

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LILLE

Spécialité : « Molécules et Matière Condensée »

Présentation et soutenance publique par

Stéphanie GUILLOT

le 29 septembre 2009

**Etude des paramètres principaux gouvernant
les propriétés de conduction dans les apatites,
électrolytes pour piles SOFC**

Thèse dirigée par Rose-Noëlle VANNIER

Jury :

Rapporteurs :

M. Michel CASSIR

Professeur, LECIME, ENSCP, Paris

M. Philippe THOMAS

Directeur de Recherche, SPCTS, Limoges

Examineurs

Mme Sophie BEAUDET-SAVIGNAT

Ingénieur de Recherche, CEA Le Ripault, Monts

M. Jean-Claude GRENIER

Directeur de Recherche, ICMCB, Bordeaux

M. Sébastien LAMBERT

Ingénieur de Recherche, CEA Le Ripault, Monts

M. Pascal ROUSSEL

Chargé de Recherche, UCCS, Lille

M. Peter SLATER

Senior Lecturer, University of Birmingham

Mme Rose-Noëlle VANNIER

Professeur, UCCS, ENSCL, Lille

A mes parents

Remerciements

Ce travail a été effectué au Laboratoire Céramique et Composants Avancées au Commissariat à l’Energie Atomique du Ripault. Je remercie Monsieur Frank Blein pour m’avoir accueillie au sein de son laboratoire.

Je tiens à remercier Monsieur Jean-Claude Grenier, Directeur de Recherche à l’Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB), de m’avoir fait l’honneur de présider le jury de cette thèse.

J’exprime ma profonde gratitude à Monsieur Michel Cassir, Professeur à l’Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris (ENSCP), ainsi que Monsieur Philippe Thomas, Directeur de Recherche au laboratoire de Sciences des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS), pour avoir accepté de juger ce travail en qualité de rapporteurs.

Je suis très sensible à l’honneur que m’a fait Monsieur Peter Slater, Senior Lecturer à l’Université de Birmingham, en acceptant de participer à ce jury de thèse.

Je remercie vivement Madame Rose-Noëlle Vannier, Professeur à l’Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille (ENSCL), et Monsieur Pascal Roussel, Chargé de Recherche à l’Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS) d’avoir encadré ces travaux. Je leur suis reconnaissante de m’avoir fait bénéficier de leur expérience et de leurs compétences tout au long de ce travail. J’ai particulièrement apprécié leur disponibilité malgré la distance séparant nos deux laboratoires.

J’adresse mes très chaleureux et profonds remerciements à Madame Sophie Beaudet-Savignat, Ingénieur de Recherche au CEA, pour la qualité de son encadrement. Je la remercie pour son soutien aussi bien scientifique et moral.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à Monsieur Sébastien Lambert, Ingénieur de Recherche au CEA, pour ses conseils et sa disponibilité. Je le remercie tout particulièrement de m’avoir accompagné dans l’étude structurale des apatites.

Mes remerciements s'adressent aussi à Madame Anne-Laure Sauvet pour ces judicieux conseils en matière d'électrochimie du solide.

Je remercie les équipes des Laboratoires Microstructures et Comportement et Expertises Chimiques et Physico-Chimiques du CEA Le Ripault pour leurs analyses et conseils de qualité.

Je tiens à exprimer mes remerciements à Madame Annick Rubbens, Professeur à l'UCCS, et à Monsieur Gregory Tricot, Maître de Conférence à l'UCCS, pour leur analyses respectivement de spectroscopie Raman et de RMN du solide ainsi que pour leur aide précieuse dans l'interprétation des résultats.

Bien sur, j'ai une pensée pour mes collègues et amis de bureau qui ont contribué à la bonne humeur au sein du laboratoire.

Enfin, un grand merci à ma famille, en particulier à mon père, et mes amis qui m'ont toujours soutenue au cours cette thèse.

Sommaire

Introduction	11
---------------------------	-----------

Chapitre 1 : Etude bibliographique

1 Les piles à combustibles	23
1.1 Introduction.....	23
1.2 Généralités sur les PAC.....	23
1.3 Les SOFC.....	24
1.3.1 Principe	24
1.3.2 Propriétés requises et matériaux classiquement utilisés	25
1.3.2.1 L'électrolyte	25
1.3.2.2 L'anode.....	26
1.3.2.3 La cathode	26
1.3.2.4 Diminution de la température de fonctionnement.....	27
1.4 Les différents types d'électrolytes envisagés dans le cadre de la diminution de la température de fonctionnement.....	28
1.5 Conclusion	30
2 Les apatites.....	31
2.1 Structure des oxyapatites silicatées de lanthane.....	31
2.2 Propriétés de conduction	33
2.2.1 Influence de la nature du cation lanthanide	33
2.2.2 Anisotropie des propriétés de conduction.....	33
2.2.3 Influence des substitutions cationiques.....	34
2.2.3.1 Substitutions sur le site du lanthane	34
2.2.3.2 Substitutions sur le site du silicium.....	35
2.2.3.3 Cas particulier des apatites contenant du germanium	37
2.2.4 Influence de la stœchiométrie sur les propriétés de conduction	39
2.2.4.1 Sous stœchiométrie cationique.....	39
2.2.4.2 Surstœchiométrie en oxygène	39
2.2.4.3 Sous stœchiométrie en oxygène	40
2.2.5 Conclusion	40
2.3 Influence de la pression partielle en oxygène.....	41
2.4 Influence de la pureté et de la microstructure	41
2.5 Mécanisme de conduction.....	43
2.6 Voies de synthèse des oxyapatites.....	50
2.6.1 Voie solide-solide	51
2.6.2 Sol-gel	52
2.6.3 Autres méthodes de synthèse	52
2.7 Conclusion	53

Chapitre 2 : Synthèse

1 Introduction	57
2 Choix des compositions apatites.....	57
2.1 Apatites de référence.....	57
2.2 Apatites de stœchiométries différentes.....	57
2.3 Apatites substituées sur le site du silicium.....	58
3 Procédé d'élaboration par réaction à l'état solide	58
3.1 Précurseurs	59
3.1.1 Principales caractéristiques des précurseurs	59
3.1.2 Comportement en température.....	60
3.1.2.1 Etude du précurseur La_2O_3	61
3.1.2.2 Etude du précurseur SiO_2	61
3.1.2.3 Etude du précurseur BaCO_3	62
3.1.2.4 Etude du précurseur GeO_2	63
3.1.2.5 Etude du précurseur Al_2O_3	63

3.1.2.6	Etude du précurseur $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	64
3.1.2.7	Etude du précurseur MgO	64
3.2	<i>Les différentes étapes d'élaboration d'un échantillon massif</i>	65
3.2.1	Déshydratation des précurseurs	66
3.2.2	Mélange des précurseurs	66
3.2.3	Broyage à sec	66
3.2.4	Calcination	67
3.2.4.1	Dilatométrie.....	67
3.2.4.2	Analyses thermogravimétriques et thermodifférentielles	70
3.2.4.3	Diffraction des rayons X en température	72
3.2.4.4	Pureté des phases obtenues	75
3.2.5	Attrition.....	76
3.2.6	Pressage uniaxial.....	77
3.2.7	Frittage	77
3.2.7.1	Mise en évidence d'une pollution lors du frittage.....	78
3.2.7.2	Caractéristiques des pastilles obtenues	79
3.2.8	Frittage SPS	79
3.3	<i>Poudres d'apatite pour les analyses structurales</i>	80
3.3.1	Synthèse	80
3.3.2	Caractéristiques principales	81
3.3.2.1	Pureté chimique.....	81
3.3.2.2	Pureté des phases.....	82
4	Elaboration des phases La_2SiO_5 et $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	83
5	Conclusion	85

Chapitre 3 : Microstructures et propriétés électrochimiques

1	Introduction	89
2	La spectroscopie d'impédance	89
2.1	<i>Principe</i>	89
2.2	<i>Dispositif expérimental</i>	90
2.3	<i>Interprétation des diagrammes d'impédance</i>	91
2.4	<i>Cas des apatites : Exemple $\text{La}_{9,67}\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$</i>	94
3	Apatites non substituées	98
3.1	<i>Influence de la stœchiométrie en oxygène sur les propriétés de conduction ionique</i> 98	
3.2	<i>Etude plus précise de la composition $\text{La}_{9,67}\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$</i>	101
3.2.1	Influence du cycle de frittage naturel sur les propriétés de conduction ionique	101
3.2.2	Analyse de la composition chimique par microsonde de Castaing.....	103
3.2.3	Etude plus précise de la microstructure par MET.....	104
3.3	<i>Frittage SPS</i>	105
4	Apatite substituée par du baryum sur le site du lanthane : $\text{La}_9\text{Ba}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$	107
5	Apatites substituées sur le site du silicium	111
6	Conclusion	115

Chapitre 4 : Etude structurale

1	Introduction	119
2	Etude structurale locale par résonance magnétique nucléaire et spectroscopie Raman	120
2.1	<i>Analyse RMN ^{29}Si et ^{27}Al</i>	120
2.1.1	Principe	120
2.1.2	Expérimentation	121
2.1.3	Résultats et discussion	123
2.2	<i>Etude de la structure locale par spectroscopie Raman</i>	126
2.2.1	Principe	126
2.2.2	Modes de vibration	127

2.2.3	Bilan bibliographique.....	128
2.2.4	Résultats et discussions.....	129
2.3	<i>Conclusion</i>	134
3	Etude structurale par diffraction des neutrons sur les différentes poudres d'apatites.....	135
3.1	<i>Principe de la diffraction des neutrons</i>	135
3.2	<i>Instrumentation</i>	136
3.3	<i>Généralités concernant l'analyse des données</i>	136
3.4	<i>Analyse structurale de l'apatite $La_{9,67}Si_6O_{26,5}$ à basses températures</i>	138
3.4.1	Affinement des données à 3K.....	138
3.4.1.1	Affinement initial	138
3.4.1.2	Recherche des cavités.....	142
3.4.1.3	Nouvel affinement intégrant O(5) et divisant O(4).....	144
3.4.2	Affinement des données à 100K et 300K	145
3.5	<i>Etude de la structure aux températures de fonctionnement des SOFC</i>	146
3.5.1	Bruit de fond	146
3.5.2	Affinement structural	147
3.6	<i>Influence de la substitution sur le site du silicium</i>	151
4	Conclusion.....	156
	Conclusions et perspectives	157
	Références	163
	Annexes	175
	Annexes 1 : Les différents électrolytes envisagés dans le cadre de la réduction de la température de fonctionnement des SOFC	
	Annexes 2 : Techniques de caractérisations	
	Annexes 3 : Caractéristiques de pastilles frittées	
	Annexes 4 : Diagrammes de diffraction des rayons X des poudres d'apatites	
	Annexes 5 : Traitement des images	
	Annexes 6 : Spectroscopie Raman	
	Annexes 7 : Résonance magnétique nucléaire	
	Annexes 8 : Diagrammes de diffraction des neutrons des poudres d'apatites	
	Références associées aux Annexes	

Introduction

Au cours des dernières années, la prise de conscience du réchauffement climatique, de la diminution des réserves d'énergies fossiles ainsi que de l'augmentation de la demande mondiale d'énergie, a obligé les politiques et les industriels à repenser le futur énergétique. Associées à la filière hydrogène, les piles à combustible sont considérées comme des technologies prometteuses dans une perspective de développement durable. Ces systèmes, qui permettent de convertir l'énergie chimique en énergie électrique, connaissent actuellement un développement important afin de les amener à un niveau de performance et de coût acceptable.

Parmi les différents types de piles à combustible, les piles à oxyde électrolyte solide (Solid Oxide Fuel Cells, SOFC), de par leur rendement global élevé et leur capacité à fonctionner avec différents combustibles, sont principalement envisagées pour la production décentralisée d'électricité et la cogénération à usage domestique.

Les SOFC fonctionnent classiquement à hautes températures (900°C-1000°C) afin d'obtenir une conductivité ionique suffisante de l'électrolyte communément utilisé, la zircone yttrée. Ces hautes températures impliquent l'utilisation de matériaux d'interconnexion coûteux et un vieillissement prématuré de la pile et sont ainsi un frein à la commercialisation de ces systèmes. C'est pourquoi, un axe de recherche actuel vise à diminuer la température de fonctionnement vers 700°C, afin de permettre l'utilisation d'aciers inoxydables moins coûteux pour les matériaux d'interconnexion et les composants auxiliaires de la pile, et de limiter la dégradation des matériaux céramiques. Pour cela, deux solutions sont envisagées : la diminution de l'épaisseur de l'électrolyte ($\leq 15\mu\text{m}$) ou la recherche d'un électrolyte de nouvelle génération ayant une conductivité suffisante à 700°C.

De par leur conductivité ionique élevée et leur bonne stabilité chimique, les oxyapatites silicatées de 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. Le développement de ces matériaux passe par l'optimisation de leur composition, de leur microstructure et la compréhension du mécanisme de conduction des ions oxyde dans la structure. C'est dans cette perspective que s'inscrit cette thèse.

Ce mémoire s'organise autour de quatre chapitres.

Le premier chapitre présente brièvement les piles SOFC ainsi que le cahier des charges du matériau d'électrolyte. Les électrolytes solides envisageables pour réduire les températures de fonctionnement seront ensuite détaillés. Enfin, un état de l'art sur les silicates de lanthane de structure apatites nous permettra d'aborder leur structure, leurs propriétés de conduction, les différentes substitutions réalisées ainsi que les mécanismes de conduction des ions oxyde proposés.

Le deuxième chapitre est dédié à la synthèse par voie solide de ces matériaux. A partir de l'étude bibliographique, nous avons choisi différentes compositions dans le but de définir le rôle de la stœchiométrie en oxygène et l'influence des substitutions partielles sur le site du lanthane et sur le site du silicium (Ba^{2+} sur le site La^{3+} et P^{5+} , Ge^{4+} , Al^{3+} et Mg^{2+} sur le site Si^{4+}) sur les propriétés de conduction. Les problèmes liés à la synthèse de phase pure seront abordés.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de la microstructure et des propriétés de conduction des apatites synthétisées. Dans un premier temps, l'influence de la stœchiométrie en oxygène et des substitutions cationiques a été étudiée pour dégager les compositions conduisant aux meilleures conductivités. Puis, les conditions de frittage des matériaux ont été modifiées sur des compositions choisies pour déterminer l'influence de la microstructure (taille des grains) sur les propriétés.

Finalement, dans le quatrième et dernier chapitre, une étude structurale est détaillée. Celle-ci a permis de proposer un chemin réaliste de diffusion préférentielle des ions oxyde dans la structure. Elle a été menée, à l'échelle locale, par spectroscopie Raman et RMN du ^{27}Al et ^{29}Si , et à l'échelle du matériau par diffraction des neutrons.

