frittage sur la taille des grains du matériau $La_{10}(SiO_4)_6O_3$ <sup>[16]</sup> .....	- 35 -
Figure 15 : Spectres d'impédance mesurés à 400°C pour $La_{10}(SiO_4)_6O_3$ fritté à (a) 1300°C, (b) 1400°C, (c) 1500°C, (d) 1600°C et (e) 1650°C pendant 10h <sup>[16]</sup> .....	- 35 -
Figure 16 : Images de microscopie à balayage et spectres d'impédance associés de l'apatite $La_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ obtenu par a) spark plasma (SPS), b) frittage conventionnel (CS) et c) frittage réaction (RS) <sup>[58]</sup> .....	- 36 -
Figure 17 : Diagramme d'Arrhenius de $La_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ obtenu par spark plasma (SPS), frittage conventionnel (CS) à différentes températures et par frittage réaction (RS) <sup>[58]</sup> .....	- 36 -
Figure 18 : Relation entre valeurs de conductivité ionique et taux de densification de l'apatite $La_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ en fonction de la température de synthèse <sup>[59]</sup> .....	- 37 -
Figure 19 : Influence de la porosité de pastilles de $La_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ sur les valeurs d'énergie d'activation <sup>[55]</sup> .....	- 38 -
Figure 20 : Chemin de diffusion des ions oxydes selon un chemin sinusoïdal pour la composition $La_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ <sup>[74]</sup> .....	- 41 -
Figure 21 : Position du site interstitiel supposé pour la composition $La_{9,33}(SiO_4)_6O_{26}$ <sup>[74]</sup> .....	- 41 -
Figure 22 : Chemin de conduction, proposé par Jones, au sein de $La_{9,67}(SiO_4)_6O_{2,5}$ <sup>[69]</sup> .....	- 42 -
Figure 23 : Mécanisme de conduction, proposé par Jones, au sein de $La_{9,67}(SiO_4)_6O_{2,5}$ <sup>[69]</sup> .....	- 43 -
Figure 24 : Proposition de mécanisme de conduction selon Béchade et représentation du déplacement du défaut complexe le long d'une demi-maille <sup>[4]</sup> .....	- 43 -

Figure 25 : Proposition de mécanisme de conduction de type push-pull selon Guillot <sup>[13]</sup> .....	- 44 -
Figure 26 : Différentes vues des structures les plus stables du composé $La_{9,33}Si_6O_{26}$ : (a) neutre, (b) une charge négative, (c) 2 charges négatives [22] (Les paires splittées sont indiquées par les flèches) <sup>[46]</sup> .....	- 45 -
Figure 27 : Proposition de mécanisme de conduction perpendiculaire à l'axe c selon Kendrick <sup>[74]</sup> .....	- 47 -
Figure 28 : Synthèse par voie solide/solide .....	- 48 -
Figure 29 : Evolution en température des différentes phases formées après attrition de $La_2O_3$ sous éthanol .....	- 49 -
Figure 30 : Exemple de procédé de synthèse par voie sol-gel .....	- 51 -
Figure 31 : Protocole de mise en forme par coulage en bande <sup>[4]</sup> .....	- 54 -
Figure 32 : Dispositif de projection plasma .....	- 55 -
Figure 33 : Diffractogrammes des rayons X de la poudre d'apatite de composition $La_9SrSi_6O_{26,5}$ synthétisée puis après projection APS <sup>[99]</sup> .....	- 56 -
Figure 34 : Diffractogrammes des rayons X des dépôts obtenus par APS (a) de l'apatite $La_{10}(SiO_4)_6O_3$ présynthétisée et (b) du mélange des réactifs $La_2O_3$ et $SiO_2$ <sup>[101]</sup> .....	- 56 -
Figure 35 : Comparaison de la microstructure de dépôts obtenus a. par APS ( $Al_2O_3$ sur XC38), b. par SPS ( $ZrO_2$ sur inox) et c. par SPS (Alumine sur inox) .....	- 57 -
Figure 36 : Observation par microscopie électronique en transmission de l'interface entre une splat de zircon et un substrat en acier inoxydable <sup>[108]</sup> .....	- 58 -
Figure 37 : Protocole de synthèse type .....	- 64 -
Figure 38 : Micrographie MEB de la poudre de silice amorphe .....	- 67 -
Figure 40 : Diffractogramme des rayons X de l'oxyde de lanthane.....	- 68 -
Figure 39 : Micrographie MEB de la poudre d'oxyde de lanthane.....	- 68 -
Figure 41 : Courbes A) ATD/TG sous hélium (rampe de 10°C/mn) et B) d'émission des masses 18 ( $H_2O$ ) et 44 ( $CO_2$ ) de $La_2O_3$ <sup>[46]</sup> .....	- 69 -
Figure 42 : Courbes ATD/TG de $La_2O_3$ sous $CO_2$ lors de la montée en température <sup>[125]</sup> .....	- 71 -
Figure 43 : Courbes ATD/TG de $La_2O_3$ sous $CO_2$ lors de la redescente en température <sup>[125]</sup> .....	- 72 -
Figure 44 : Courbes ATD/TG de $La_2O_3$ sous $CO_2$ lors de la redescente en température <sup>[125]</sup> après inversion de l'échelle.....	- 72 -
Figure 45 : Diffractogramme des rayons X de $La_2O_2CO_3$ monoclinique obtenu par calcination de $La_2O_3$ à 520°C sous $CO_2$ . Les traces de $La_2O_2CO_3$ hexagonal sont notées * <sup>[125]</sup> .....	- 73 -
Figure 46 : Courbes ATD/TG sous $CO_2$ de $La_2O_3$ .....	- 74 -
Figure 47 : Diffractogrammes des rayons X de $La_2O_3$ calciné pendant 30 minutes sous $CO_2$ à 800, 900 et 1000°C..	- 76 -
Figure 48 : Diffractogrammes des rayons X de 15 g de $La_2O_3$ calciné 1000°C / 30 minutes sous $CO_2$ .....	- 77 -
Figure 49 : Micrographie MEB de $La_2O_3$ calcinée à 1000°C / 30 minutes sous $CO_2$ .....	- 78 -
Figure 50 : Courbes ATD de $La_2O_2CO_3$ après calcination .....	- 78 -
Figure 51 : Courbes ATG de $La_2O_2CO_3$ après calcination .....	- 78 -
Figure 52 : Diffractogrammes des rayons X de a) $La_2O_3$ calciné à 1000°C/30min sous $CO_2$ et b) $La_2O_3$ calciné à 1000°C/30min sous $CO_2$ mélangé à la silice amorphe puis attrités pendant 2,5 h sous éthanol .....	- 79 -
Figure 53 : Protocole de synthèse de l'oxyapatite avec le réactif $La_2O_2CO_3$ .....	- 80 -