Notations

Conductivité

E_{th}	Potentiel thermodynamique d'oxydo-reduction / V
$E^0_{Ox/Red}$	Potentiel standard du couple redox / V
R	Constante des gaz parfaits / $8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
T	Température / K
F	Fadaray / 96485 C
η_a	Surtension à l'anode / V
η_c	Surtension à la cathode / V
R	Résistance / Ohm
I	Intensité / A
E	Tension / V
ω	Pulsation / Hz
σ	Conductivité / S.cm^{-1}
E_a	Energie d'activation / eV
Z	Impédance / Ohm
Z' , $\text{Re}(Z)$	Partie réelle de l'impédance / Ohm
Z'' , $\text{Im}(Z)$	Partie imaginaire de l'impédance / Ohm
φ	Déphasage / rad
$ Z $	Module de l'impédance / Ohm
f	Fréquence / Hz
f_0	Fréquence de relaxation / Hz
β	Paramètre angulaire de « décentrage » du demi cercle
S	Surface / cm^2
l	Epaisseur / cm
C	Capacité moyenne / F
ϵ	Constante diélectrique / F.cm^{-1}
ϵ_0	Permittivité du vide / $8.8542.10^{-14} \text{ F.cm}^{-1}$
CPE	<i>Constant Phase Element</i> / F
n	Facteur de décentrage

Résonance Magnétique Nucléaire

ν_0	Fréquence de Larmor / Hz
γ	Rapport gyromagnétique / Hz.T^{-1}
B_0	Champ magnétique principal / T
B_1	Champ radiofréquence / T

δ	Déplacement chimique / ppm
I	Spin nucléaire
$\bar{\mu}$	Moment magnétique nucléaire
\bar{h}	Constante de Planck reduite / $1,05.10^{-34}$ J.s

Spectroscopie Raman

h	Constante de Planck / $6,62.10^{-34}$ J.s
ν_0	Fréquence de l'onde excitatrice
ν_v	Fréquence du vibration
ν_1	Elongation symétrique
ν_2	Déformation angulaire symétrique
ν_3	Elongation antisymétrique
ν_4	Déformation angulaire antisymétrique

Diffraction des neutrons

A	Amplitude
\vec{Q}	Vecteur de diffusion
b_i	Longueur de diffusion de l'atome i / 10^{-12} cm
\vec{R}_i	Position de l'atome i
Z	Numéro atomique
λ	Longueur d'onde / Å
M	Résidu
y_i^{obs}	Intensité observée
y_i^{calc}	Intensité calculée
σ_i	Ecart type sur la mesure du taux de comptage ($\omega_i = 1/\sigma_i$)
R_p, R_{wp} R_{obs}, R_{wobs}	Facteurs d'accord
χ^2	<i>Goodness of fit</i>
U_{ij}	Facteur d'agitation thermique anisotrope / Å ⁻²

Autres

d_f	Diamètre de Feret moyen / μm
RI	Rayon ionique / Å

Abréviations :

ASR	<i>Area-specific resistivity</i>
ATD	Analyse Thermique Différentielle
ATG	Analyse Thermo-Gravimétrique
BET	Brunauer Emmet Teller
BIMEVOX	BIsmuth MEtal ion Vanadium OXide
BSE	<i>Back Scattered Electron</i>
CEA	Commissariat à l'Energie Atomique
CDC	$Ce_xCa_{1-x}O_y$
CN	<i>Coordinance Number</i>
DMFC	<i>Direct Methanol Fuel Cell</i>
DRX	Diffraction des Rayons X
EDS	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>
ENSCP	Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris
ENSCL	Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille
GDC	$Ce_xGd_{1-x}O_y$
ICMCB	Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux
ICP	<i>Inductively Coupled Plasma</i>
IR	Infrarouge
LCCA	Laboratoire Composants et Céramiques Avancées
LSGM	$La_xSr_{1-x}Ga_yMg_{1-y}O_3$
LSGMC	$La_xSr_{1-x}Ga_yMg_{1-y-z}Co_zO_3$
LSM	$La_{1-x}Sr_xMnO_3$
MCFC	<i>Molten Carbonate Fuel Cell</i>
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MEM	<i>Maximum Entropy Method</i>
MET	Microscopie Electronique à Transmission
PAC	Pile à combustible
PAFC	<i>Phosphoric Acid Fuel Cell</i>
PEMFC	<i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i>
PCFC	<i>Proton Ceramic Fuel Cell</i>
PVD	<i>Physical vapor Deposition</i>
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
RE	<i>Rare Earth</i>
ScSZ	<i>Scandium Stabilised Zirconia</i>
10ScSz	$(ZrO_2)_{0,9}(Sc_2O_3)_{0,1}$

SDC	$\text{Ce}_x\text{Sm}_{1-x}\text{O}_y$
SOFC	<i>Solid Oxide Fuel Cell</i>
SPS	<i>Spark Plasma Sintering</i>
SPTCS	Sciences des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface
UCCS	Unité de Catalyse et de Chimie du Solide
WDS	<i>Wavelength Dispersive Spectroscopy</i>
YDC	$\text{Ce}_x\text{Y}_{1-x}\text{O}_y$
YSZ	<i>Yttrium Stabilised Zirconia</i>
8YSZ	$(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,08}$

Chapitre 1

Etude bibliographique

1 Les piles à combustibles

1.1 Introduction

Associées à la filière hydrogène, les piles à combustible (PAC) font partie des technologies les plus prometteuses dans une perspective de développement durable. Ces convertisseurs énergétiques connaissent actuellement un développement important afin de les amener à un niveau de performance et de coût acceptable. Il existe plusieurs technologies, elles seront abordées brièvement. Les piles à combustible à oxyde solide (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) seront ensuite détaillées. Leur principe de fonctionnement, les problèmes technologiques rencontrés et les solutions envisagées pour les résoudre seront présentés.

1.2 Généralités sur les PAC

Le principe de la pile à combustible est ancien puisque c'est en 1839 que Sir William Grove construisit pour la première fois une cellule électrochimique fonctionnant avec de l'hydrogène. La pile à combustible convertit directement et en continu l'énergie chimique d'un combustible en énergie électrique, chaleur et eau.

Il existe différents types de piles à combustible répertoriés dans le *Tableau I-1*.

Type de pile	Combustible (Anode)	Electrolyte / Porteurs de charge	Oxydant (Cathode)	Température de fonctionnement (°C)	Application principale
PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell)	H ₂	Membrane échangeuse de protons (SO ₃ ⁻ , H ⁺) H ⁺ →	Air/O ²⁻	60-90	Automobile
DMFC (Direct Methanol Fuel Cell)	Méthanol	Membrane échangeuse de protons (SO ₃ ⁻ , H ⁺) H ⁺ →	Air/O ²⁻	60-90	Automobile
PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell)	H ₂	H ₃ PO ₄ H ⁺ →	Air/O ²⁻	160-220	Stationnaire
AFC (Alkaline Fuel Cell)	H ₂	KOH ← OH ⁻	O ²⁻	50-250	Spatial
MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell)	H ₂	Li ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃ /Na ₂ CO ₃ ← CO ₃ ²⁻	Air/O ²⁻	630-650	Stationnaire
PCFC (Proton Ceramic Fuel Cell)	H ₂	Céramique oxide H ⁺ →	Air/O ²	400-600	Stationnaire
SOFC (Solid Oxide Fuel Cell)	H ₂	Céramique oxide ← O ²⁻	Air/O ²⁻	700-1000	Stationnaire

Tableau I-1 : Les différents types des piles à combustible

Parmi ces différentes technologies de piles à combustible, deux sont actuellement privilégiées : la filière polymère à basse température PEMFC (60-90°C) et la filière céramique à haute température SOFC (700-1000°C). Elles offrent de larges perspectives d'utilisation dans trois domaines : les applications portables, le transport et les applications stationnaires. A ces deux types de piles, il faut ajouter les PCFC (400°C-600°C) qui connaissent aujourd'hui un intérêt croissant dans le cadre d'un fonctionnement à température intermédiaire.

Ce sont les SOFC que nous avons retenues.

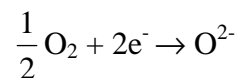
1.3 Les SOFC

1.3.1 Principe

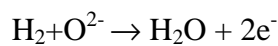
Les piles à combustible SOFC fonctionnent selon le principe présenté en *Figure I-1*.

Un électrolyte céramique dense sépare deux compartiments.

De l'air est acheminé à la cathode où l'oxygène est dissocié pour donner des anions O^{2-} selon la réaction de réduction suivante :



Les ions O^{2-} migrent ensuite à travers l'électrolyte pour venir oxyder les atomes d'hydrogène qui sont amenés à l'anode par le combustible (hydrogène ou hydrocarbure) :



Il y a alors production simultanée d'électricité, d'eau et de chaleur.

Cela conduit à la réaction globale suivante : $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$

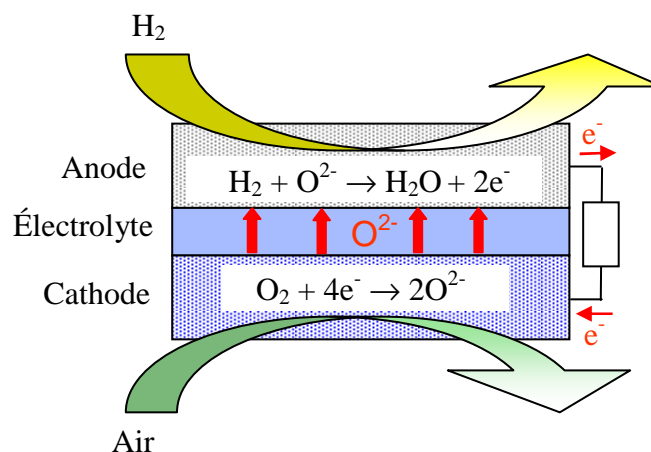


Figure I-1 : Schéma de fonctionnement d'une pile SOFC

Le potentiel théorique aux bornes de la pile est donné par l'équation de Nernst :

$$E_{th} = E_{Ox/red}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}}$$

Toutefois, à cause de la résistance de l'électrolyte et des réactions aux électrodes, le potentiel réel aux bornes de la pile est abaissé et s'exprime comme suit :

$$E = E_{th} - R.I - \eta_a + |\eta_c|$$

Afin de minimiser la résistance de l'électrolyte (R) et les surtensions aux électrodes (η_a et η_c), les matériaux constitutifs de la pile doivent être optimisés.

1.3.2 Propriétés requises et matériaux classiquement utilisés

L'électrolyte est une céramique dense dans laquelle les ions oxyde sont mobiles. Il doit présenter une résistance la plus faible possible. A l'inverse, les matériaux d'électrode doivent être les plus divisés possibles et présenter une porosité optimale pour permettre l'arrivée des gaz et augmenter la densité surfacique des sites réactionnels

1.3.2.1 L'électrolyte

Les propriétés requises pour l'électrolyte sont principalement :

- une résistance totale de l'électrolyte, ASR (area-specific resistivity), inférieure à $0,15 \Omega \cdot \text{cm}^2$ [1] à la température de fonctionnement. Ainsi à 700°C , la conductivité ionique doit être supérieure à $10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour un électrolyte d'une épaisseur de $150 \mu\text{m}$ et à $10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour une épaisseur de $15 \mu\text{m}$.
- une conductivité ionique pure, le nombre de transport électronique devant typiquement être inférieur ou égal à 0,1.
- une bonne stabilité chimique vis-à-vis des matériaux et des gaz d'électrodes (air et combustible) dans une large gamme de pressions partielles en oxygène (de 10^{-20} à $0,2 \text{ atm}$),
- une bonne résistance mécanique à la rupture ($\geq 300 \text{ MPa}$).
- un coefficient de dilatation adapté à ceux des autres composants de la pile.
- une densité relative supérieure à 95% afin d'assurer la séparation entre le gaz combustible et l'air.

La zircone yttriée est aujourd'hui le matériau de référence pour les électrolytes solides. Elle est caractérisée par une bonne stabilité chimique et mécanique [2] et une conductivité purement ionique dans une large gamme de pression partielle en oxygène (de 100 à 10^{-20} atm)

[3]. Pour 8YSZ, $((\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08})$, les valeurs de conductivité généralement admises se situent entre 1 et $2 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à 700°C [4].

1.3.2.2 L'anode

L'anode doit permettre à la fois l'acheminement du combustible à l'interface électrolyte-anode et l'évacuation de l'eau formée sous forme de vapeur d'eau. Plusieurs contraintes régissent le choix du matériau d'anode : une porosité élevée (20-40%), une conductivité électronique élevée (10 à 100 S.cm^{-1} à 900°C), une bonne stabilité chimique jusqu'à des pressions partielles en oxygène de l'ordre de 10^{-20} atm , une bonne activité catalytique pour l'oxydation du combustible ainsi qu'un coefficient de dilatation proche de celui des autres composants de la pile (électrolyte et interconnecteur).

Actuellement, le matériau le plus couramment utilisé est un cermet Ni/YSZ [5-6]. Sa composition, proche de celle de l'électrolyte (zircone yttrée), permet d'ajuster le coefficient de dilatation de l'anode avec celui de l'électrolyte et également de délocaliser la réaction électrochimique d'oxydation de l'hydrogène dans tout le volume du matériau d'anode, aux points triples $\text{O}^{2-}/\text{e}^-/\text{combustible}$.

1.3.2.3 La cathode

La cathode doit être :

- poreuse afin de permettre la diffusion de l'oxygène gazeux,
- conductrice électronique (10 à 100 S.cm^{-1} à 900°C) pour assurer la collection des électrons,
- stable sous air,
- compatible mécaniquement et chimiquement avec les autres composants de la pile.

A l'heure actuelle les matériaux les plus couramment utilisés sont les manganites de lanthane substitués au strontium ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ou LSM) [6-7].

Remarque : actuellement les recherches se portent de plus en plus vers des conducteurs mixtes (MIEC) qui permettent d'accroître les performances par diminution de l'ASR et une meilleure délocalisation de la réaction dans le volume de l'électrode.

1.3.2.4 Diminution de la température de fonctionnement

Dans le cas d'un électrolyte support (épaisseur > 150 μm), une température de fonctionnement élevée (900-1000°C) est nécessaire afin d'obtenir une conductivité ionique suffisante du matériau communément utilisé, c'est à dire la zircone yttrée. Cette température de fonctionnement confère aux SOFC deux avantages majeurs par rapport aux autres types de piles à combustible :

- La formation de vapeur d'eau à haute température valorisable soit en cogénération, soit en couplage direct avec une turbine à gaz. Dans ce dernier cas, les rendements électriques globaux sont proches de 70%-80% alors que la pile elle-même a un rendement proche de 50%-60%.

- La possibilité, à partir de 800°C, de reformer directement un hydrocarbure au sein de l'anode, en présence d'eau. Cette opération peut se faire avec ou sans recours à des catalyseurs à base de métaux nobles.

Cependant, ces hautes températures de fonctionnement constituent également un frein à la commercialisation des SOFC. En effet, elles ne permettent pas l'utilisation d'acier pour les composants auxiliaires de la pile et impliquent l'utilisation de matériaux d'interconnexions coûteux tels que des alliages à base de nickel ou des céramiques (LaCrO_3) pour limiter les réactivités chimiques entre matériaux. Ces températures induisent également une faible durée de vie de la pile résultant du vieillissement prématuré des matériaux céramiques, causé par les contraintes mécaniques et thermiques lors des cycles de la pile.

Aussi, un axe de recherche actuel est la diminution de la température de fonctionnement des SOFC vers 700°C, lorsque l'application visée le permet. Cependant, à cette température, la conductivité de la zircone yttrée devient trop faible et les matériaux d'électrode sont moins performants (en particulier la cathode), ce qui entraîne une diminution du rendement de la pile. Deux solutions sont envisagées pour diminuer la résistance de l'électrolyte :

- la diminution de son épaisseur afin de réduire la chute ohmique,
- la recherche d'un électrolyte de nouvelle génération ayant une conductivité suffisante à plus basse température.

La première solution se heurte à la fragilité de l'électrolyte qui doit présenter des propriétés mécaniques suffisantes. C'est donc vers la deuxième solution que s'est orienté le sujet de cette thèse.

1.4 Les différents types d'électrolytes envisagés dans le cadre de la diminution de la température de fonctionnement

L'ensemble des contraintes concernant l'électrolyte a orienté les recherches vers des matériaux de type oxyde. Le *Tableau I-2* présente un récapitulatif des différents électrolytes envisagés dans la littérature. Ceux-ci sont détaillés plus précisément en *Annexe 1*.

Les matériaux d'électrolyte pour SOFC les plus étudiés actuellement sont : la zircone stabilisée, les gallates de lanthane (ex : LSGM, LSGMC) et les cérines (ex : GDC). Leurs conductivités sont comparées dans la *Figure I-2*. Les gallates et les cérines présentent des conductivités supérieures à celle de la zircone stabilisée à l'yttrium avec cependant de nombreux inconvénients (une réductibilité du gallium sous faible pression partielle d'oxygène et des problèmes de réactivité aux électrodes pour les gallates, l'apparition d'une semi-conductivité de type n, au dessus de 600°C pour la cérine). La zircone stabilisée reste la plus stable chimiquement et mécaniquement. La composition 8YSZ, stabilisée à l'yttrium, est la plus étudiée mais des performances intéressantes sont observées pour la zircone stabilisée au scandium (ScSZ). Cependant, une limitation de cet électrolyte reste le coût élevé du scandium et un vieillissement plus important que pour 8YSZ.

Parmi les autres électrolytes proposés, les oxyapatites sont les plus prometteuses avec une très grande stabilité chimique et des conductivités élevées à 700°C (de l'ordre de 10^{-2} S.cm⁻¹).

	Composition type	Avantages	Inconvénients
Zircone scandiée	10ScSZ	- Bonne stabilité chimique et mécanique - Conductivité ionique pure élevée dans une large gamme de P_{O_2} $\sigma_{700^\circ C} = 7 \times 10^{-1} S.cm^{-1}$ pour 10ScSZ [8]	Variabilité du coût du scandium Vieillessement plus important que pour 8YSZ
Gallates de lanthane	$La_xSr_{1-x}Ga_yMg_{1-y}O_3$ ($x \sim 0,9, y \sim 0,8$) (LSGM) $La_xSr_{1-x}Ga_yMg_{1-y-z}Co_zO_3$ ($x \sim 0,8, y \sim 0,8, z \sim 0,085$) (LSGMC)	Conductivité ionique élevée $\sigma_{700^\circ C} = 1,2 \times 10^{-1} S.cm^{-1}$ pour LSGMC [9]	- Réduction et volatilisation du gallium sous faibles p_{O_2} - Formation de phases secondaires lors de la synthèse - Coût élevé du gallium - Réactivité avec les matériaux d'électrodes
Cérine substituée $Ce_xA_{1-x}O_y$ A = Gd, Sm, Y, Ca	GDC SDC YDC CDC	Conductivité ionique élevée $\sigma_{700^\circ C} = 7,3 \times 10^{-2} S.cm^{-1}$ pour GDC [10]	- Réduction partielle de Ce^{4+} en Ce^{3+} sous atmosphère réductrice pour $T > 600^\circ C \rightarrow$ conductivité électronique de type n, variation du volume de la maille
Phases à base de bismuth	BIMEVOX (ex : $Bi_2V_{1,9}Cu_{0,1}O_{5,35}$)	Conductivité ionique élevée $\sigma_{700^\circ C} = 10^{-1} S.cm^{-1}$ pour $Bi_2V_{1,9}Cu_{0,1}O_{5,35}$ [11]	- Instabilité thermodynamique sous atmosphère réductrice - Volatilisation de Bi_2O_3 à températures modérées - Activité corrosive élevée - Faible résistance mécanique
LaMoX	Phases dérivées de $La_2Mo_2O_9$	Conductivité ionique élevée $\sigma_{800^\circ C} = 6 \times 10^{-2} S.cm^{-1}$ pour $La_2Mo_2O_9$ [12]	Conductivité électronique sous faible P_{O_2}
Phases de type browmillerite	$Ba_2In_2O_5$	Conductivité ionique élevée à température modérée, sous atmosphère sèche et faible p_{O_2} $\sigma_{400^\circ C} = 1,1 \times 10^{-5} S.cm^{-1}$ pour $Ba_2In_2O_5$ [13]	- Conductivité mixte sous atmosphère oxydante - Instabilité sous atmosphère humide - Réactivité avec le CO_2 - Réductibilité
Composés pyrochlores	$Gd_2Ti_2O_7$ $Gd_2Zr_2O_7$ $Gd_{2-x}Ca_xTi_2O_{7-\delta}$	Conductivité ionique élevée $\sigma_{1000^\circ C} = 5 \times 10^{-2} S.cm^{-1}$ pour $Gd_{0,9}Ca_{0,1}Ti_2O_7$ [14]	Conductivité électronique sous atmosphère réductrice
Oxyapatites	$A_{10-x}B_x(MO_4)_6O_{2\pm\delta}$ (A = terre rare, B = alcalin, alcalino-terreux ou métal de transition M = Ge ou Si)	- Conductivité ionique pure élevée $\sigma_{700^\circ C} = 10^{-2} S.cm^{-1}$ - Stabilité chimique - Tolérance à l'insertion d'ion	Formation de phases secondaires lors de la synthèse

Tableau I-2 : Comparatif des différents électrolytes envisagés

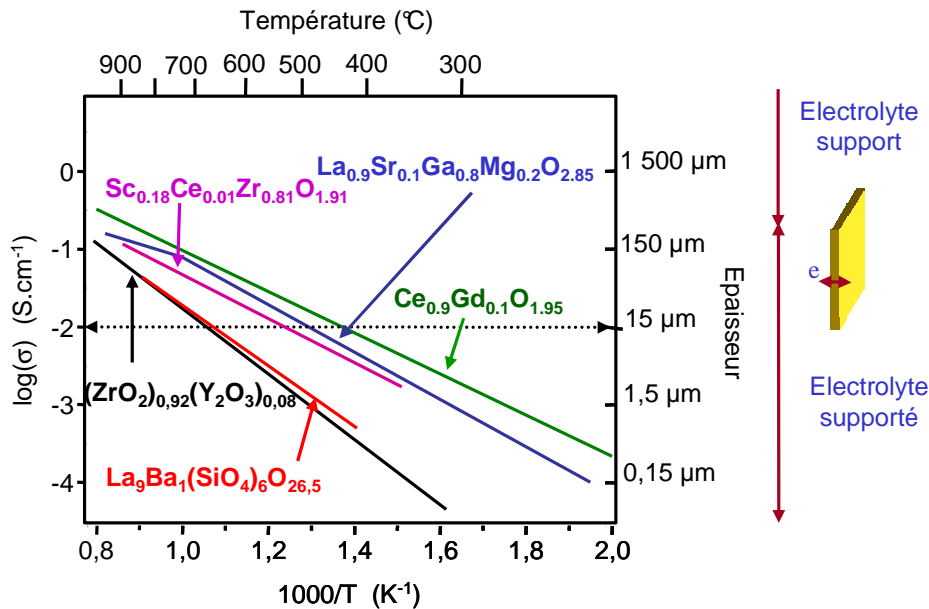


Figure I-2 : Comparaison de la conductivité ionique de quelques matériaux conducteurs anioniques [1,15]

A ce jour, des prototypes de piles SOFC d'une puissance de 1kWe ou plus incluant certains de ces matériaux d'électrolyte, GDC (600°C), YSZ (725°C-1000°C), LSGM (600-800°C) et ScSZ (780°C), ont été testés par divers organismes ou industriels dans le monde. Les températures d'utilisation ainsi que les performances varient selon les applications envisagées et dépendent des matériaux choisis et de la géométrie de cellule ou de stack.

1.5 Conclusion

Les piles SOFC sont des convertisseurs d'énergie prometteurs dans le cadre du remplacement des énergies fossiles. Cependant, une réduction de leur température de fonctionnement semble indispensable afin d'augmenter leur durée de vie, de réduire les coûts de production et de permettre leur commercialisation.

Parmi les différents matériaux d'électrolytes présentés, les apatites, du fait de leur stabilité chimique et de leurs bonnes propriétés de conduction, semblent être de bonnes candidates. C'est donc vers la synthèse et la caractérisation de ces matériaux que se sont orientées nos recherches.

2 Les apatites

Les apatites ont pour formule générale $Me_{10}(YO_4)_6X_2$ où Me est un cation métallique, YO_4 , un groupement anionique et X, un anion.

Les apatites les plus courantes sont des apatites naturelles, les phosphates de calcium $Ca_{10}(PO_4)_6(OH, F, Cl)_2$, composants des dents et des os de tout le monde animal et sont probablement impliquées dans les processus de calcification pathologique ou de fossilisation.

Les apatites possèdent des propriétés variées telles qu'une forte tolérance aux substitutions ioniques et la résistance aux rayonnements de haute énergie, qui en font un matériau étudié dans de nombreux domaines comme par exemple le secteur médical en tant que biomatériau (os de synthèse ...) [16] et le nucléaire civil (confinement des déchets nucléaires) [17-18 -19].

Les silicates de lanthane, de formulation $La_{10-x}(SiO_4)_6O_{2\pm\delta}$, présentent la même structure. Ces matériaux se sont révélés être conducteurs par ions oxyde. Depuis les années 1990, ils ont fait l'objet de nombreuses études comme électrolyte potentiel pour piles SOFC.

2.1 *Structure des oxyapatites silicatées de lanthane*

L'apatite cristallise dans le système hexagonal. Le groupe d'espace généralement utilisé pour la décrire est $P6_3/m$ (n°176), bien que certains auteurs optent pour un abaissement de la symétrie avec le groupe d'espace $P6_3$ (n°173) [20-21-22] et plus rarement $P-3$, trigonal (n°147) [23].

Le modèle structural des apatites $La_{10-x}(SiO_4)_6O_{2\pm\delta}$ décrit en utilisant le groupe d'espace $P6_3/m$ est reporté *Figure I-3*.

Le squelette de la structure est composé de tétraèdres $[SiO_4]^{4-}$ isolés, contenant un site cationique de type 6h (x, y, $\frac{1}{4}$) et de coordinence 4. Les ions oxyde se placent sur deux sites 6h (x, y, $\frac{1}{4}$) et 12i (x, y, z). Les liaisons Si-O de ces tétraèdres sont très covalentes et confèrent à la structure une grande stabilité chimique [24].

Les atomes de lanthane se répartissent sur deux sites. Le premier est de type 4f ($\frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}$, z). Il est situé le long de l'axe c de la structure et possède une coordinence de 9. Il s'agit du plus grand site de la structure. Son environnement est exclusivement constitué d'ions oxyde appartenant aux tétraèdres SiO_4 . L'ensemble forme un canal. Le deuxième est de type 6h (x, y, $\frac{1}{4}$). Sa coordinence est de 7. Plus petit que le site 4f, son environnement est composé de 6 ions oxyde ligands des tétraèdres et d'un ion oxyde (situé en 2a) n'appartenant pas à ceux-ci. L'ensemble de ces sites forme un canal centré sur les ions oxyde en site 2a.

Le dernier site de la structure, de type 2a (0, 0, z) contient les ions oxyde dits O(4) et s'arrange le long de l'axe c dans le canal formé par les sites 6h.

La stœchiométrie de ces apatites, lorsque $\delta > 0$, impose l'existence dans la structure d'ions oxyde supplémentaires dont la localisation est sujette à controverse et sur laquelle nous reviendrons. Ce sont probablement ces ions supplémentaires qui sont responsables des propriétés de conduction intéressantes de ces phases.

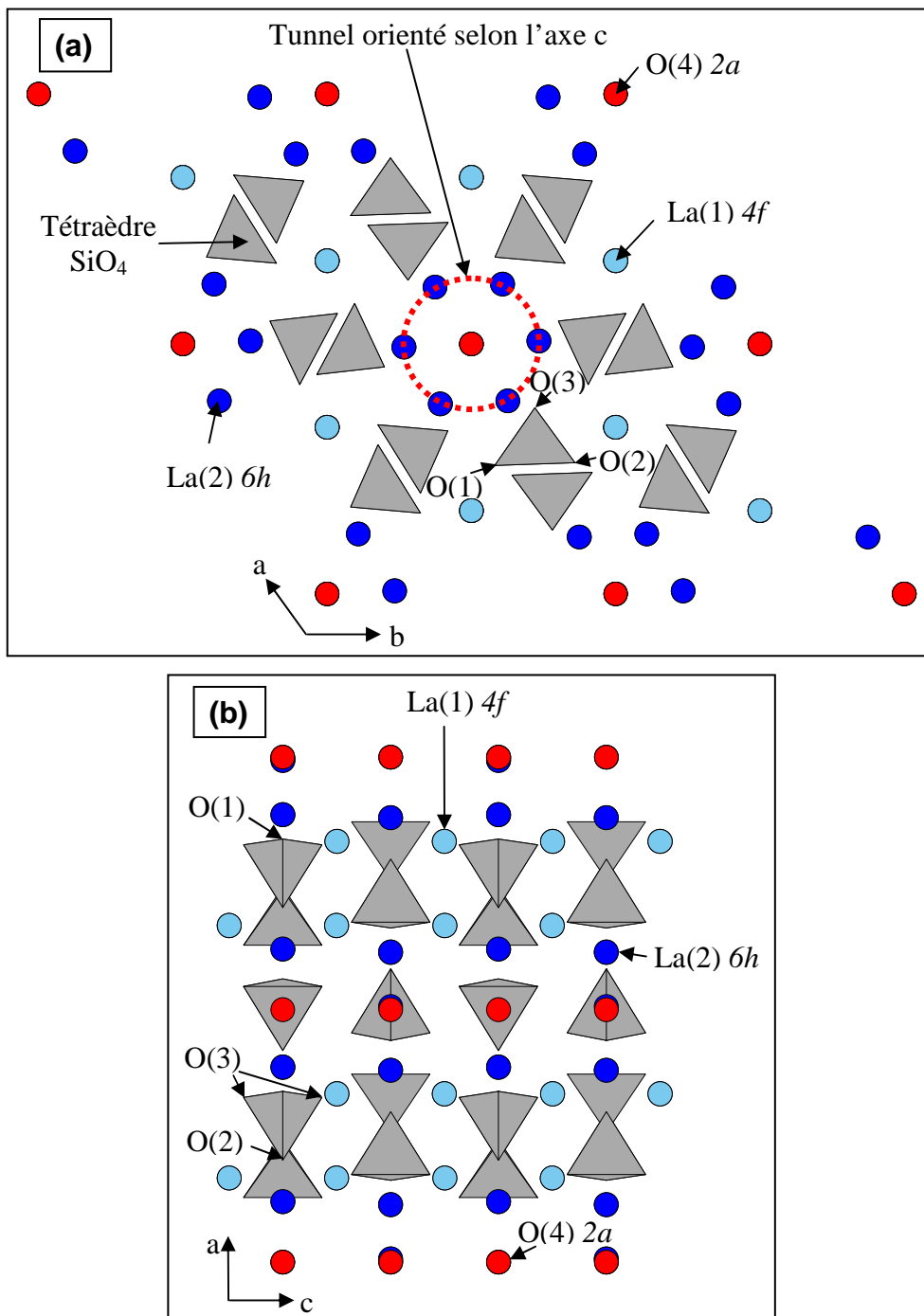


Figure I-3 : Schémas de la structure de $\text{La}_{10-x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2\pm\delta}$ pour le groupe d'espace $P6_3/m$ (a) selon les axes a et b ; (b) selon les axes a et c

2.2 Propriétés de conduction

Depuis les travaux de Nakayawa en 1995 [25], l'attention s'est essentiellement portée sur les oxyapatites de terres rares au silicium de type $\text{Ln}_{10-x}\text{□}_x(\text{SiO}_4)\text{O}_{2+\delta}$ où Ln est un lanthanide.

2.2.1 Influence de la nature du cation lanthanide

Différentes études [25-26-27] ont montré que la conductivité des phases apatite est influencée par le rayon ionique de la terre rare utilisé (cf *Tableau I-3*). En effet, la conductivité anionique augmente et l'énergie d'activation diminue quand le rayon ionique et, par conséquent, le volume de la maille augmente [27]. C'est donc avec le lanthane, lanthanide le plus volumineux, que les propriétés de conduction sont les meilleures.

Selon Nakayawa [25], l'augmentation du volume de la maille induirait la diminution des interactions électrostatiques entre les atomes et favoriserait ainsi le déplacement des ions oxyde dans la maille.

	Composition	Conductivité (S.cm^{-1}) à 700°C	E_a (eV) ⁱ	Rayon ionique effectif du lanthanide (Å) CN7/CN9 [28]	Référence
La^{3+}	$\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$	$1,08 \times 10^{-2}$	0,65/0,38	1,10/1,22	[26]
Pr^{3+}	$\text{Pr}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$	$6,00 \times 10^{-3}$	0,58/0,32	1,06/1,18	[26]
Nd^{3+}	$\text{Nd}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$	$1,89 \times 10^{-3}$	0,61/0,49	1,04/1,16	[26]
Sm^{3+}	$\text{Sm}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$	$3,90 \times 10^{-4}$	0,76/0,72	1,02/1,13	[26]
Gd^{3+}	$\text{Gd}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$	$1,71 \times 10^{-4}$	0,87	1,00/1,11	[26]
Dy^{3+}	$\text{Dy}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$	$1,86 \times 10^{-6}$	1,09	0,97/1,08	[26]
Ho^{3+}	$\text{Ho}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$	$3,2 \times 10^{-7}$	1,28	0,91/1,07	[25]
Er^{3+}	$\text{Er}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$	$1,1 \times 10^{-7}$	1,30	0,94/1,06	[25]
Yb^{3+}	$\text{Yd}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$	$1,4 \times 10^{-6}$	1,37	0,92/1,04	[25]

i) Quand deux valeurs sont indiquées, des énergies d'activation différentes sont observées selon le domaine de température étudié. La première valeur est observée à basse température et la seconde à haute température.

Tableau I-3 : Quelques valeurs de conductivité et d'énergie d'activation obtenues sur des échantillons polycristallins d'apatite

2.2.2 Anisotropie des propriétés de conduction

Les études menées sur des monocristaux [29-30-31-32-33] montrent que la conductivité des apatites est anisotrope (cf *Tableau I-4*). Parallèlement à l'axe c, elle est supérieure d'environ un ordre de grandeur à la conductivité transverse. La conductivité selon les axes a et b n'est pas négligeable avec des valeurs de plus de $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ à 500°C.