Figure 54 : Diffractogrammes des rayons X des poudres de compositions a) $La_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ b) $La_{9,56}(SiO_4)_6O_{2,33}$ et c) $La_{9,67}(SiO_4)_6O_{2,51}$ synthétisées à différentes températures (seules les indexations des phases secondaires sont représentées).....	- 81 -
Figure 55 : Micrographies MEB de l'apatite $La_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ synthétisée à différentes températures (faible grossissement).....	- 83 -
Figure 56 : Micrographies MEB de l'apatite $La_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ synthétisée à différentes températures (fort grossissement).....	- 83 -
Figure 57 : Evolution des taux de densification avec la température de synthèse des pastilles frittées à 1550°C pendant 4h .....	- 93 -
Figure 58 : Micrographie MEB de la poudre de composition $La_{9,49}(SiO_4)_6O_{2,24}$ synthétisée à 1500°C .....	- 93 -
Figure 59 : Diffractogrammes des rayons X des massifs frittés à 1550°C pour les poudres des trois compositions synthétisées à 1200°C / 4h .....	- 94 -
Figure 60 : Micrographie MEB de la tranche d'une pastille obtenue par pressage uniaxial .....	- 94 -
Figure 61 : Micrographies MEB des massifs de compositions a) $La_{9,38}(SiO_4)_6O_{2,07}$ b) $La_{9,49}(SiO_4)_6O_{2,24}$ et c) $La_{9,54}(SiO_4)_6O_{2,31}$ frittés à 1550°C avec les poudres des trois compositions synthétisées à 1200°C / 4h .....	- 95 -
Figure 62 : Diffractogrammes des rayons X des pastilles de composition $La_{9,38}(SiO_4)_6O_{2,07}$ , $La_{9,49}(SiO_4)_6O_{2,24}$ et $La_{9,54}(SiO_4)_6O_{2,31}$ obtenues par pressage isostatique et frittées à 1550°C/4h à partir des poudres synthétisées à 1200°C/4h.....	- 96 -
Figure 63 : Micrographie MEB de la surface des pastilles de composition a) $La_{9,38}(SiO_4)_6O_{2,07}$ b) $La_{9,49}(SiO_4)_6O_{2,24}$ et c) $La_{9,54}(SiO_4)_6O_{2,31}$ obtenues par pressage uniaxial et frittées à 1550°C/4h à partir des poudres synthétisées à 1200°C .	- 97 -
Figure 64 : Dispositif expérimental de la cellule électrochimique .....	- 101 -
Figure 65 : Diagramme d'impédance complexe théorique d'un matériau polycristallin .....	- 102 -
Figure 66 : Diagramme d'impédance de l'électrolyte $La_9Sr_1(SiO_4)_6O_{2,5}$ fritté à 1450°C/2h par Brisse <sup>[132]</sup> .....	- 102 -
Figure 67 : Diagrammes d'impédance enregistrés pour les pastilles d'apatite $La_{9,38}$ -uni à 305°C, $La_{9,49}$ -uni à 305°C et $La_{9,54}$ -uni à 304°C.....	- 105 -
Figure 68 : Spectre d'impédance enregistré sur la pastille $La_{9,38}$ -uni à 325°C et représentation de la déconvolution calculée a) avec 2 contributions et b) avec 3 contributions, à l'aide du logiciel Z-live.....	- 106 -
Figure 69 : Diagrammes d'impédance enregistrés pour les pastilles d'apatite $La_{9,49}$ -iso à 301°C et $La_{9,54}$ -iso à 303°C .....	- 108 -
Figure 70 : Spectre d'impédance enregistré sur la pastille $La_{9,38}$ -iso à 323°C et représentation de la déconvolution calculée avec 2 contributions à l'aide du logiciel Z-live.....	- 109 -
Figure 71 : Diagrammes de Schouler calculés pour les échantillons $La_{9,35}$ -iso et $La_{9,35}$ -uni.....	- 112 -
Figure 72 : Evolution de la conductivité totale en fonction de la température pour les massifs $La_{9,38}$ -uni et $La_{9,38}$ -iso .....	- 113 -
Figure 73 : Evolution de la conductivité ionique totale en fonction de la température pour les compositions $La_x$ -iso (comparées à celle des grains de $YSZ^{[134]}$ ).....	- 115 -
Figure 74 : Evolution de la conductivité ionique des grains en fonction de la température pour les pastilles $La_x$ -iso comparées à celle des grains de $YSZ^{[12]}$ .....	- 116 -

Figure 75 : Représentation de la structure cristalline de $La_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ dans le groupe d'espace $P6_3/m$ .....	126 -
Figure 76 : Exemple d'affinement par la méthode Rietveld : Diagramme de diffraction observé (ronds rouges) et calculés (trait plein noir). Les traits verticaux (en vert) représentent les positions de bragg et la courbe inférieure (en bleu) représente la différence entre les points calculés et les valeurs mesurées.....	127 -
Figure 77 : Grandeurs associées au phénomène de diffusion de RX .....	128 -
Figure 78 : Schéma représentant la construction de fonction de distribution de paires $G(r)$ .....	130 -
Figure 79 : Montage du diffractomètre utilisé en diffusion totale des rayons X.....	131 -
Figure 80 : Représentation de $I(Q)$ (a), $S(Q)$ après corrections (b) et $G(r)$ après transformée de Fourier (c) .....	134 -
Figure 81 : Diffractogrammes RX des compositions supposées $La_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ , $La_{9,56}(SiO_4)_6O_{2,33}$ et $La_{9,67}(SiO_4)_6O_{2,51}$ (seules les phases secondaires sont indexées).....	136 -
Figure 82 : Affinements par la méthode Rietveld des échantillons de compositions visées a) $La_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ b) $La_{9,56}(SiO_4)_6O_{2,33}$ et c) $La_{9,67}(SiO_4)_6O_{2,51}$ synthétisés à 1500°C pendant 4h via $La_2O_2CO_3$ comme réactif.....	137 -
Figure 83 : Vue en perspective de la maille et des ellipsoïdes d'équiprobabilité des échantillons $La_{9,38}(SiO_4)_6O_{2,07}$ et $La_{9,52}(SiO_4)_6O_{2,31}$ .....	140 -
Figure 84 : Protocole de synthèse d'oxyapatites de référence .....	142 -
Figure 85 : Diffractogramme RX de la silice commerciale.....	143 -
Figure 86 : Courbes ATD/TG sous air de la silice commerciale.....	143 -
Figure 87 : Diffractogramme RX de l'oxyde de lanthane $La_2O_3$ .....	144 -
Figure 88 : Courbes ATD/TG sous air de l'oxyde de lanthane commercial .....	144 -
Figure 89 : Diffractogramme des rayons X des poudres synthétisées à 1300°C pendant 14h (seule l'indexation des phases secondaires est présentée) .....	145 -
Figure 90 : Diffractogrammes des rayons X des poudres calcinées à 1300°C pendant 14h puis à 1400°C pendant 14h (seule l'indexation des phases secondaires est présentée).....	146 -
Figure 91 : Diffractogrammes RX des compositions supposées $La_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ et $La_{9,56}(SiO_4)_6O_{2,33}$ .....	147 -
Figure 92 : Affinements par la méthode Rietveld des échantillons de compositions visées a) $La_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ et b) $La_{9,56}(SiO_4)_6O_{2,33}$ synthétisés via $La_2O_3$ comme réactif (homogénéisation en boîte à gants).....	148 -
Figure 93 : Vue en perspective de la maille et des ellipsoïdes d'équiprobabilité des échantillons $La_{9,46}(SiO_4)_6O_{2,18}$ et $La_{9,50}(SiO_4)_6O_{2,26}$ .....	153 -
Figure 94 : PDF de l'apatite $La_{9,46}(SiO_4)_6O_{2,18}$ réalisée par diffusion totale des rayons X (points bleus), PDF théorique de l'apatite $La_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ (rouge) et courbe différence (en vert).....	155 -
Figure 95 : PDF expérimentales des apatites de compositions $La_{9,46}(SiO_4)_6O_{2,18}$ et $La_{9,50}(SiO_4)_6O_{2,26}$ obtenues par diffusion totale des rayons X .....	157 -
Figure 96 : Modes de vibrations de l'unité $SiO_4$ .....	158 -
Figure 97 : 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 <sup>[81]</sup> .....	159 -
Figure 98 : Spectre de diffusion Raman de la poudre $La_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ superposé aux bandes calculées par le logiciel LADY <sup>[45]</sup> .....	160 -