	Conductivité (S.cm ⁻¹) à 500°C		Ea (eV)		Référence
	// axe c	⊥ axe c	// axe c	⊥ axe c	
Nd _{9,33} Si ₆ O ₂₆	6,4 x10 ⁻²	1,3 x10 ⁻³	0,63/0,31	0,62/0,50	[29]
Pr _{9,33} Si ₆ O ₂₆	1,3 x10 ⁻²	1,2 x10 ⁻³	0,69/0,33	0,63/0,48	[31]
Sm _{9,33} Si ₆ O ₂₆	1,2 x10 ⁻²	2,6 x10 ⁻³	0,77/0,45	0,70/0,49	[31]

Tableau I-4 : Quelques valeurs de conductivité et d'énergie d'activation obtenues sur des monocristaux d'apatite

2.2.3 Influence des substitutions cationiques

Afin de moduler les propriétés électriques de ces matériaux, de nombreuses substitutions ont été réalisées. La liste des substitutions présentées dans ce paragraphe est non exhaustive. Seules les substitutions par des cations ne pouvant adopter qu'une seule valence est abordée. En effet, les substitutions par des cations à valence mixte tels que le titane [34, 35], le cérium [34], le fer [36, 37] peuvent induire une conduction électronique, à éviter dans le cas d'une application en tant qu'électrolyte SOFC.

2.2.3.1 Substitutions sur le site du lanthane

- Substitution par un cation divalent (alcalino-terreux)

La substitution par un cation alcalino-terreux a été étudiée par de nombreux auteurs [38- 39-40-41-42]. Le *Tableau I-5* regroupe quelques valeurs de conductivité relevées dans la littérature.

	Composition	Conductivité (S.cm ⁻¹) à 500°C	Ea (eV)	Rayon ionique (Å) CN7/CN9	Référence
Ca ²⁺	La ₉ Ca ₁ Si ₆ O _{26,5}	1,6 x10 ⁻³	0,56	1,07/1,18	[38]
		6,3 x 10 ⁻³	0,89		[39]
	La ₈ Ca ₂ Si ₆ O ₂₆	1,1 x 10 ⁻⁹	1,62		[38]
	La _{8,67} CaSi ₆ O ₂₆	5,8 x 10 ⁻⁵	0,86		[38]
Sr ²⁺	La ₉ Sr ₁ Si ₆ O _{26,5}	1,2 x10 ⁻³	0,56	1,21/1,28	[38]
		8,7 x 10 ⁻³	0,79		[39]
	La ₈ Sr ₂ Si ₆ O ₂₆	4,6 x 10 ⁻⁹	1,14		[38]
	La _{8,67} SrSi ₆ O ₂₆	8,3 x 10 ⁻⁵	0,87		[38]
Ba ²⁺	La ₉ Ba ₁ Si ₆ O _{26,5}	6,6 x10 ⁻³	0,58	1,39/1,47	[38]
		1,2 x 10 ⁻²	0,74		[39]
	La ₈ Ba ₂ Si ₆ O ₂₆	3,3 x 10 ⁻⁹	1,21		[38]
	La _{8,67} BaSi ₆ O ₂₆	2,5 x 10 ⁻⁴	0,67		[38]

Tableau I-5 : Quelques valeurs de conductivité et d'énergie d'activation obtenues sur des échantillons polycristallins d'apatite substituée avec un alcalino-terreux

Les différentes études, menées essentiellement sur des apatites stœchiométriques en oxygène, ont montré que la substitution partielle par un alcalino-terreux permet d'améliorer les propriétés de conduction. Les valeurs de conductivité les plus élevées sont obtenues avec le cation le plus volumineux, le baryum. Cependant, la formulation optimale varie selon les équipes de recherche de La_{9,75}Sr_{0,25}Si₆O_{26,875} pour Arikawa et al. [42] ($\sigma = 3,7 \times 10^{-2}$ S.cm⁻¹ à

800°C, $E_a = 0,5 \text{ eV}$) à $\text{La}_9\text{Ba}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ pour Slater et al. [38] ($\sigma = 1,3 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$, $E_a = 0,6 \text{ eV}$) et A. Vincent [15].

Des affinements structuraux ont été réalisés sur ce type d'oxyapatite afin de déterminer la répartition cationique dans la structure [27, 39, 43, 44]. Ils montrent que l'alcalino-terreux se place préférentiellement en site 4f qui est plus volumineux que le site 6h et dont l'environnement est constitué par six tétraèdres contre quatre pour le site 6h, ce qui implique des forces électrostatiques différentes.

La substitution par du magnésium ($\text{RI} = 0,90\text{\AA}$ en CN7) sur le site du lanthane est également possible. Kendrick et al. [22] rapportent une conductivité de $2,1 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ à 500°C pour la composition $\text{La}_9\text{Mg}_{0,5}\text{Si}_6\text{O}_{26}$. Ce type de substitution ne semble donc pas favorable à la conduction ionique. Cependant, il est à noter que le magnésium peut également substituer partiellement le silicium. Une conductivité ionique, relativement élevée, de l'ordre de $3 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ est observée à 500°C pour $\text{La}_{9,67}\text{Si}_{5,5}\text{Mg}_{0,5}\text{O}_{26}$.

- Substitution par un cation monovalent (Na^+ , Li^+)

Le premier à avoir montré la faisabilité de telles apatites est J. Felsche en 1972 [27] avec des compositions de type $\text{LiRE}_9[\text{SiO}_4]_6\text{O}_2$ et $\text{NaRE}_9[\text{SiO}_4]_6\text{O}_2$ (avec RE = rare earth). L'auteur indique que pour une température de frittage supérieure à 1150°C, la volatilisation des alcalins devient significative.

Sato et al. [45] ont observé sur des matériaux de type « LiRESiO_4 » la présence d'une phase amorphe aux joints de grains à base de silicium et de lithium. Cette phase contribuerait à augmenter la conductivité ionique du matériau. De même que dans le cas des substitutions par des ions divalents, le cation monovalent se place préférentiellement en site 4f. Des études structurales sur des apatites au germanium substituées au sodium ont mené à une répartition cationique similaire [46, 47].

2.2.3.2 Substitutions sur le site du silicium

- Cation de valence inférieure à celle du silicium : Ga^{3+} , Al^{3+} , B^{3+} , Mg^{2+}

Les premiers travaux réalisés sur des apatites substituées à l'aluminium ont été présentés par Abram et al. en 2001 [48]. Il s'agissait de l'étude de compositions stœchiométriques en oxygène de type $\text{La}_{9,33+x/3}\text{Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_{26}$ avec $0 < x < 2$. Dans ces systèmes, l'introduction d'un cation de valence inférieure à celle du silicium est compensée par l'augmentation du taux de lanthane et ainsi la diminution du taux de lacunes cationiques. Les résultats montrent que la conductivité augmente jusqu'à une valeur optimale de $\sigma = 2,6 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à 700°C pour $x=1,5$. La même évolution a été observée par Takeda et al. [49] avec une valeur maximale de conductivité de $5,77 \times 10^{-2}$ à 700°C pour $\text{La}_{9,83}\text{Si}_{4,5}\text{Al}_{1,5}\text{O}_{26}$. De plus, la première étude structurale détaillée sur ce type d'apatite, réalisée par Kahlenberg et al. en

2004 [50] a permis de montrer une légère augmentation du paramètre de maille avec l'incorporation d'aluminium (DRX sur un monocristal de $\text{La}_{9,71}(\text{Si}_{0,87}\text{Al}_{0,19}\text{O}_4)_6\text{O}_2$). Des apatites surstœchiométriques en oxygène de type $\text{La}_{10-x}\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{27-3x/2-y/2}$ ont également pu être synthétisées par Shaula et al [51], Mineshige et al. [52] et Chefi et al [53].

Des évolutions similaires de conductivité en fonction de taux de substitution x ont été obtenues pour des apatites substituées avec du gallium [54] ou du bore [55]. Par exemple, Sansom rapporte une valeur de conductivité de $1,3 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ à 500°C pour $\text{La}_{9,83}\text{Si}_{4,5}\text{Ga}_{1,5}\text{O}_{26}$ et de $4,9 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ à 500°C pour $\text{La}_{9,83}\text{Si}_{4,5}\text{B}_{1,5}\text{O}_{26}$.

Des valeurs de conductivité intéressantes sont obtenues pour les échantillons contenant Mg, associées à des énergies d'activation de l'ordre de 0,4 à 0,7 eV, pour de faibles taux de substitutions [56-57-58]. Par exemple, Yoshioka et al. rapportent une conductivité de $3 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à 800°C pour $\text{La}_{9,6}\text{Si}_{5,7}\text{Mg}_{0,3}\text{O}_{26,1}$ [58].

Le *Tableau I-6* permet la comparaison des valeurs de conductivité obtenues pour les différents substituants. La substitution sur le site du silicium par un ion de valence inférieure permet globalement une augmentation de la conductivité et ce sont l'aluminium et le magnésium qui permettent d'obtenir les meilleures valeurs.

	Composition	Conductivité (S.cm^{-1}) à 500°C	Ea (eV)	Rayon ionique (Å) CN4	Référence
Si^{4+}	$\text{La}_{9,67}\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$	$1,3 \times 10^{-3}$	0,62	0,26	[55]
B^{3+}	$\text{La}_{10}\text{Si}_5\text{BO}_{26,5}$	$1,1 \times 10^{-3}$	0,68	0,11	[40]
Al^{3+}	$\text{La}_{10}\text{Si}_5\text{AlO}_{26,5}$	3×10^{-3}	0,56	0,39	[51]
	$\text{La}_{9,553}\text{Si}_{5,7}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{26}$	$7,4 \times 10^{-3}$ (grains)	0,50		[59]
Ga^{3+}	$\text{La}_{10}\text{Si}_5\text{GaO}_{26,5}$	$2,4 \times 10^{-3}$	0,70	0,47	[54]
Mg^{2+}	$\text{La}_{9,67}\text{Si}_{5,5}\text{Mg}_{0,5}\text{O}_{26}$	3×10^{-3}	0,67	0,57	[22]
	$\text{La}_{9,8}\text{Si}_{5,7}\text{Mg}_{0,3}\text{O}_{26,4}$	$1,2 \times 10^{-3}$	0,42		[60]

Tableau I-6 : Quelques valeurs de conductivité et d'énergie d'activation obtenues sur des échantillons d'apatite polycristallins

- Cation de valence supérieure à celle du silicium : P^{5+} , V^{5+}

Des apatites de composition $\text{La}_{9,33-x/3}(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{PO}_4)_x\text{O}_2$ ont été synthétisées par Najib et al. [40]. Dans ce cas, la valence du phosphore (RI=0,17 Å en CN4) implique une augmentation du nombre de lacunes de lanthane. Il a été montré qu'il est difficile de préparer ce type d'échantillons. En effet, pour $x > 0,5$, des phases secondaires se forment. Pour $x = 0,5$, la conductivité à 800°C est de $8 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$. La préparation d'apatites surstœchiométriques en oxygène présente les mêmes types de problèmes. La substitution du silicium par un ion pentavalent tel que le phosphore semble donc impliquer une incapacité à accommoder l'excès d'oxygène.

La même diminution de conductivité a été observée avec V^{5+} (RI = 0,355 Å en CN4) comme substituant, avec par exemple une conductivité de $4,6 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ pour $\text{Ca}_9\text{LaV}_6\text{O}_{25,5}$, $E_a = 0,69\text{eV}$ à 800°C . De plus, le vanadium peut adopter plusieurs valences ce qui compromet son utilisation comme électrolyte pour SOFC.

Aucune analyse structurale n'a été réalisée sur ce type d'apatite.

Ces différentes études mettent en évidence le rôle déterminant des tétraèdres dans le phénomène de conduction : la présence d'un ion pentavalent sur le site du silicium apparaît néfaste à la conductivité.

2.2.3.3 Cas particulier des apatites contenant du germanium

- Les apatites au germanium seul

Les apatites au germanium connaissent un intérêt moindre du fait de la volatilisation à haute température du germanium (au delà de 1250°C) [61-62-63-64], de sa tendance à former des phases vitreuses telles que La_2GeO_5 et du coût élevé de GeO_2 .

Le domaine d'existence de ces phases apatites pour les compositions $\text{La}_{9,33+x}(\text{GeO}_4)_6\text{O}_{2+1,5x}$ est compris entre $0,19 < x < 0,42$ à 1250°C [62]. L'apatite cristallise dans le système hexagonal, groupe d'espace $P6_3/m$ pour $0,19 < x < 0,27$ et dans le système triclinique, groupe d'espace $P-1$ pour $0,33 < x < 0,42$. La formation de la phase triclinique résulterait de la distorsion des tétraèdres GeO_4 pour accommoder l'excès d'oxygène.

D'un point de vue structural, la présence du germanium (RI = 0,39 Å en CN4) induit une forte augmentation des paramètres de maille par rapport aux apatites au silicium avec $a = 9,913(4)\text{Å}$ et $c = 7,282(4)\text{Å}$ pour $\text{La}_{9,33}\text{Ge}_6\text{O}_{26}$ [63]. Les clichés de diffraction électronique réalisés sur cette apatite mettent en évidence de la diffusion attribuée à un désordre des ions O^{2-} selon l'axe c [64].

En ce qui concerne les propriétés de conduction, les études menées sur les apatites au germanium ont montré une conductivité et une énergie d'activation plus élevées que pour les apatites au silicium [42, 65, 66]. Sansom et al. [67] rapportent les valeurs suivantes :

- $\sigma_{800^\circ\text{C}} = 0,2 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ pour $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$, $E_a = 0,74\text{eV}$
- $\sigma_{800^\circ\text{C}} = 1 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ pour $\text{La}_{9,33}\text{Ge}_6\text{O}_{26}$, $E_a = 1,28\text{eV}$

Leon-Reina et al. ont également relevé un changement d'énergie d'activation avec la température [62]. Pour l'expliquer, ils proposent par exemple une augmentation du rôle des joints de grains à basse température.

Les mêmes types de substitutions partielles que pour les apatites au silicium sont possibles [68, 69]. La substitution sur le site du lanthane par un alcalino terreux (substituant situé préférentiellement en site 4f) permettrait de stabiliser l'apatite et ainsi de diminuer la volatilisation du germanium [64, 68].

Les oxyapatites au germanium ont donc potentiellement une conductivité plus élevée que celles au silicium. Cependant, la volatilisation du germanium à haute température est un problème majeur. C'est pourquoi, les systèmes mixtes Si/Ge ont été étudiés dans le but d'obtenir une conductivité élevée tout en réduisant les problèmes de volatilisation.

- Les apatites mixtes silicium-germanium [65, 67]

Peu d'études ont été réalisées sur ces apatites, seuls Sansom et al. ont présenté des travaux sur des apatites de types $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{GeO}_4)_x\text{O}_2$ et $\text{La}_{8,67}\text{BaSi}_{6-x}\text{Ge}_x\text{O}_{26}$, stœchiométriques en oxygène.

En ce qui concerne les propriétés de conduction des apatites de type $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{GeO}_4)_x\text{O}_2$, l'énergie d'activation augmente avec le taux de germanium et une stabilisation est observée dans le domaine $2 < x < 4$ (cf *Figure I-4*). La conductivité la plus élevée est observée pour $x=4$ ($\sigma = 0,06 \text{ S.cm}^{-1}$ à 800°C pour $\text{La}_{9,33}\text{Si}_2\text{Ge}_4\text{O}_{26}$). Selon Sansom et al., la hausse initiale de la conductivité avec le taux de germanium résulterait de l'augmentation du rapport La : (Si/Ge) et par conséquent du taux d'oxygène (δ), dû à la volatilisation de Ge. Il est possible que la diminution de conductivité rencontrée pour $x > 4$ provienne d'un abaissement de symétrie (hexagonale à triclinique). De plus, les analyses par diffraction des rayons X ont montré qu'un frittage à haute température peut conduire à la formation de la phase isolante La_2GeO_5 , ce qui expliquerait la diminution de la conductivité.

Le même type d'évolution de la conductivité en fonction du taux de germanium est observé pour les apatites également substituées au baryum.

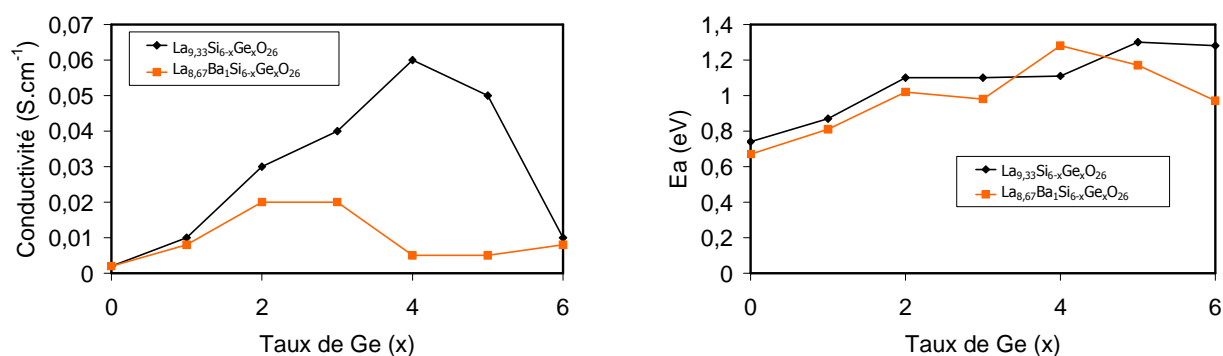


Figure I-4 : Valeurs de conductivité obtenues à 800°C pour les apatites de compositions $\text{La}_{9,33}\text{Si}_{6-x}\text{Ge}_x\text{O}_{26}$ et $\text{La}_{8,67}\text{Ba}_1\text{Si}_{6-x}\text{Ge}_x\text{O}_{26}$ [67]

De même que pour les apatites contenant uniquement du germanium, la substitution sur le site du lanthane faciliterait la stabilisation du réseau hexagonal de l'apatite. En effet, la perte de masse pour les pastilles et la poudre de $\text{La}_{9,33}\text{Si}_2\text{Ge}_4\text{O}_{26}$ sont respectivement de 2 et 5%, alors qu'elle est inférieure à 1% pour des apatites de type $\text{La}_{8,67}\text{BaSi}_2\text{Ge}_4\text{O}_{26}$.

2.2.4 Influence de la stœchiométrie sur les propriétés de conduction

Dans les conducteurs ioniques, la présence de défauts tels que les lacunes et les interstitiels est généralement le point clé des propriétés de conduction.

Il est donc intéressant de connaître l'influence de ces défauts sur les propriétés de conduction des oxyapatites. Un comparatif des propriétés de conduction d'apatite avec différentes stœchiométries en cations et en oxygène est présenté dans le *Tableau I-7*.

	Conductivité (S.cm ⁻¹) à 500°C	Ea (eV)	Ref
La _{9,33} Si ₆ O ₂₆	1,1 x10 ⁻⁴	0,74	[38]
La _{9,67} Si ₆ O _{26,5}	1,3 x10 ⁻³	0,62	[38]
La ₈ Sr ₂ Si ₆ O ₂₆	5,6 x10 ⁻⁷ (800°C)	1,14	[38]
La ₈ Ba ₂ Si ₆ O ₂₆	5,4 x10 ⁻⁷ (800°C)	1,21	[38]
La ₉ Ca ₁ Si ₆ O _{26,5}	1,6 x10 ⁻³	0,71	[38]
La ₉ Sr ₁ Si ₆ O _{26,5}	1,2 x10 ⁻³	0,58	[38]
La ₉ Ba ₁ Si ₆ O _{26,5}	6,6 x10 ⁻³	0,56	[38]
La _{9,33} Si ₆ O ₂₆	1,6 x10 ⁻⁵	0,78	[70]
La _{9,08} Ca _{0,25} Si ₆ O _{25,87}	6,3 x10 ⁻⁵	0,73	[70]
La _{8,33} Ca ₁ Si ₆ O _{25,5}	3,6 x10 ⁻⁶	0,85	[70]

Tableau I-7 : Quelques valeurs de conductivité et d'énergie d'activation obtenues pour des apatites de différentes stœchiométries

2.2.4.1 Sous stœchiométrie cationique

Les apatites de type La_{9,33}Si₆O₂₆, qui sont stœchiométriques en oxygène mais qui contiennent 6,7% de lacunes cationiques sur le site du lanthane, ont une conductivité de l'ordre de 1,2 x10⁻⁴ S.cm⁻¹ à 700°C et une énergie d'activation de 0,73 eV [23]. Cette conductivité est supérieure à celle des apatites stœchiométriques à la fois en cation et en oxygène de type La₈A₂Si₆O₂₆ (A = Ca, Sr, Ba) avec par exemple une conductivité de 2,9 x10⁻⁷ S.cm⁻¹ à 700°C et une énergie d'activation très élevée de 1,34 eV pour La₈Sr₂Si₆O₂₆. Ces lacunes cationiques sont situées majoritairement en site 4f et impliquent un déséquilibre local de charge. Le cation en site 6h pourrait légèrement se déplacer vers le site vacant dans le but de conserver l'électroneutralité. Les interactions coulombiennes seraient ainsi affaiblies et le déplacement des ions oxyde plus facile [33].

2.2.4.2 Surstœchiométrie en oxygène

Par ailleurs, la conductivité ionique peut être encore améliorée par l'existence d'une surstœchiométrie en oxygène. Par exemple, la conductivité de La₉Ba₁Si₆O_{26,5} à 500°C est de l'ordre de 6,6 x10⁻³ S.cm⁻¹ (Ea=0,58eV) contre 5,4 x10⁻⁷ S.cm⁻¹ à 800°C (Ea=1,21eV) pour

$\text{La}_8\text{Ba}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$ [38]. Le fait que la conductivité augmente avec le taux d'oxygène confirme le rôle prépondérant des oxygènes interstitiels dans le mécanisme de conduction.

Cependant, certains auteurs ont avancé que le taux d'oxygène supplémentaire par maille est limité, par exemple à 26,4 pour Leon-Reina et al. [71]. En effet, les études de Nakayama et al. [26] sur des compositions de type $\text{Ln}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ ont montré la présence de l'impureté Ln_2SiO_5 pour cette stœchiométrie.

2.2.4.3 Sous stœchiométrie en oxygène

Seuls quelques auteurs ont travaillé sur ce type d'apatite [32, 72, 73]. Panteix et al. ont montré qu'un faible taux de lacunes d'oxygène (environ 0,25 lacunes d'oxygène par maille) induit une augmentation sensible de la conductivité et une diminution de l'énergie d'activation par rapport aux apatites stœchiométriques en oxygène. Pour des taux supérieurs en lacunes, la conductivité diminue.

Cependant, la conductivité de ce type d'apatite reste inférieure d'un ordre de grandeur environ aux conductivités rencontrées pour les apatites surstœchiométriques en oxygène.

2.2.5 Conclusion

Les propriétés de conduction des apatites sont influencées par de nombreux paramètres. Plusieurs points sont à retenir. Les meilleures propriétés de conduction sont obtenues avec le lanthane. D'autre part, du fait de l'anisotropie de la structure cristalline, la conductivité est plus importante selon l'axe c que dans la direction transverse.

De plus, les substitutions possibles dans les apatites sont nombreuses et jouent un rôle primordial dans les propriétés de conduction. Même si les valeurs de conductivité diffèrent selon les auteurs, il semble qu'une substitution partielle sur le site du silicium (Al, Mg,...) permette d'obtenir des valeurs de conductivité plus élevées que sur le site du lanthane (Sr, Mg,...). Ces résultats mettent en relief le rôle important des tétraèdres dans le mécanisme de conduction des ions oxyde.

Outre les différentes substitutions, la stœchiométrie est également un paramètre essentiel. C'est avec une surstœchiométrie en oxygène que les propriétés de conduction sont les plus élevées. Cela confirme le rôle prépondérant des ions oxyde en position interstitielle dans le mécanisme de conduction ionique.

2.3 Influence de la pression partielle en oxygène

Un électrolyte solide pour pile SOFC doit être stable dans une large gamme de pressions partielles en oxygène. En effet, au sein de la pile, l'électrolyte est placé entre une atmosphère oxydante, côté cathode, et une atmosphère réductrice, côté anode. Arikawa et al. [42] ainsi que Nakao et al. [74] ont démontré que la conductivité des diverses oxyapatites qu'ils ont étudiées est indépendante de la pression partielle en oxygène entre 1 et 10^{-21} atm. Ces résultats valident l'utilisation des apatites dans les conditions d'atmosphère imposées pour les SOFC.

Cependant Shaula et al. [51] relèvent, sous atmosphère réductrice et à faible température (inférieure à 1100°C), une volatilisation de SiO_2 à la surface du matériau d'apatite de type $\text{La}_{10-x}(\text{Si},\text{Al})_6\text{O}_{26+\delta}$. Celle-ci induirait une diminution de la conductivité avec le temps et pourrait limiter l'utilisation des apatites. Toutefois, les travaux de A. Vincent [15] sur le vieillissement d'une apatite substituée $\text{La}_9\text{Ba}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$, sous air et sous argon hydrogéné à 900°C pendant un mois, n'ont pas montré d'évolution des performances électrochimiques. Les tests de vieillissement menés par A. Brisse [75] sur une apatite de type $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ sous air à 900°C pendant un mois corroborent ces résultats. En revanche, sous argon humide (2%), une diminution des propriétés d'un facteur deux est observée lors de la première semaine de test. Il semble que l'eau réagisse avec l'oxyde de lanthane, présent en impureté, modifiant ainsi la microstructure en surface.

2.4 Influence de la pureté et de la microstructure

La synthèse des oxyapatites est généralement difficile. En effet, les composés, recensés dans la littérature, et plus particulièrement ceux surstoéchiométriques en oxygène, présentent généralement des phases secondaires de type $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, La_2SiO_5 ou La_2O_3 très facilement explicable compte tenu du domaine exigü de formation de l'apatite dans le diagramme de phase La_2O_3 - SiO_2 (*Figure I-5*) [15, 75, 76].

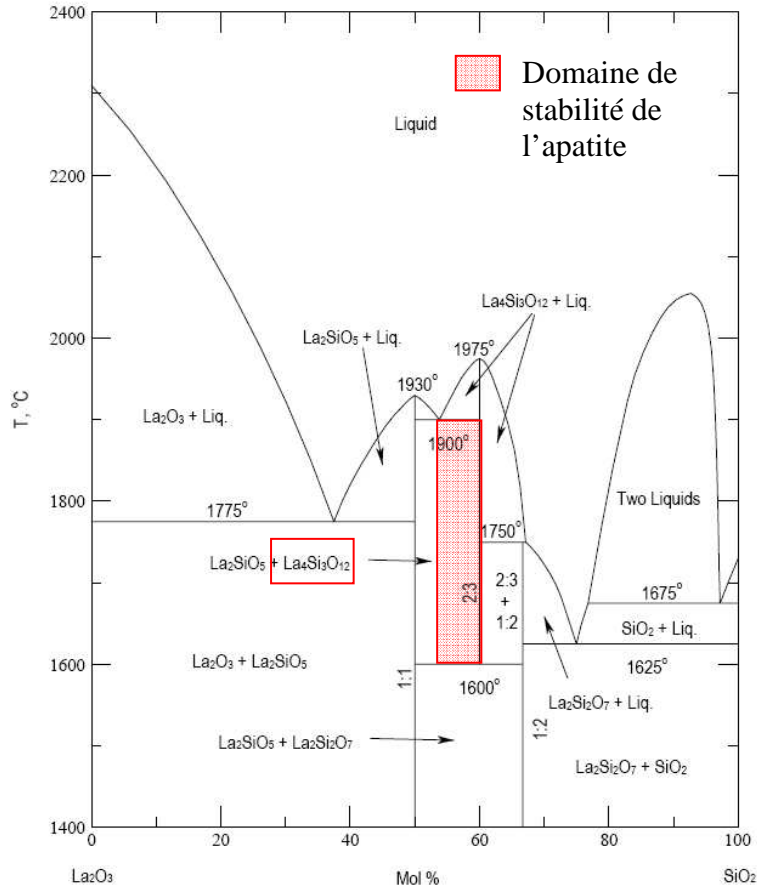


Figure I-5 : Diagramme de phase $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [77 TOP64]

Ces phases, dont la quantité varie selon le mode de synthèse [78], sont isolantes et peuvent être à l'origine des valeurs de conductivité hétérogènes observées dans la littérature. Par exemple, C. Bonhomme a montré dans sa thèse [79] que la conductivité de l'apatite $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ frittée à 1400°C pendant 2h est de l'ordre de $2,5 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ à 700°C (Figure I-6). La présence des phases secondaires La_2SiO_5 et $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, mise en évidence par microscopie électronique en transmission (Figure I-7), constituent alors un frein à la conduction. Une augmentation de la température de frittage de l'électrolyte à 1500°C permet de faire croître les grains et de résorber les deux phases secondaires. Ainsi, la conductivité à 700°C d'une apatite frittée à 1500°C est de $1,2 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$.

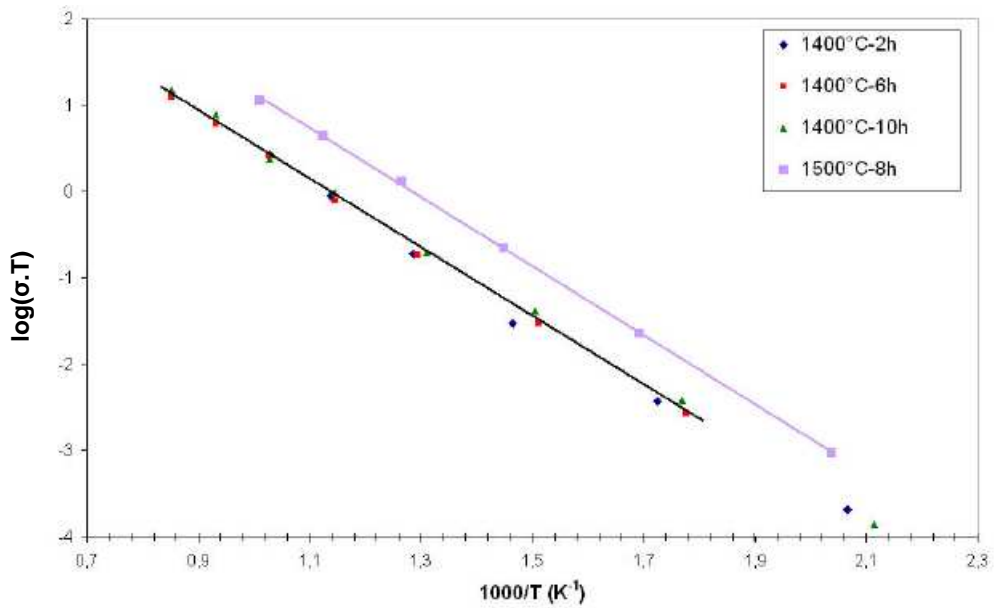


Figure I-6 : Diagramme d'Arrhenius des conductivité sur des apatites $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$ frittés à 1400°C pendant 2, 6 et 10h et à 1500°C pendant 8h [79]

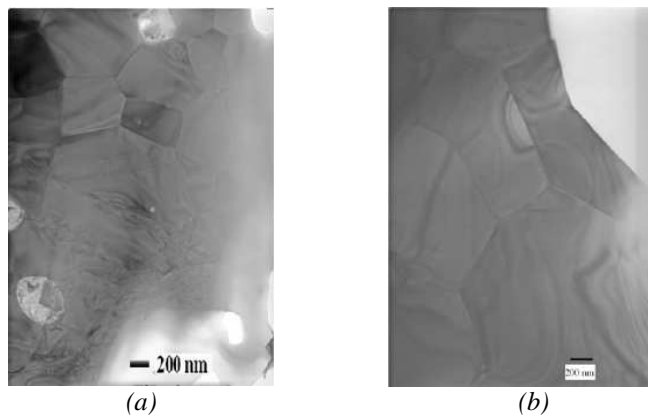


Figure I-7 : Images de microscopie électronique à transmission sur des matériaux d'apatites frittés à 1400°C pendant 2h (a) et 1500°C pendant 8h (b) [79]. Des impuretés aux joints de grains sont visibles pour les matériaux frittés à 1400°C .

La mise en forme et le frittage sont également des paramètres importants puisqu'ils conditionnent, entre autre, la densité des pastilles, facteur essentiel dans la conductivité des apatites, et leur microstructure [80].

2.5 Mécanisme de conduction

Le mécanisme de conduction des apatites reste mal connu. Il est généralement admis qu'il s'agit d'un mécanisme de conduction par ions interstitiels. En revanche, l'existence et la localisation d'un site cristallographique pour ces ions oxyde interstitiels ainsi que le chemin de conduction font l'objet de nombreuses discussions.

En 2001, Sansom et al. [23] proposent pour la première fois une réponse au mécanisme de conduction pour l'apatite $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$. L'étude structurale, réalisée par diffraction des

neutrons, dans le groupe d'espace P-3, montre que 14% des oxygènes du canal situé en position idéale (0, 0, 0,25) sont déplacés dans un nouveau site (0, 0, ≈0,38), créant ainsi des défauts de Frenkel et du désordre dans les canaux. La présence de lacunes cationiques sur le site du lanthane induirait des distorsions locales permettant le déplacement de certains oxygènes du canal de conduction dans le nouveau site interstitiel.