Figure 99 : Spectres de diffusion Raman global des différentes compositions des oxyapatites synthétisées avec $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ comme réactif (a, c et e) ainsi que celles synthétisées via $\text{La}_2\text{O}_3$ (b et d) .....	- 162 -
Figure 100 : Spectres de diffusion Raman (domaine de vibration des oxygènes O4) des différentes compositions des oxyapatites synthétisées avec $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ comme réactif (a, c et e) ainsi que celles synthétisées via $\text{La}_2\text{O}_3$ (b et d) ...	- 163 -
Figure 101 : Spectres de diffusion Raman (domaine de vibration des oxygènes O4) des oxyapatites synthétisées via $\text{La}_2\text{O}_3$ .....	- 164 -
Figure 102 : Protocole de mise en suspension des poudres en vue du coulage en bande <sup>[4]</sup> .....	- 171 -
Figure 103 : Montage de coulage en bande.....	- 172 -
Figure 104 : Cycles de déliantage avec a) une rampe de 0,3°C/min et b) une rampe de 0,2°C/min suivis de l'étape de préfrittage à 1250°C .....	- 173 -
Figure 105 : Diffractogrammes des rayons X des pastilles CB4 et CB6 de composition $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (les pics de l'apatite sont indexés entre parenthèses pour les pastilles CB1 et CB2) .....	- 174 -
Figure 106 : Micrographies MEB de la surface des pastilles frittées à 1550°C/4h à partir des poudres d'apatite synthétisées à 1200°C/4h .....	- 175 -
Figure 107 : Spectres d'impédance enregistrés sur les pastilles CB2 à 402°C, CB4 à 400°C et CB6 à 402°C .....	- 176 -
Figure 108 : Evolution de la conductivité totale en fonction de la température des pastilles CB2, CB4 et CB6 de composition visée $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ et des massifs de composition $\text{La}_{9,35}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,03}$ obtenus par pressage uniaxial et isostatique .....	- 177 -
Figure 109 : Schéma de principe du montage de projection plasma .....	- 180 -
Figure 110 : Détails du procédé de projection plasma de suspension.....	- 180 -
Figure 111 : Protocole de préparation de suspensions de projection plasma .....	- 181 -
Figure 112 : Substrat en acier inoxydable .....	- 183 -
Figure 113: Déplacement du substrat par rapport à la torche .....	- 185 -
Figure 114 : Diffractogrammes des rayons X des dépôts C3, O3, OC3 et A3 pour une distance de tir de 50 mm....	- 188 -
Figure 115: Diffractogrammes des rayons X des couches obtenues à partir de a. $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ (O) et b. $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 + \text{SiO}_2$ (C) comme réactifs de départ.....	- 191 -
Figure 116 : Clichés MEB des couches C1 (2 min 40 s), C2 (2 min 40 s + 3 min) et C3 (2 min 40 s + 3 min + 3 min)	- 192 -
Figure 117 : Diffractogrammes des rayons X des dépôts a. O3 et b. C3 obtenus pour des distances de projection de 30 mm, 40 mm et 50 mm .....	- 194 -
Figure 118 : Exemple de mesure d'émissivité.....	- 196 -
Figure 119 : Courbes d'émissivité en fonction de la température mesurées sur les dépôts O1, O2 et O3 (la droite en pointillés correspond à la température relevée à l'aide du pyromètre) .....	- 197 -



## Liste des tableaux

Tableau 1 : Les différentes familles de PAC <sup>[4]</sup> .....	- 16 -
Tableau 2 : Sites de symétrie du groupe $P6_3/m$ selon les tables internationales de cristallographie .....	- 24 -
Tableau 3 : Quelques valeurs de conductivité et d'énergie d'activation obtenues sur des échantillons polycristallins d'apatite <sup>[31,32]</sup> (* quand deux valeurs sont indiquées, des énergies d'activation différentes sont observées selon le domaine de température étudié).....	- 27 -
Tableau 4 : Evolution des valeurs de conductivité parallèlement et perpendiculairement à l'axe c de monocristaux de structure apatite obtenus par fusion de zone <sup>[32,49,50]</sup> .....	- 31 -
Tableau 5 : Paramètres affinés des mesures d'impédance (500°C) de pastilles de $La_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ présentant différentes valeurs de porosité <sup>[55]</sup> .....	- 38 -
Tableau 6 : Sites interstitiels proposés par Leon-Reina dans les silicates de lanthane après analyse par diffraction des neutrons <sup>[22,67,68]</sup> .....	- 42 -
Tableau 7 : Fiches PDF de référence pour l'indexation des diffractogrammes.....	- 65 -
Tableau 8 : Granulométrie de la poudre $La_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ synthétisée à différentes températures .....	- 84 -
Tableau 9 : Taux d'occupation en lanthane des trois compositions visées.....	- 85 -
Tableau 10 : Comparaison des taux de densification obtenus par pressage uniaxial et par pressage isostatique pour les trois compositions .....	98
Tableau 11 : Notations et caractéristiques microstructurales des différents échantillons.....	99
Tableau 12 : Valeurs de R, CPE et CPE-p pour chaque contribution des diagrammes d'impédance de l'échantillon $La_{9,38}$ -uni à 325° .....	107
Tableau 13 : Valeurs de R, CPE et CPE-p pour chaque contribution des diagrammes d'impédance des échantillons $La_{9,38}$ -uni à 325°C et $La_{9,38}$ -iso à 323°C .....	109
Tableau 14 : Valeurs d'énergie d'activation et de conductivité totale à 700°C des massifs relevées à partir des diagrammes d'Arrhenius .....	113
Tableau 15 : Valeurs de conductivité à 700°C et d'énergie d'activation des grains d'oxyapatite .....	119
Tableau 16 : Sites de symétrie selon les tables internationales de cristallographie du groupe d'espace $P6_3/m$ <sup>[30,134]</sup> .....	- 126 -
Tableau 17 : Paramètres structuraux déterminés par la méthode Rietveld pour les trois compositions .....	- 138 -
Tableau 18 : Distance lanthane-oxygène, distance silicium –oxygène, et surface des triangles de lanthane des compositions $La_{9,38}(SiO_4)_6O_{2,07}$ et $La_{9,54}(SiO_4)_6O_{2,31}$ .....	- 140 -
Tableau 19 : Paramètres structuraux déterminés par la méthode Rietveld pour les deux compositions synthétisées via $La_2O_3$ et $SiO_2$ fins homogénéisés en boîte à gants.....	- 149 -
Tableau 20 : Paramètres de déplacement anisotrope ( $\times 10^{-2}$ nm) déterminés par la méthode Rietveld pour les deux compositions pures synthétisées via $La_2O_3$ et $SiO_2$ homogénéisés en boîte à gants.....	- 151 -
Tableau 21 : Distance lanthane-oxygène, distance silicium –oxygène, et surface des triangles de lanthane des compositions $La_{9,46}(SiO_4)_6O_{2,18}$ et $La_{9,50}(SiO_4)_6O_{2,26}$ .....	- 153 -

Tableau 22 : Distance lanthane-oxygène, distance silicium –oxygène, et surface des triangles de lanthane des compositions $La_{9,38}(SiO_4)_6O_{2,07}$ , $La_{9,46}(SiO_4)_6O_{2,18}$ , $La_{9,50}(SiO_4)_6O_{2,26}$ et $La_{9,54}(SiO_4)_6O_{2,31}$ .....	- 154 -
Tableau 23 : Paramètres structuraux déterminés par la méthode Rietveld pour la composition $La_{9,46}(SiO_4)_6O_{2,18}$ ....	156 -
Tableau 24 : Attribution des bandes de vibrations du spectre de l'oxyapatite proposée par Rodriguez-Reina et coll. <sup>[81]</sup> .....	- 159 -
Tableau 25 : Attribution des bandes de vibrations Raman calculées par le logiciel LADY pour le composé $La_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ .....	- 160 -
Tableau 26 : Composition de la suspension utilisée pour le procédé de coulage en bande de la suspension de stœchiométrie $La_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ .....	- 171 -
Tableau 27 : Valeurs de conductivité mesurées à 650°C et d'énergie d'activation pour les CB4 et CB6 comparées à celles de composition affinée $La_{9,35}(SiO_4)_6O_{2,03}$ obtenues par pressage .....	- 178 -
Tableau 28 : Caractéristiques des suspensions élaborées .....	- 183 -
Tableau 29 : Composition des substrats .....	- 184 -
Tableau 30 : Protocole de polissage des substrats .....	- 184 -
Tableau 31 : Paramètres de la source plasma.....	- 185 -
Tableau 32 : cinématique du porte-échantillons.....	- 186 -
Tableau 33 : Durées de projection en secondes .....	- 187 -
Tableau 34 : Nomenclature des dépôts plasma .....	- 187 -
Tableau 35 : Températures du substrat relevées à l'aide du pyromètre lors de la projection réalisée à une distance de 50 mm de la suspension O (à base de $La_2O_3$ ).....	- 196 -
Tableau 36 : Valeurs de températures mesurées, d'émissivités calculées et de températures vraies de la surface du substrat lors des dépôts O1, O2 et O3 .....	- 198 -

## Annexe 1 : Mesure de la masse volumique des pastilles

### Masse volumique déterminée par mesure géométrique :

La masse volumique géométrique ( $\rho_{géo}$ ) 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 ( $e$ ). Ces mesures permettent ainsi de remonter à la masse volumique du matériau fritté selon la formule suivante :

$$(37) \rho_{géo} = \frac{m}{e \cdot \pi \cdot \frac{d^2}{4}}$$

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

### Masse volumique déterminée par poussée d'Archimède :

Si la masse volumique est supérieure à 95% de la masse volumique théorique, une mesure plus précise est effectuée par la méthode dite « de la poussée d'Archimède ». 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 forte proportion d'eau susceptible de pénétrer et 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.