Afin de compléter cette étude, en 2003, Tolchard et al. [81] rapportent les résultats d'une étude par simulation atomistique des défauts intrinsèques et du mécanisme de conduction des apatites $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ et $\text{La}_8\text{Sr}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$. Dans le cas du composé $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$, les calculs montrent que l'existence d'un oxygène interstitiel en périphérie du canal (aux positions (0,01, 0,23, 0,87) et (0,01, 0,23, 0,62), équivalentes en $P6_3/m$) est énergétiquement favorable (*Figure I-8*). Cet oxygène interstitiel est très proche des tétraèdres SiO_4 ce qui implique d'importantes distorsions de ces tétraèdres avec un déplacement de $0,2\text{\AA}$ pour Si et de $0,6-1\text{\AA}$ pour les oxygènes. Selon les calculs réalisés en minimisant l'énergie potentielle du réseau, la diffusion des ions oxyde s'effectuerait selon un modèle sinusoïdal, non linéaire, facilité par la relaxation et la rotation des tétraèdres SiO_4 et n'impliquerait pas l'oxygène du canal dans le processus de diffusion (*Figure I-9*). Dans cette étude, l'existence de lacunes sur les sites La(1) et O(4) (dans une description en $P6_3/m$) est confirmée. Il est supposé, qu'en l'absence totale de lacunes cationiques sur le site du lanthane (apatite $\text{La}_8\text{Sr}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$), la conduction se fait par migration de lacunes le long de l'axe c via un chemin linéaire, processus demandant beaucoup plus d'énergie qu'un mécanisme par ion interstitiel (*Figure I-10*).

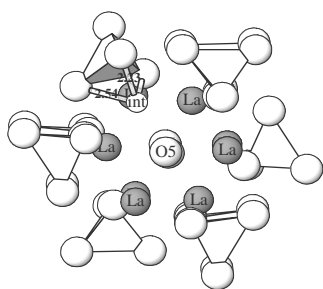


Figure I- 8: Position du site interstitiel supposé [81]

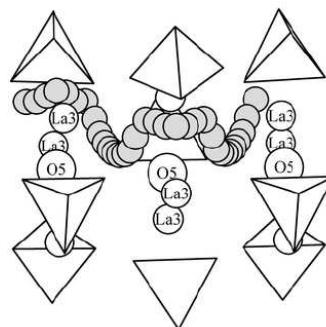


Figure I-9 : Chemin de diffusion des ions oxyde selon un chemin sinusoïdal pour $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ [81]

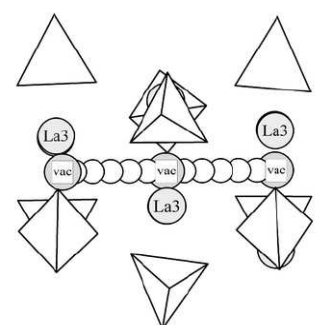


Figure I-10 : Chemin de diffusion des ions oxyde selon un chemin linéaire pour $\text{La}_8\text{Sr}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$ [81]

Leon Reina et al. [62, 71, 82-86] ont étudié des apatites de différentes compositions par diffraction des rayons X et diffraction des neutrons sur poudre à plusieurs températures. Les auteurs confirment expérimentalement l'existence d'un nouveau site interstitiel pour l'ion

oxyde (*Tableau I-8*). Les données structurales ont été analysées en utilisant le groupe d'espace $P6_3/m$. Dans ces différentes publications, Leon Reina et al. proposent deux positions différentes pour l'oxygène interstitiel selon la mise en évidence ou non de lacunes sur le site O(4) (0,0,1/4) (*Figure I-11*). En présence de lacunes sur O(4), le site interstitiel est très proche de la position moyenne d'un des oxygènes des tétraèdres O(3), par exemple 0,78(4)Å pour le composé $La_{9,33}Si_6O_{26}$ à 15K [82]. Pour ce composé à 15K, le calcul d'une carte de Fourier différence a permis de confirmer l'existence de ce site interstitiel en mettant en évidence un pic de densité localisé en (0,01, 0,27, 0,60) avec une intensité de 0,038 fm.Å⁻³. La relaxation locale du réseau structural permettrait l'incorporation de cet oxygène en accord avec les modélisations de Tolchard et al. [81]. Le paramètre d'agitation thermique associé à O(3), U_{11} , est très large et traduirait cette relaxation locale des SiO_4 . Au contraire, en l'absence de lacune d'oxygène au centre du canal (en gras dans le *Tableau I-8*), le site interstitiel détecté est proche de la position moyenne de O(4), par exemple 1,35(5)Å pour le composé $La_{8,65}Sr_{1,35}Si_6O_{26,32}$ à 4K [82]. Ici, le paramètre d'agitation thermique U_{33} du O(4) est très élevé et traduirait le désordre à proximité de cet oxygène interstitiel. Enfin, en ce qui concerne les composés à la fois stœchiométriques en oxygène et en cation, aucun nouveau site interstitiel n'a été mis en évidence (en italique dans le *Tableau I-8*).

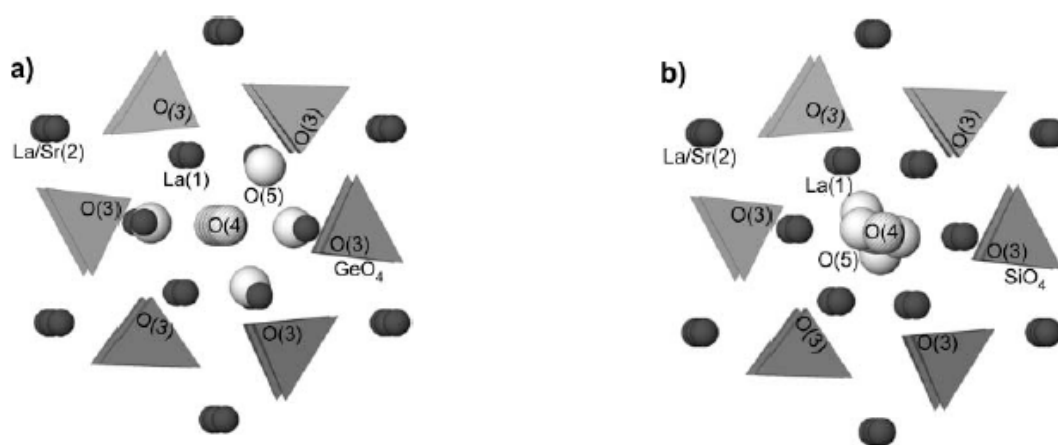


Figure I-11 : Exemple des deux positions différentes de sites interstitiels proposées par Leon Reina :
 (a) Structure de $La_{8,65}Sr_{1,35}(GeO_4)_6O_{2,32}$, (b) Structure de $La_{8,65}Sr_{1,35}(SiO_4)_6O_{2,32}$ [82]

	Position du site interstitiel	T (K)	Occupation	Ref
La _{9,33} Si ₆ O _{26,5}	[0,017(5) ; 0,269(4) ; 0,605(4)]	15	0,021(1)	[82]
	[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)	[83]
	[0,01(2) ; 0,24(2) ; 0,62(2)]	1173	0,010(2)	
La _{9,55} Si ₆ O _{26,32}	[-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)	[71]
	[0,236(9) ; 0,576(9) ; 0,023(4)]	1173	0,023(4)	
La _{9,60} Si ₆ O _{26,4}	[0,016(2) ; 0,228(2) ; 0,606(1)]	300	0,077(2)	[71]
La ₈ Sr ₂ Si ₆ O ₂₆	/	300	/	
	/	750	/	[83]
La _{8,65} Sr _{1,35} Si ₆ O _{26,32}	[0,018(10) ; 0,050(6) ; 0,573(7)]	4K	0,021(2)	[82]
	[0,014(5) ; 0,071(3) ; 0,555(4)]	300K	0,023(1)	[84]
La _{9,33} Si ₃ Ge ₃ O ₂₆	[0,005(6) ; 0,242(6) ; 0,610(5)]	300K	0,040(2)	
	[0,007(9) ; 0,241(9) ; 0,613(8)]	675K	0,029(2)	[83]
La _{9,60} Ge ₆ O _{26,4}	<i>Non testé</i>	300		
		773	/	[62]
		1173		
La _{9,75} Ge ₆ O _{26,62}	[0,015(2) ; 0,229(2) ; 0,618(2)]	1073K	0,067(1)	[85]
La _{8,65} Sr _{1,35} Ge ₆ O _{26,32}	[0,020(2) ; 0,254(2) ; 0,604(2)]	15K	0,049(3)	[82]
	[0,009(2) ; 0,213(2) ; 0,598(1)]	300K	0,045(1)	[84]
La ₈ Sr ₂ Ge ₆ O ₂₆	/	300	/	
	/	700	/	[83]
La _{9,5} Si _{5,5} Al _{0,5} O ₂₆	[-0,009(19) ; 0,221(17) ; 0,570 (13)]	300	0,012(1)	
	[0,01(5) ; 0,23(4) ; 0,54(3)]	773	0,010(3)	[84]
	[0,01(7) ; 0,23(6) ; 0,58(5)]	1173	0,006(3)	
La ₉ Sr ₁ Si _{5,5} Al _{0,5} O _{26,25}	[0,015(18) ; 0,064(8) ; 0,537(9)]	300	0,020(2)	
	[0,051(12) ; 0,083(10) ; 0,556(12)]	1073	0,023(4)	[84]
La _{9,5} Ge _{5,5} Al _{0,5} O ₂₆	[0,01(1) ; 0,21(2) ; 0,62(1)]	300	0,024(2)	
	[0,02(2) ; 0,20(2) ; 0,62(2)]	773	0,019(3)	[86]
	[0,02(6) ; 0,17(4) ; 0,58(4)]	1173	0,008(3)	

Il existe 2 types de site interstitiel qui sont présentés différemment : normal = site proche de O(3), en gras = site proche de O(4). Pour la description de ceux-ci se reporter au paragraphe précédent. Pour les composés présentés en italique, aucun site interstitiel n'a été mis en évidence

Tableau I-8 : Sites interstitiels dans les apatites proposés par Leon Reina après analyse de données de diffraction des neutrons

D'autres études ont mis en évidence, par diffraction des neutrons ou par diffraction des rayons X au synchrotron, l'existence d'un site interstitiel pour l'ion oxyde. Il serait localisé en [0,222(6) ; 0,347(7) ; 0,499(6)] pour La_{9,5}Si_{5,75}Zn_{0,25}O₂₆ [87], [-0,01; -0,003 ; -0,002] pour La_{9,7}Si_{5,8}Mg_{0,2}O_{26,35} [88], [0,0511(33) ; 0,2443(45) ; 0,5897(50)] pour La₁₀Si₅CoO_{26,5} [21]. D'autre part, Kendrick et al. [22] ont aussi examiné des apatites substituées au magnésium par diffraction des neutrons en utilisant le groupe d'espace P6₃ et par simulation atomistique. Une faible proportion de densité nucléaire non modélisée a été détectée dans une position similaire à celle proposée par simulation mais les essais d'affinement incluant ce site n'ont pas été

concluants ce qui peut résulter d'une faible occupation de ce site. Les mêmes résultats et explications ont été obtenus pour des apatites substituées au gallium [54].

Concernant plus précisément le rôle des tétraèdres dans le mécanisme de conduction, Pramana et al. [89] ont étudié l'apatite $\text{La}_{10}(\text{GeO}_4)_6\text{O}_3$ par diffraction des neutrons sur poudre, en utilisant le groupe d'espace P-1. Ils avancent la présence d'un site interstitiel, avec une occupation de 0,5, localisé aux coordonnées $\pm [0,028(4) ; 0,477(4) ; 0,511(5)]$. Celui-ci induirait la transformation de tétraèdres GeO_4 en bipyramide trigonale GeO_5 , créant ainsi un chemin pour le transport de l'oxygène dans et entre les canaux. Ceci est en accord avec l'existence de Fe^{3+} en coordinence cinq dans $\text{La}_{10}\text{Si}_5\text{Fe}_1\text{O}_{26,5}$ détectée par étude Mossbauer par Shaula et al. [90]. De plus, Kendrick et al. [91] proposent une explication à la conduction entre les canaux pour $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ à partir de l'étude des distorsions locales autour de l'ion oxyde interstitiel par modélisation. Un chemin de conduction possible entre deux canaux est supposé se faire suivant un chemin semblable aux substitutions nucléophiles de type $\text{S}_{\text{N}}2$ impliquant la rotation des tétraèdres SiO_4 (Figure I-12). En effet, la présence d'un ion oxyde à la périphérie du canal induirait la formation d'unités Si_2O_9 et permettrait la conduction entre les canaux par rotation des tétraèdres.

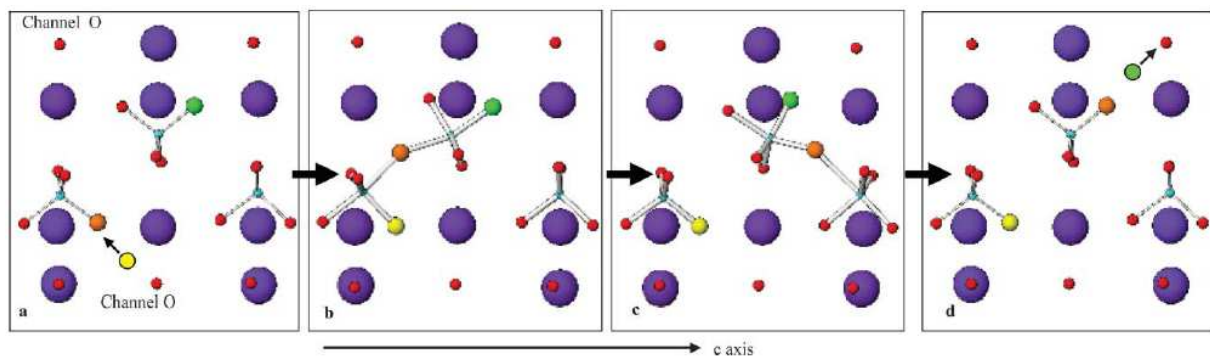


Figure I-12: Proposition de mécanisme de conduction [91]

Plus récemment, Ali et al. [92] ont étudié la structure cristalline de $\text{La}_{9,69}(\text{Si}_{5,70}\text{Mg}_{0,30})\text{O}_{26,24}$ à 25 et 1558°C en combinant l'analyse Rietveld et la méthode du maximum entropie (MEM) basées sur l'affinement du profil des données de diffraction des neutrons sur poudre. Un oxygène interstitiel, situé à la même position que celle estimée par simulation atomique, a été introduit dans les affinements. Ils convergent vers $(-0,004(9), 0,24(1), 0,60(1))$ à 25°C et $(0,03, 0,20(1), 0,70(2))$ à 1558°C. Des cartes de densité nucléaire ont ensuite été déduites. Elles ont permis de conclure que la diffusion des ions oxyde peut s'effectuer selon deux chemins de migration : un chemin linéaire via un mécanisme lacunaire

sur O(4) et un chemin perpendiculaire à [0 0 1] qui implique le site O(3) des tétraèdres SiO_4 selon la séquence O(3)-O(5)-O(4)-O(5)-O(3) via un mécanisme interstitiel.

Enfin, en 2009, Béchade et al. ont étudié le mécanisme de conduction de apatites de type $\text{La}_{9,33+2x/3}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+x}$ par la méthode de la valence et calculs atomistiques [93]. Ils proposent l'existence d'un site interstitiel en (0,106, 0,0177, 0,588), formant ainsi un défaut complexe ($2\text{O}_i''$, $1\text{V}_\text{O}^{\circ\circ}$). Le mécanisme de conduction se ferait le long de l'axe c suivant un chemin incurvé, par déplacement coopératif de l'ion interstitiel et de l'ion oxyde O(4) (mécanisme de type push-pull).