Il est possible de calculer la masse volumique apparente du corps immergé ( $\rho_{archi}$ ) en connaissant la masse volumique de l'eau à la température de mesure  $\rho_{eau}$ , la masse du corps sec avant son immersion  $m_{sèche}$  et la masse du corps humide en immersion  $m_{hydro}$  :

$$(38) \rho_{archi} = \rho_{eau} \left( \frac{m_{sèche}}{m_{sèche} - m_{hydro}} \right)$$

## Annexe 2 : Spectroscopie 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 faciles à séparer (déconvoluer) (Figure 1). La déconvolution des diagrammes d'impédance est réalisée à l'aide du logiciel Zlive développé par Samuel Georges<sup>[1]</sup> et avec la méthode d'affinement décrite par P. J. Panteix<sup>[2]</sup>.

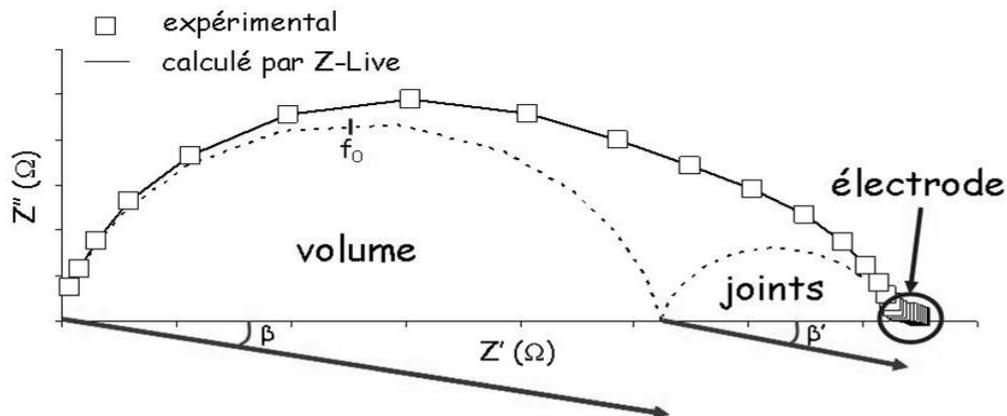


Figure 1 : Détail de la déconvolution des demi-cercles d'un diagramme d'impédance complexe expérimental.

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  $\beta$  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 ( $\Omega$ ) 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 :

$$\text{Equation 1 : } v(t) = R.i(t)$$

$$\text{Equation 2 : } \bar{v}(t) = V.e^{j\omega t} = R.\bar{i}(t) \Rightarrow Z_R(\omega) = R$$

La valeur de la résistance R permet de remonter à la conductivité selon l'équation suivante :

$$\text{Equation 3 : } \sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S}$$

où l est l'épaisseur de l'échantillon (en cm), S sa surface (en cm<sup>2</sup>). 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 :

$$\text{Equation 4 : } C = \frac{q(t)}{v(t)}$$

$$\text{Equation 5 : } i(t) = \frac{dq(t)}{dt} = C \frac{dv(t)}{dt} \quad \text{ou} \quad v(t) = \frac{1}{C} \int_t i(t).dt$$

La variation par unité de temps de la charge q est égale à l'intensité du courant traversant le condensateur.

**Equation 6 :**

$$\bar{i}(t) = C \cdot \frac{d\bar{v}(t)}{dt} = j \cdot \omega \cdot C \cdot V \cdot e^{j\omega t} = j \cdot \omega \cdot C \cdot \bar{v}(t) \Rightarrow Z_C(\omega) = \frac{\bar{v}(t)}{\bar{i}(t)} = \frac{1}{j \cdot C \cdot \omega} = \frac{1}{C \cdot \omega} \cdot e^{-j\pi/2}$$

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 :

**Equation 7 :**

$$\bar{i}(t) = I \cdot e^{j \cdot \omega \cdot t}; \bar{v}(t) = L \cdot j \cdot \omega \cdot I \cdot e^{j \cdot \omega \cdot t} = L \cdot j \cdot \omega \cdot \bar{i}(t) \Rightarrow Z_L(\omega) = \frac{\bar{v}(t)}{\bar{i}(t)} = j \cdot L \cdot \omega = L \cdot \omega \cdot e^{j \cdot \pi/2}$$

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 capacité n'ont qu'une composante imaginaire.

En appliquant les lois d'associations (de l'équation 8), il est possible d'obtenir directement l'expression de l'impédance complexe totale de circuits comprenant les trois éléments R, L et C.

**Equation 8 :**  $Z_{tot}(\omega) = \sum_k Z_k(\omega)$  en série et  $\frac{1}{Z_{tot}(\omega)} = \sum_k \frac{1}{Z_k(\omega)}$  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  $\beta$  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  $f_0 = \frac{\omega_0}{2\pi}$ , où  $\omega_0$  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...).

### Annexe 3 : 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 2).

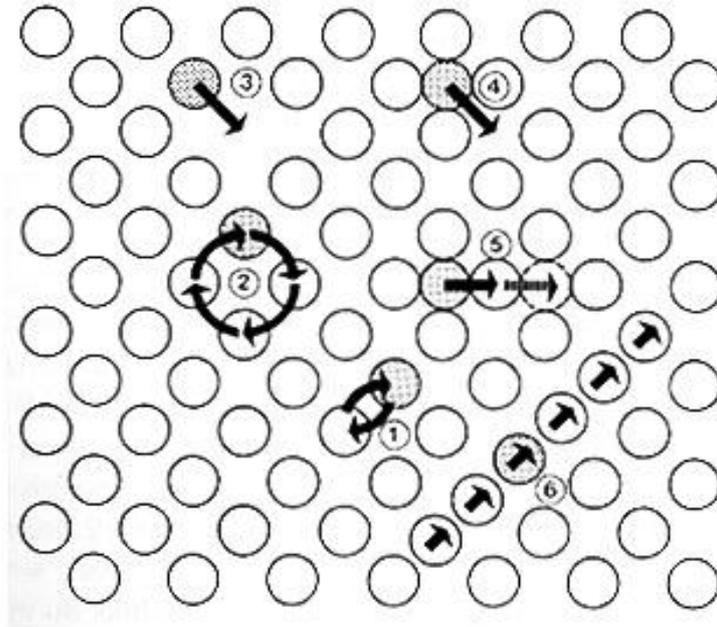


Figure 2 : Schéma des principaux mécanismes de diffusion<sup>[3]</sup>

- 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 composés binaires peut s'avérer nécessaire afin de mieux appréhender l'influence des défauts dans un cristal sur ses propriétés de conduction ionique.<sup>[3]</sup>

Les principaux mécanismes d'échange et de transport sont :

*L'échange direct :*

Dans ce cas, un ion  $i$  s'échange avec un ion  $j$  voisin (noté 1 à la Figure 2). 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.

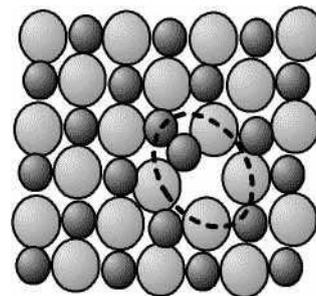
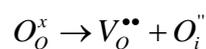
*L'échange par cycle :*

C'est une variante du mécanisme précédent. Cependant, il implique un mouvement coopératif de plusieurs espèces (noté 2 à la Figure 2). 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 :



Il faut ensuite distinguer :

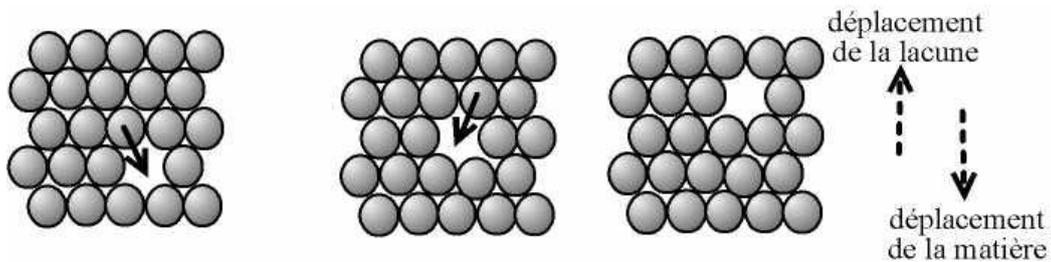
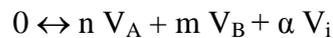
- le mécanisme interstitiel direct (noté 4 à la Figure 2) : un atome passe d'un site interstitiel du réseau à un site interstitiel adjacent vide.

- Le mécanisme interstitiel indirect (noté 5 à la Figure 2) : 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 2): 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 4 : Spectres d'impédance

Les diagrammes mesurés pour l'échantillon La<sub>9,38</sub>-uni, mis en forme par pressage uniaxial, à des températures de 305°C, 500°C et 650°C sont représentés sur la figure 3. Les enregistrements réalisés sur les autres échantillons mis en forme avec cette technique présentent la même évolution lors de la montée en température.

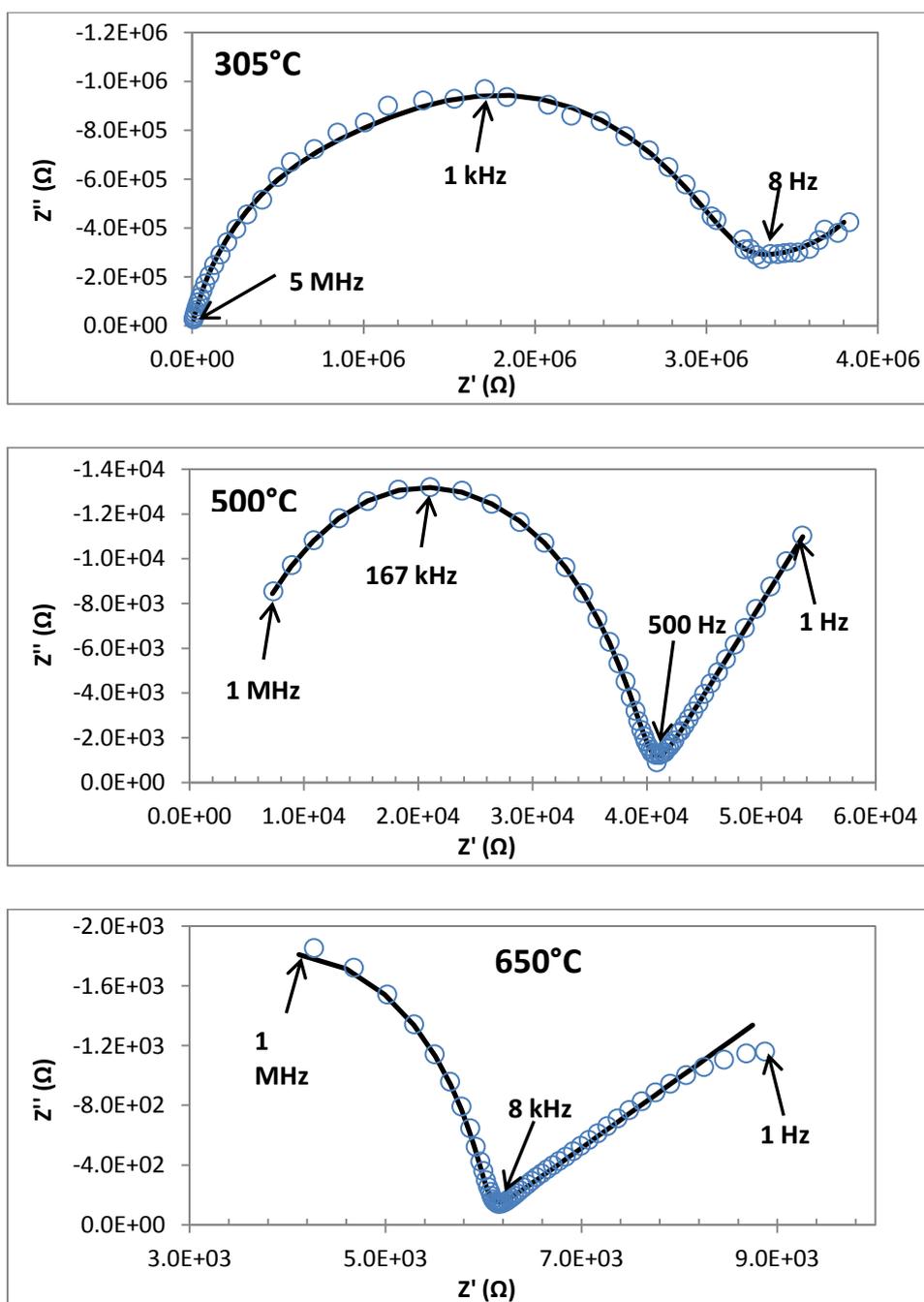
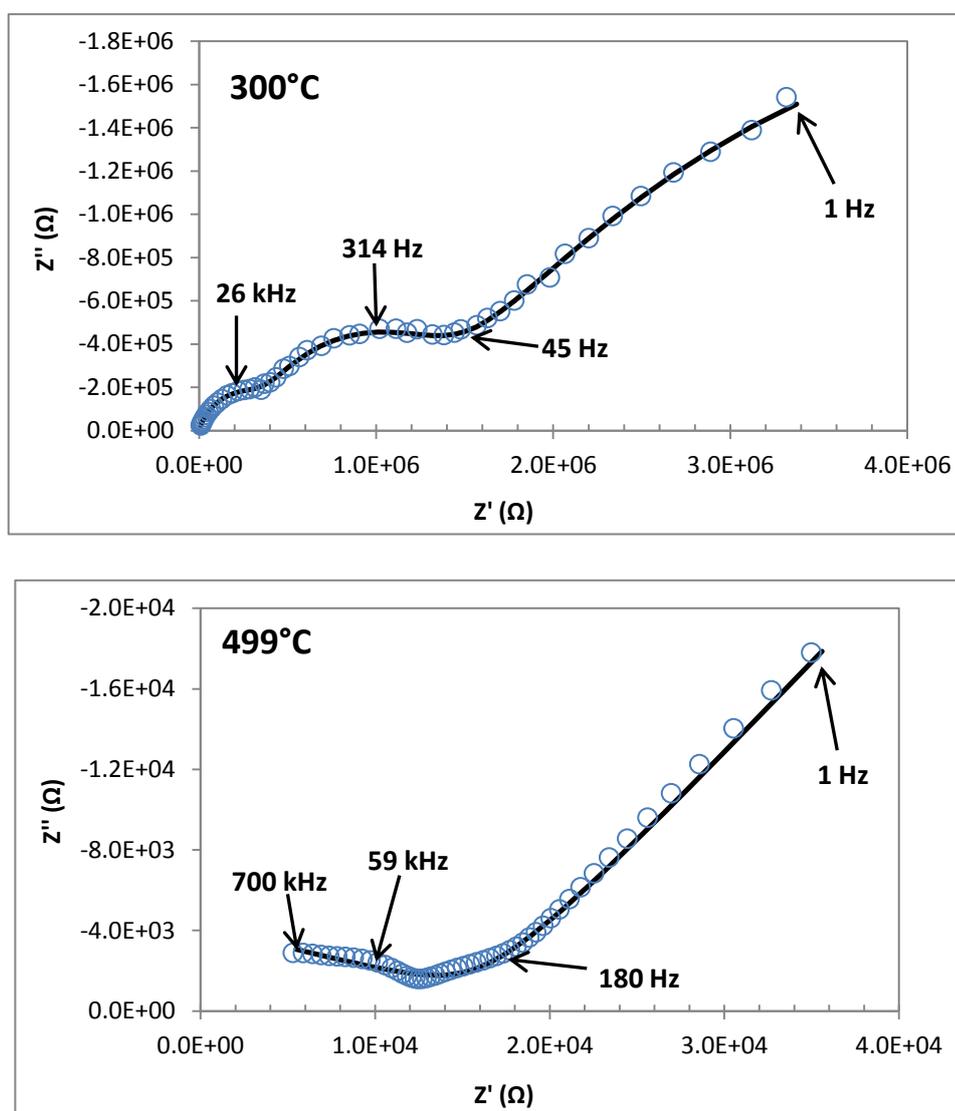