Sansom et al. ont étudié différentes apatites par RMN du ^{29}Si [94]. Ils ont montré que pour les apatites stœchiométriques en cations et en oxygène ayant une faible conductivité (de type $\text{La}_8\text{Sr}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$) une seule résonance de RMN est observée (*Figure I-13*). Le sous réseau SiO_4^{4-} est donc uniforme. Par contre, les apatites ayant une conductivité plus élevée ($\text{La}_9\text{Ba}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$, $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$) ont plus d'un environnement autour du silicium. Sansom et al. attribuent des environnements aux distorsions locales dues à la présence d'oxygènes interstitiels et de lacunes cationiques. Par exemple, pour les composés $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ et $\text{La}_{9,67}\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$, les résultats prédisent la condensation de deux unités formulaires $[\text{SiO}_4]^{4-}$ en $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ et la création d'un ion oxyde interstitiel additionnel. Néanmoins l'identification d'une entité $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ n'est pas évidente. De plus, la théorie selon laquelle il existe un site interstitiel, plus particulièrement pour $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$, n'est pas partagée par toute la communauté scientifique.

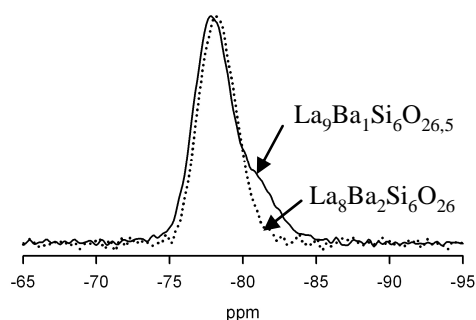


Figure I-13 : Spectre RMN de $\text{La}_8\text{Sr}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$ et de $\text{La}_9\text{Ba}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ [94]

En effet, Okudera et al. en 2005 [95] remettent en cause l'existence de ce site pour le composé $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$. L'affinement structural (groupe d'espace $P6_3/m$) des données de diffraction des rayons X sur monocristal à température ambiante ne met pas en évidence de site interstitiel. Il montre que l'agitation thermique des atomes d'oxygène contenus dans les canaux est importante et très anisotrope et que la présence des lacunes cationiques implique la rotation des tétraèdres autour de l'atome central Si. Ainsi, les auteurs proposent pour cette composition un mécanisme de conduction des ions oxyde via un chemin linéaire dans le canal sans passage par des sites interstitiels.

De plus, Higuchi et al. [33] ont étudié l'apatite $\text{Nd}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ par diffraction des neutrons. L'existence de lacunes cationiques sur le site du lanthane est supposée affaiblir les forces coulombiennes entre l'oxygène du canal et les atomes de lanthane environnants et ainsi augmenter la mobilité des ions oxyde se trouvant sur le site 2a. Aucun site interstitiel pour l'ion oxyde n'est impliqué.

De même, Masubuchi et al. en 2006 [41] ont étudié la structure de $\text{RE}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ et $\text{RE}_8\text{Sr}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$ ($\text{RE}=\text{La}, \text{Nd}$) par diffraction des neutrons sur poudre et par la méthode du maximum d'entropie. Aucun site interstitiel n'a été mis en évidence. Le déplacement thermique des oxygènes localisés dans le canal O_4 est plus important pour $\text{RE}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ que pour $\text{RE}_8\text{Sr}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$. Ces résultats suggèrent qu'en présence de lacunes cationiques sur le site RE, la légère rotation des tétraèdres facilite le déplacement des ions oxyde dans le canal, d'où un paramètre d'agitation, U_{33} , élevé pour l'atome O(4).

De plus, Iwata et al. [96] ont examiné par diffraction des rayons X sur poudre couplée à la méthode du maximum d'entropie les composés $\text{RE}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ ($\text{RE}=\text{La}, \text{Nd}$). L'existence d'un oxygène interstitiel dans la structure est estimée peu probable.

Dans l'apatite au germanium $\text{La}_{9,33}(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2$, Berastegui et al. [64] ne mettent pas en évidence de nouveau site interstitiel par analyse de données de diffraction des neutrons sur poudre.

Les travaux réalisées au CEA du Ripault par A Vincent [20, 15] n'ont pas permis de mettre en évidence l'existence d'un site interstitiel. En effet, les études structurales (groupe d'espace $P6_3$) menées sur des apatites de type $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ et $\text{La}_9\text{A}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) ont montré la présence d'ions oxyde interstitiels dans les composés surstœchiométriques en oxygène mais aucun site cristallographique supplémentaire n'a été mis en évidence dans la structure. Deux hypothèses ont été posées sur la localisation de ces oxygènes supplémentaires. Premièrement, ces atomes se placeraient de manière aléatoire dans la structure et impliqueraient une distorsion locale du réseau cristallin. La seconde hypothèse est l'existence

conjointe d'anions interstitiels le long du canal de conduction et d'autres dans d'autres positions. En effet, si tous les ions oxydes supplémentaires étaient situés dans le canal, ils auraient dû être détectés par diffraction des neutrons. Ces ions ne seraient donc pas uniquement situés dans le canal de conduction de la structure. De plus, la densité nucléaire du site situé dans le canal est très étalée selon c , $U_{33}=0,177 \text{ \AA}^{-2}$ (Figure I-14). Cela peut être attribué soit à un désordre de position soit à un désordre dynamique. Enfin, les agitations thermiques des atomes d'oxygène des tétraèdres situés à proximité du canal sont très anisotropes (Figure I-15). Cela laisse penser à un phénomène de relaxation des tétraèdres.

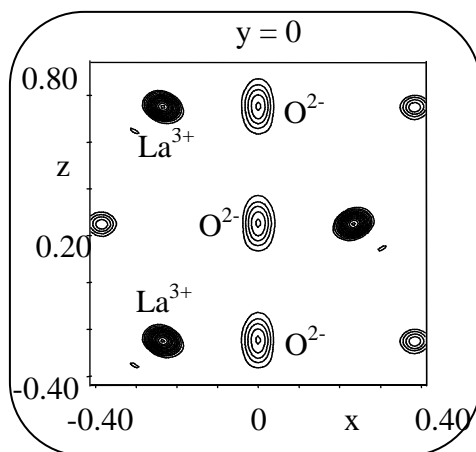


Figure I-14 : Carte de densité atomique (calculée) montrant l'oxygène du canal [15]

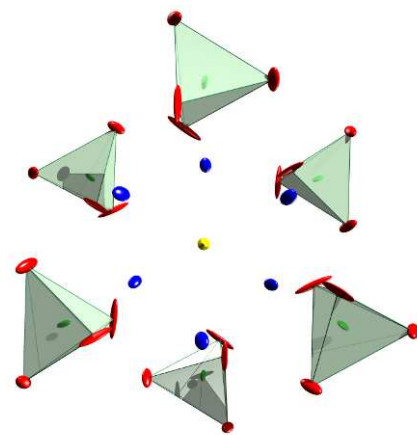


Figure I-15 : Représentation de l'environnement autour du canal [15]

⇒ Conclusion : les chemins de conduction et l'existence même de sites interstitiels sont très controversés. Les auteurs semblent s'accorder pour un chemin linéaire via le site oxygène situé dans le canal ($\text{O}(4)$ en $\text{P6}_3/\text{m}$) pour les apatites sous stœchiométriques en oxygène. En revanche dans le cas des apatites surstœchiométriques en oxygène, les positions des sites interstitiels qui sont proposés sont toujours trop proches des autres atomes du squelette. Un réarrangement local de la structure est systématiquement supposé mais reste peu convaincant.

2.6 Voies de synthèse des oxyapatites

Il est possible, en respectant des règles d'électroneutralité, d'encombrement stérique et de polarisabilité, de synthétiser une très grande variété de composés en jouant sur les substitutions. La synthèse d'oxyapatites pures est généralement difficile du fait du domaine exigü de formation de la phase apatite.

Différentes méthodes de synthèse sont envisagées, les plus utilisées étant d'une part la voie solide-solide et d'autre part la voie sol-gel.

2.6.1 Voie solide-solide

La méthode de synthèse la plus utilisée est la voie solide/solide. La *Figure I-16* décrit les différentes étapes nécessaires à l'obtention de céramiques denses. La réaction de synthèse s'effectue par diffusion des éléments en phase solide.

Les précurseurs les plus utilisés dans ce type de synthèse sont des oxydes, des hydroxydes et des carbonates.

La calcination, qui permet la synthèse de l'apatite s'effectue à des températures allant de 1200°C à 1500°C. Certains auteurs favorisent les calcinations à plus basse température en alternance avec des étapes de broyages [51].

Le frittage est réalisé à hautes températures (>1500°C) afin d'obtenir des phases pures.

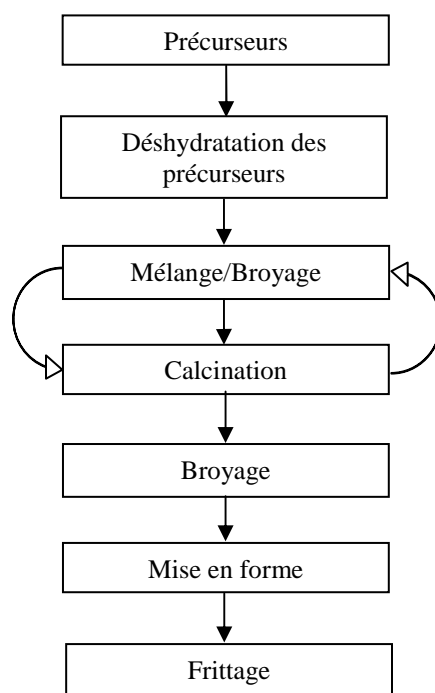


Figure I-16 : Synthèse en voie solide-solide

Du fait de la volatilisation du germanium à haute température, la température d'élaboration des apatites contenant du germanium est plus faible que celle des apatites au silicium, entre 1100°C et 1300°C selon les auteurs et les compositions [65-61]. Cependant cette « faible » température d'élaboration ne permet pas d'obtenir des céramiques de densité suffisante.

Cette méthode d'élaboration est la plus facile à mettre en œuvre et permet l'obtention de relativement gros volumes d'apatite.

2.6.2 Sol-gel

Une autre méthode de synthèse envisagée dans la littérature est la voie sol-gel. Le procédé est basé sur la polymérisation de précurseurs organo-métalliques (*Figure I-17*).

L'avantage majeur de ce procédé est la diminution de la température de cristallisation en comparaison avec la méthode conventionnelle par voie solide-solide [97].

Cette méthode permet l'obtention de poudres réactives de taille submicronique [98], plus homogènes que dans le cas de la synthèse par voie solide-solide. Les températures d'élaboration sont réduites avec par exemple une température de calcination de 1000°C et une température de frittage de 1400°C, permettant l'obtention de céramique avec des densités comprises entre 90 et 95% [99]. Néanmoins pour certains auteurs, une température de frittage supérieure 1500°C semble être encore nécessaire [80]. Cette méthode reste donc difficile à mettre en œuvre.

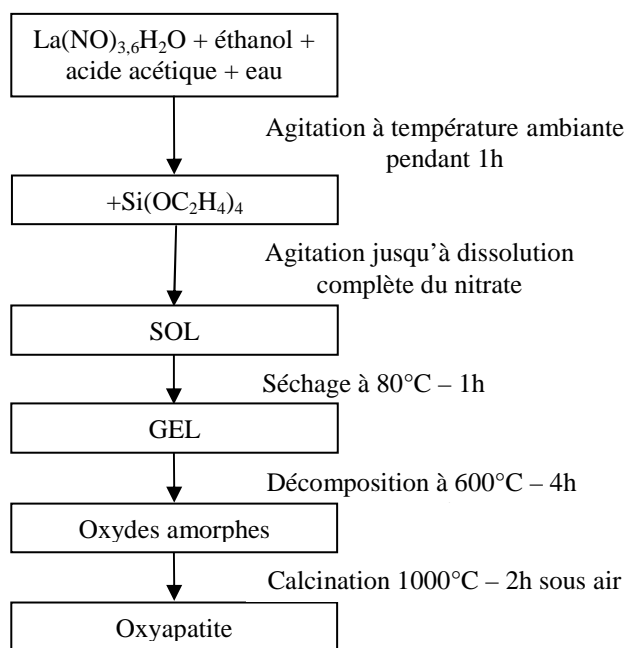


Figure I-17 : Exemple de procédé de synthèse par voie sol-gel [98]

2.6.3 Autres méthodes de synthèse

D'autres méthodes moins utilisées sont possibles pour élaborer des apatites, telles que l'auto-combustion [100], la lyophilisation [101], la mécano-synthèse [102], les réactions hydrothermales [103] et la co-précipitation [72].

Des monocristaux d'oxyapatites silicatées peuvent être obtenus par « fusion de zone » [32, 33, 104, 105]. Notons cependant qu'à notre connaissance aucune préparation de monocristaux d'oxyapatite contenant du lanthane n'a été relevée dans la littérature.

2.7 Conclusion

De structure hexagonale, les apatites sont aujourd'hui des matériaux prometteurs en tant qu'électrolytes pour pile SOFC avec une conductivité purement ionique de l'ordre de 10^{-2} S.cm⁻¹ à 700°C, valeur du même ordre de grandeur que celle de la zircone yttrée (8YSZ) à 700°C. La conductivité peut atteindre, par exemple, $5,8 \times 10^{-2}$ S.cm⁻¹ pour La_{9,85}Si_{4,5}Al_{1,5}O₂₆ et $5,1 \times 10^{-2}$ S.cm⁻¹ pour La₁₀Si_{5,8}Mg_{0,2}O_{26,8} à 700°C.

Du fait de leur structure cristalline (canaux orientés selon l'axe c), les propriétés de conduction sont très anisotropes, supérieures d'un ordre de grandeur selon l'axe c.

De plus, les apatites possèdent une capacité importante à l'insertion de nombreux substituants dans la structure. Ces possibilités de substitution à la fois sur le site du lanthane et sur le site du silicium offrent ainsi des potentialités d'amélioration des propriétés de conduction. Il semble que la substitution sur le site du silicium permette l'obtention des meilleures valeurs de conductivité. La présence de lacunes cationiques semble aussi favorable à la diffusion des ions oxyde.

La stœchiométrie, notamment en oxygène est également un paramètre primordial. Les compositions surstœchiométriques en oxygène conduisent généralement aux meilleures propriétés de conduction. Cependant, leur synthèse est parfois difficile du fait de la formation de phases secondaires.

Néanmoins, aujourd'hui, le mécanisme de conduction des ions oxyde reste mal connu. Il constitue pourtant le point clé dans le cadre de la formulation et du développement de nouvelles apatites. Les différents auteurs s'accordent généralement sur un mécanisme de conduction via des ions oxyde interstitiels. Cependant, la position et le mécanisme de transfert de ces ions (suivant les différents axes de la maille) restent sujets à controverse. Un rôle important des tétraèdres est également supposé.

En ce qui concerne les voies de synthèse des oxyapatites, la voie solide/solide semble aujourd'hui privilégiée. C'est celle que nous avons retenue.

Chapitre 2

Synthèse

1 Introduction

Ce chapitre est consacré à la synthèse par voie solide d'apatites de différentes compositions. Dans une première partie, nous détaillerons le choix de ces compositions. Celles-ci ont été déterminées dans le but d'étudier et de comprendre les paramètres principaux qui régissent les propriétés et le mécanisme de conduction.

Dans une deuxième partie, le procédé d'élaboration d'échantillons massifs et de poudres d'apatite par réaction à l'état solide sera décrit. Celui-ci est utilisé depuis plusieurs années au sein du laboratoire, principalement pour l'élaboration de l'apatite de composition $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ [75]. Il a également fait l'objet d'une étude plus approfondie dans le cadre de la thèse d'A. Vincent [15] pour la synthèse de l'apatite non substituée $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$.

Enfin, nous aborderons la synthèse des poudres La_2SiO_5 et $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Celles-ci serviront de références dans le cadre des analyses structurales que nous avons menées, présentées au Chapitre 4.

2 Choix des compositions apatites

Le choix des compositions s'est basé, d'une part sur les travaux d'A. Vincent qui nous ont permis de définir des apatites de référence, et d'autre part sur l'étude bibliographique qui a mis en évidence le rôle de la stœchiométrie en oxygène et des substitutions cationiques (notamment sur le site du silicium) sur les propriétés de conduction.

2.1 Apatites de référence

Parmi les apatites synthétisées lors de la thèse d'A. Vincent [15], trois compositions ont été choisies afin d'être utilisées comme références. Il s'agit de :

- $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$, non substituée, stœchiométrique en oxygène et lacunaire cationique,
- $\text{La}_9\text{Ba}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$, substituée au baryum, surstœchiométrique en oxygène et stœchiométrique cationique.
- $\text{La}_8\text{Ba}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$, stœchiométrique à la fois en cations et en oxygène.