Figure 3 : Diagrammes d'impédance enregistrés à (a) 305°C, (b) 500°C et (c) 650°C pour les pastilles d'apatite La<sub>9,38</sub>-uni

La résistance des grains diminuant avec l'augmentation de la température de mesure, la résistance totale du matériau va diminuer. Par conséquent, la gamme de fréquences de mesure restant inchangée, l'arc de cercle associé à la relaxation totale du matériau est incomplet et ne passe plus par l'origine lorsque la température de mesure augmente. En effet, à 650°C, seule la moitié de l'arc de cercle correspondant à la réponse du matériau est observée.

Les diagrammes mesurés pour l'échantillon La<sub>9,38</sub>-iso, mis en forme par pressage isostatique, à des températures de 300°C, 499°C et 600°C sont représentés sur la figure 4.



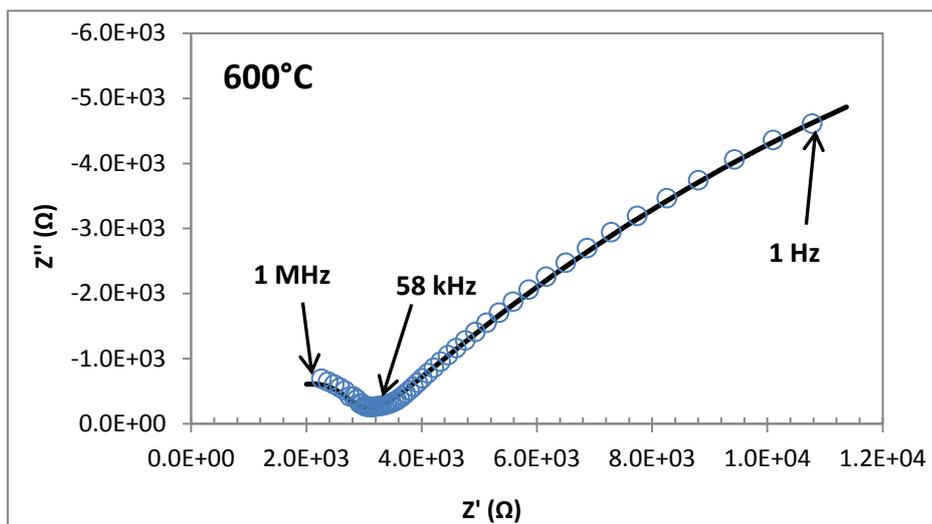


Figure 4 : Diagrammes d'impédance enregistrés à 300°C, 499°C et 600°C pour les pastilles d'apatite La<sub>9,38</sub>-iso

Contrairement à l'échantillon obtenu par pressage uniaxial, nous pouvons observer deux arcs de cercles aux fréquences les plus élevées, correspondant à la réponse du matériau, pour une température de 300°C. Ces deux arcs de cercles correspondent probablement aux contributions des grains et des joints de grains. Ces deux arcs de cercles ne peuvent cependant plus être dissociés à partir de 499°C. La résistance des grains diminuant avec l'augmentation de la température de mesure, la résistance totale du matériau diminue et l'arc de cercle associé à la relaxation totale du matériau est incomplet et ne passe plus par l'origine lorsque la température de mesure augmente.

## Annexe 5 : Diagrammes de Schouler calculés

Afin de vérifier la présence d'une troisième contribution et de sa position dans le diagramme de Nyquist, les diagrammes de Schouler des échantillons de chaque composition mis en forme par pressage uniaxial et isostatique sont comparés à la figure 5.

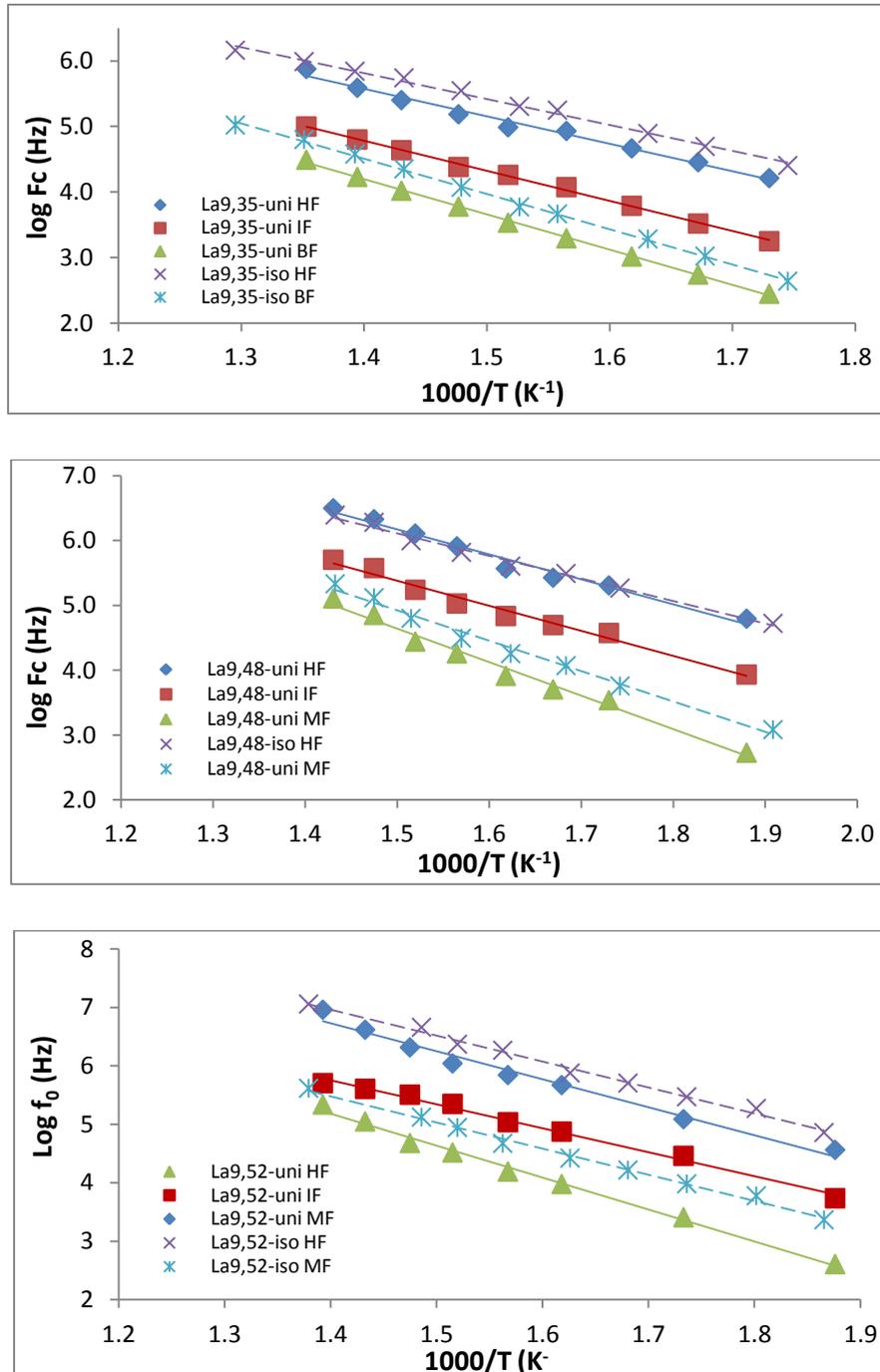


Figure 5 : Diagramme de Schouler des massifs de compositions  $La_{9,35}(SiO_4)_6O_{2,03}$ ,  $La_{9,48}(SiO_4)_6O_{2,225}$  et  $La_{9,52}(SiO_4)_6O_{2,285}$  - comparaison de la technique de mise en forme

## Annexe 6 : Influence de la technique de mise en forme sur les diagrammes d'impédance

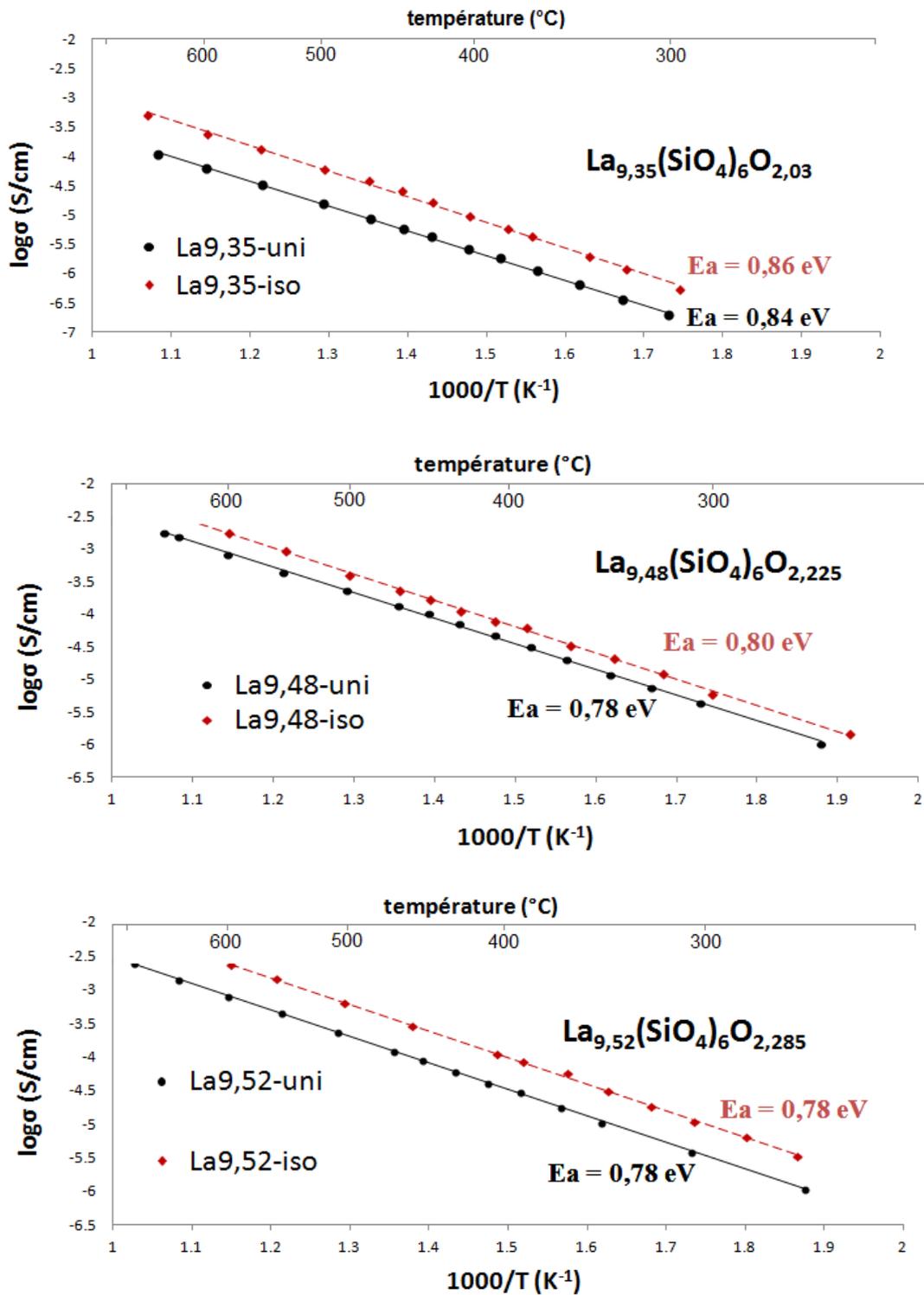


Figure 6 : Evolution de la conductivité totale en fonction de la température pour les massifs  $\text{La}_x$ -uni et  $\text{La}_x$ -iso

## Annexe 7 : Mesures d'impédance des trois compositions synthétisées via $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$

L'évolution en température de la conductivité ionique totale des massifs de compositions  $\text{La}_{9,35}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,03}$ ,  $\text{La}_{9,48}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,225}$  et  $\text{La}_{9,52}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,285}$  est représentée, dans un format de type Arrhénius, à la Figure 7 et comparée aux valeurs de conductivité ionique des grains de zirconite yttrée données par Marques et al.<sup>[4]</sup>.

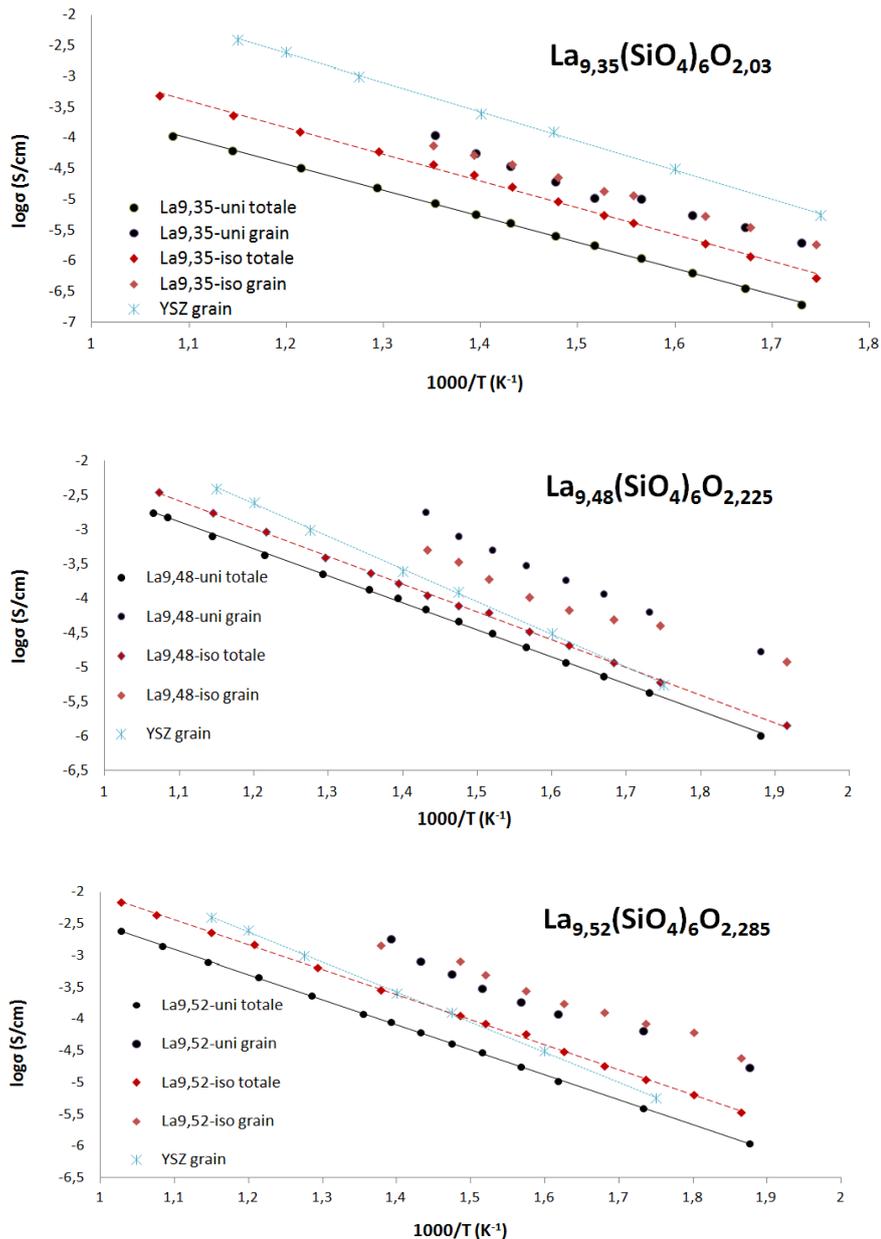
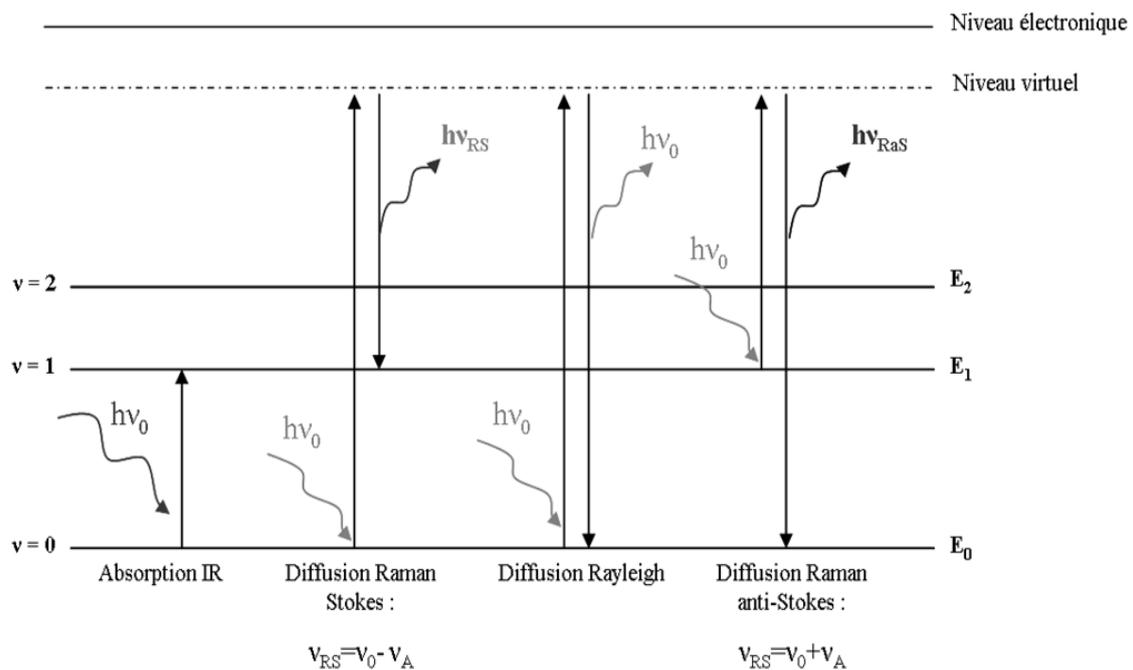


Figure 7 : Evolution de la conductivité ionique totale et évolution de la conductivité des grains en fonction de la température pour les compositions  $\text{La}_{9,35}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,03}$ ,  $\text{La}_{9,48}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,225}$  et  $\text{La}_{9,52}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,285}$  (comparées à celle des grains de YSZ<sup>[4]</sup>)

## Annexe 8 : Analyse Spectrométrique

Au cours de ce travail, la technique de spectrométrie de diffusion Raman a été utilisée. Elle a été utilisée pour obtenir une signature vibrationnelle du phénomène de conduction dans l'apatite. Cette technique, dont le principe repose sur les interactions matière-rayonnement, donne 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  $\nu_0$ , sont susceptibles lorsqu'elles sont irradiées, de changer de mode normal vibratoire, pour atteindre un niveau d'énergie vibrationnelle différent ( $\nu_1, \nu_2, \nu_3$ , 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.

## 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 :

$$E_v = h\nu\left(v + \frac{1}{2}\right) \text{ où } v = 0, 1, 2, \dots \text{ est le nombre quantique vibrationnel et } \nu \text{ la fréquence}$$

classique de vibration qui s'écrit :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \text{ où } k \text{ et } \mu \text{ sont respectivement les constantes de force d'une vibration et la}$$

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  $E = h\nu_0$ .

$(E) = E_i + h\nu_0$  où  $E_i$  est le niveau énergétique initial du système et  $\nu_0$  la fréquence de l'excitatrice.

Le système atomique va devoir se relaxer par l'émission d'un quantum énergétique associé à une fréquence  $\nu_A$  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  $\Delta E$  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  $\Delta E$  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  $\Delta E$  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.







## Résumé :

Ce travail porte sur l'élaboration, la caractérisation structurale, la mise en forme et la mesure les propriétés de conduction ionique des oxyapatites de formulation  $\text{La}_{9,33\pm x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2\pm 1,5x}$  pour des applications potentielles en tant qu'électrolyte dans les piles à combustible à oxyde solide (SOFC) en vue de remplacer la zircone yttrée (YSZ) utilisée jusque là. Une étude physico-chimique et thermique de formation du réactif  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  a d'abord été menée afin de maîtriser la synthèse ultérieure par voie solide de poudres d'apatites pures et de stœchiométrie variable ( $0 < x < 0,34$ ). La caractérisation structurale des poudres synthétisées mais aussi de poudres pures a été réalisée. Des céramiques denses (supérieure à 99% de la densité théorique) ont été obtenues par frittage naturel après compression isostatique des poudres. La mesure de leurs propriétés électriques a permis de confirmer la nette augmentation des valeurs de conductivité ionique avec l'excès d'atomes d'oxygène au sein de la structure apatite. Cependant, les valeurs de conductivités obtenues restent insuffisantes pour une application en tant qu'électrolyte mais restent encourageantes car les grains d'apatite présentent des valeurs de conductivité de  $2,55 \cdot 10^{-2}$  S/cm à  $700^\circ\text{C}$  supérieures à celle de YSZ. Des études de mise en forme par coulage en bande ont permis d'obtenir des matériaux massifs de haute densité (supérieure à 99% de la densité théorique). Une étude exploratoire par projection plasma de suspensions des réactifs a démontré la possibilité d'élaborer directement des couches de matériaux d'apatite.

Mots clés : pile à combustible SOFC, apatites, synthèse par voie solide, impédance complexe, structure, coulage en bande, projection plasma de suspensions

## Abstract :

This work is devoted to elaboration, structural study, shaping and ionic conductivity properties of oxyapatites of general formula  $\text{La}_{9,33\pm x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2\pm 1,5x}$  for potential applications as electrolyte in Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs). The physic, chemical and thermal behavior of  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  reagent was first studied in order to further synthesize pure apatite powders with variable stoichiometry ( $0 < x < 0.34$ ) using a solid state route. The structural study of synthesized and referenced powders were performed. Dense ceramics (more than 99% of the theoretical value) were obtained by using natural sintering, after isostatic pressing. Their electrical properties confirmed the clear increase of the ionic conductivity values with the oxygen atoms excess in the apatite structure. The obtained values remain insufficient for the electrolyte application but remain promising because the apatite grains present values of  $2.55 \cdot 10^{-2}$  S/cm at  $700^\circ\text{C}$ . Shaping studies by tape casting allowed obtaining high density pellets (more than 99% of the theoretical value). An exploratory study by suspension plasma spraying brought to light the possibility to synthesize directly from the reactives layers of apatite materials .

Keywords: SOFC fuel cell, apatites, solid-state reaction, complex impedance, structure, tape casting, suspension plasma spraying