2.2 Apatites de stœchiométries différentes

L'étude bibliographique a permis de mettre en évidence que l'un des paramètres principaux régissant la conductivité est la stœchiométrie en oxygène. En effet, la conductivité

augmente avec le taux d'oxygène ($\delta > 0$). Cependant, la stœchiométrie maximale en oxygène que l'on peut obtenir dans les apatites, phases secondaires parasites, diffère selon les auteurs et le procédé de synthèse. C'est pourquoi, outre l'apatite $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ servant de référence, les apatites non substituées suivantes ont été élaborées : $\text{La}_{9,5}\text{Si}_6\text{O}_{26,25}$, $\text{La}_{9,67}\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$, $\text{La}_{9,83}\text{Si}_6\text{O}_{26,75}$, $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$.

2.3 Apatites substituées sur le site du silicium

Le second paramètre prépondérant gouvernant les propriétés de conduction est la substitution sur le site du silicium. En effet, il semble que les tétraèdres SiO_4 jouent un rôle important dans le mécanisme de conduction. C'est pourquoi, des apatites substituées sur ce site ont été synthétisées : $\text{La}_{9,5}\text{Si}_{5,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_{26,5}$, $\text{La}_{9,67}\text{Si}_{5,5}\text{Ge}_{0,5}\text{O}_{26,5}$, $\text{La}_{9,83}\text{Si}_{5,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{26,5}$ et $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,5}\text{Mg}_{0,5}\text{O}_{26,5}$. Les dopants ont été choisis avec des tailles et des valences différentes (Tableau II-1) afin d'en étudier l'effet.

	RI[4] (Å)
Si^{4+}	0,26
P^{5+}	0,17
Ge^{4+}	0,39
Al^{3+}	0,39
Mg^{2+}	0,57

Tableau II-1 : Rayon ionique en coordinence 4 des différents cations substitués [28]

La stœchiométrie en oxygène a été fixée à 26,5. En effet, les meilleures propriétés de conduction ont été obtenues avec ce taux d'oxygène (résultats développés dans le chapitre 3). Ainsi la modification de l'électroneutralité qu'entraîne la substitution par un cation de valence différente est compensée par la modification du taux de lanthane.

Pour compléter cette étude, l'apatite $\text{La}_{9,8}\text{Si}_{5,7}\text{Mg}_{0,3}\text{O}_{26,4}$, étudiée par Yoshioka et al. [60] dans la réalisation de cellules complètes, a également été élaborée.

3 Procédé d'élaboration par réaction à l'état solide

Dans le cadre de cette thèse, il a été nécessaire d'élaborer deux types d'échantillons :

- des échantillons massifs pour la caractérisation des propriétés de conduction (spectroscopie d'impédance) et de la microstructure,
- des poudres pures pour les analyses structurales (diffraction de neutrons, spectroscopie Raman et résonance magnétique nucléaire).

Dans cette partie, après avoir décrit les précurseurs utilisés, l'élaboration des échantillons massifs et des poudres sera détaillée.

3.1 Précurseurs

Les poudres d'apatite ont été synthétisées par réaction à l'état solide en température de précurseurs pulvérulents dont les principales caractéristiques sont décrites dans le paragraphe suivant. La quantité de poudre obtenue après élaboration est comprise entre 100 et 200 g.

3.1.1 Principales caractéristiques des précurseurs

Le *Tableau II-2* regroupe les principales caractéristiques des précurseurs utilisés. Les méthodes de caractérisation ainsi que les types d'appareils utilisés sont décrits plus précisément en *Annexe 2*.

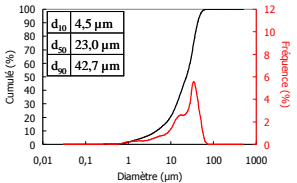
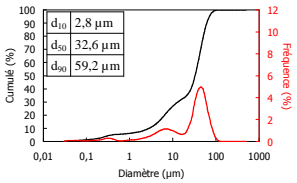
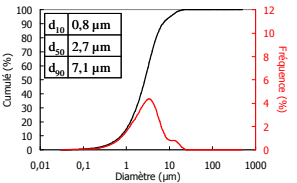
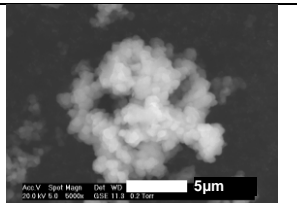
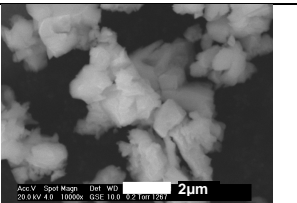
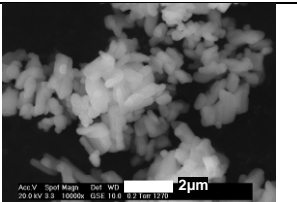
	SiO₂ amorphe	La₂O₃	BaCO₃
Fournisseur	Cerac	Ampère industrie	Neyco
Pureté : Fournisseur Analyse chimique(ICP)	99,99% Pure	99,99% Si<10ppm	99,9% Sr = 200±20 ppm Na = 60±10 ppm
Densité pycnométrique	2,25	6,15	4,29
Phases observées (Analyse DRX)	Bosse de diffusion	La ₂ O ₃ , La(OH) ₃	BaCO ₃
Granulométrie laser			
Surface spécifique BET (m ² /g)	4,97	0,97	2,13
Morphologie des particules (Analyse MEB)			

Tableau II-2-a : Principales caractéristiques des précurseurs utilisés

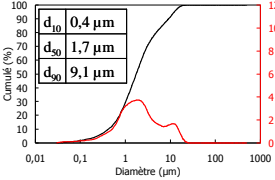
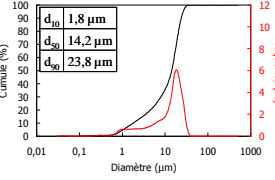
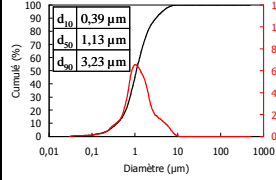
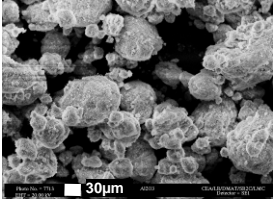
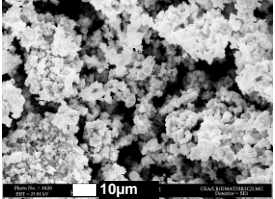
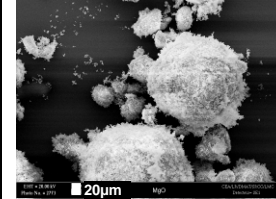
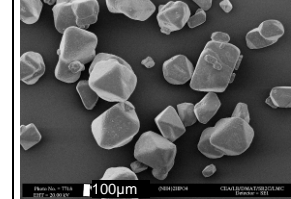
	Al_2O_3	GeO_2	MgO	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
Fournisseur	Sumitomo	Cerac	Cerac	Sigma-Aldrich
Pureté : Fournisseur Analyse chimique(ICP)	« High purity » Fe = 190 ± 20 ppm Si = 400 ± 100 ppm	99,999% Pure	99,95% Si = 23 ± 3 ppm	99,99% Fe = 16 ± 3 ppm Si = 65 ± 30 ppm
Densité pycnométrique	4,26	4,09	3,73	1,62
Phases observées (Analyse DRX)	Al_2O_3 Corindon	GeO_2	MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
Granulométrie laser				Non mesurée Granulométrie trop élevée
Surface spécifique BET (m^2/g)	11,11	1,43	7,76	Non mesurée
Morphologie des particules (Analyse MEB)				

Tableau II-2-b : Principales caractéristiques des précurseurs utilisés

3.1.2 Comportement en température

Afin de prévoir le comportement en température des différents précurseurs, lors de l'étape de calcination, une analyse ATD-TG a été réalisée sur chacun d'entre eux. Celle-ci a, dans certains cas, été complétée par un dosage $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ dans les mêmes conditions de température pour pouvoir identifier les phénomènes. Cette méthode est décrite en *Annexe 2*, elle consiste en l'analyse des gaz par spectroscopie Infra-Rouge au cours de la calcination.

Note : La méthode de dosage $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ présentée en Annexe 2 est en cours de validation au CEA Le Ripault, des problèmes d'étalonnage en température ayant été identifiés. Il existe des décalages entre les températures mesurées en ATD-TG (températures réelles) et celles mesurées en $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ bien que les cinétiques de montée en température soient identiques. En revanche, l'intensité des phénomènes est correcte.

3.1.2.1 Etude du précurseur La_2O_3

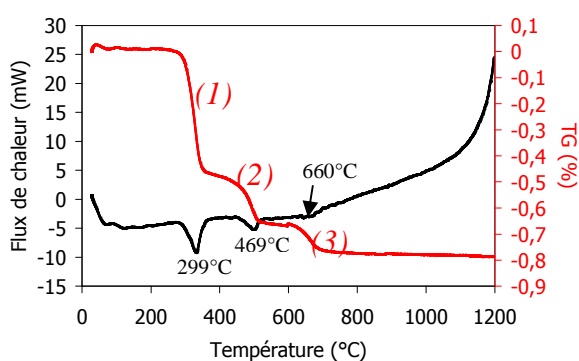


Figure II-1 : Analyse ATD-TG sous air de la poudre de La_2O_3 ($10^\circ\text{C}/\text{min}$)

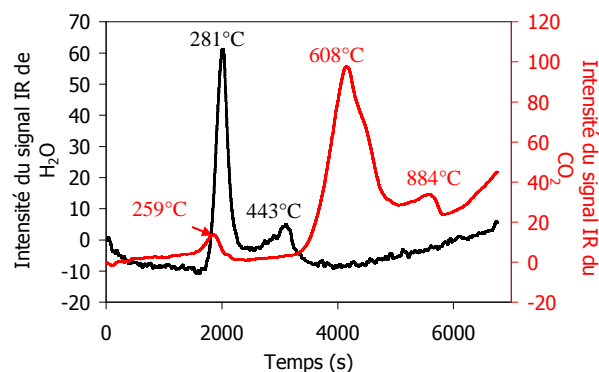
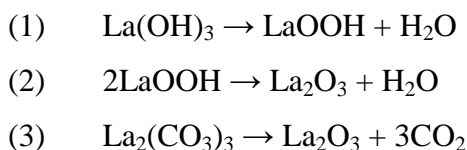


Figure II-2 : Analyse $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ sous air de la poudre de La_2O_3 ($10^\circ\text{C}/\text{min}$)

L'oxyde de lanthane est très hygroscopique. Il se décompose par paliers lors de la montée en température (Figure II-1). Les deux premières étapes correspondent aux départs des radicaux hydroxydes. La troisième perte de masse correspond à une décarbonatation, l'oxyde de lanthane formant, avec le CO_2 de l'air, un carbonate. Des pics endothermiques respectivement à 299°C , 469°C et 660°C y sont associés. Les équations correspondantes sont :



Une décomposition plus complexe comprenant des étapes intermédiaires est proposée par E. Béchade [106].

Ces différentes étapes de dégradation ont été confirmées par un dosage $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (Figure II-2). Celui-ci a permis de mettre en évidence le départ de H_2O et CO_2 dans les domaines de température concernés. Les rapports d'intensité du signal IR de l'eau montrent que la première perte de masse correspond au départ de deux groupements hydroxydes contre un seul pour la deuxième.

3.1.2.2 Etude du précurseur SiO_2

La silice évolue notablement sur toute la plage de température d'analyse (Figure II-3). La première perte de masse d'environ 2,5% correspond à un départ d'eau physisorbée. Cette perte est associée, en ATD, à un pic endothermique de faible intensité. Au-delà de 200°C et jusqu'à la température finale de 1200°C , la masse évolue de manière quasi-continue (départ de l'eau chimisorbée) et tend à se stabiliser pour une perte de masse globale légèrement supérieure à 6%.

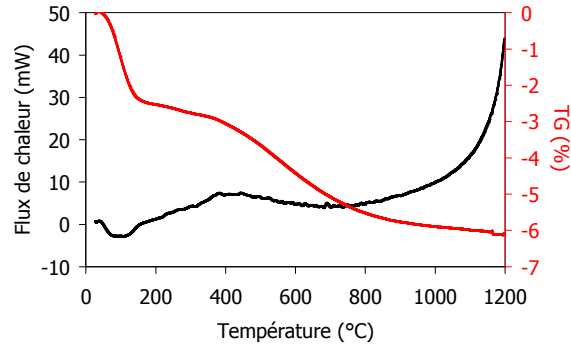


Figure II-3: Analyse ATD-TG sous air de la poudre de SiO_2 ($10^\circ\text{C}/\text{min}$)

3.1.2.3 Etude du précurseur BaCO_3

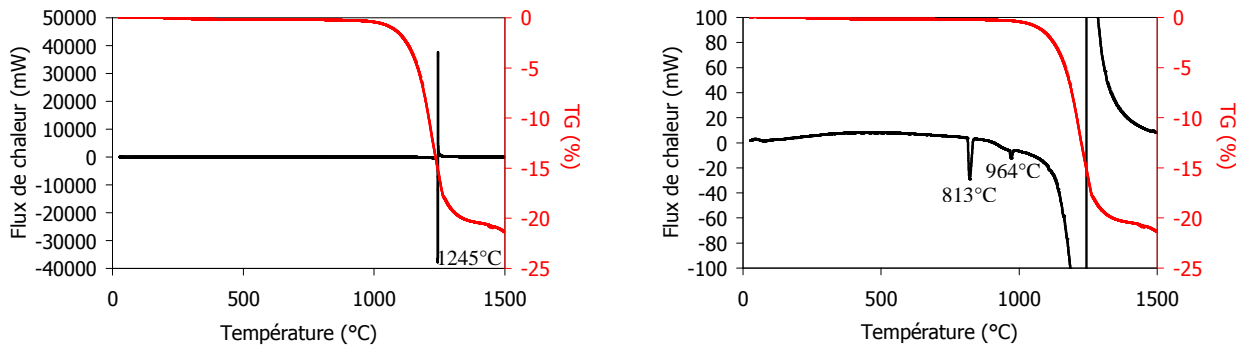


Figure II-4: Analyse ATD-TG sous air de la poudre de BaCO_3 présentée avec 2 échelles différentes ($10^\circ\text{C}/\text{min}$)

Le comportement en température du carbonate de baryum peut se décomposer en 2 phases distinctes (Figure II-4) :

- de l'ambiante à 1000°C , la masse est stable, la perte de masse observée à 1000°C est inférieure à 0,4%. Dans cette gamme de température, il existe deux pics endothermiques correspondant aux transitions de phase du carbonate de baryum qui évolue d'une phase γ de symétrie rhomboédrique vers une phase β hexagonale à 813°C puis vers sa phase définitive et stable, α , cubique à 964°C . Les valeurs données dans la littérature pour ces transitions sont respectivement de 811°C et 982°C [107]. Ces transitions de phases s'accompagnent d'une modification de volume. Par exemple, le volume d'une unité formulaire BaCO_3 passe de $67,5 \text{ \AA}^3$ en symétrie hexagonale (β) à $84,2 \text{ \AA}^3$ en symétrie cubique (α).
- à partir de 1200°C , un pic fortement endothermique est observé en ATD, il correspond à la décarbonatation. Celle-ci s'achève vers 1400°C avec une perte de masse de

21,3%, valeur très proche de la valeur théorique 22,3% attendue pour la décarbonatation totale.

3.1.2.4 Etude du précurseur GeO_2

L'oxyde de germanium se révèle particulièrement stable tant en termes d'évolution de masse qu'en comportement thermodynamique jusqu'à son point de fusion matérialisé par un pic endothermique à 1109°C (*Figure II-5*). Cette valeur est proche de celle indiquée dans la littérature pour le point de fusion de GeO_2 sous sa forme soluble dans l'eau : $1115 \pm 4^\circ C$ [107]. Au-delà de 1350°C, s'amorce une perte de masse rapide. Endothermique, elle correspond à un début d'évaporation. La perte de masse à 1500°C atteint 4,2%.

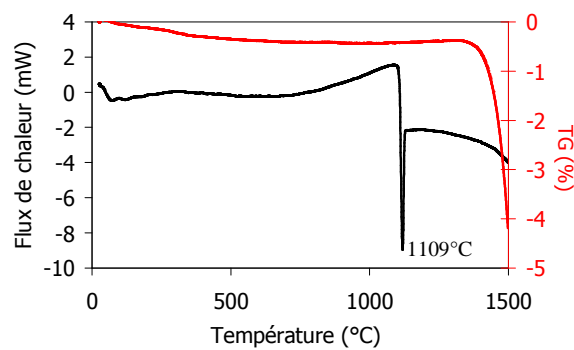


Figure II-5: Analyse ATD-TG sous air de la poudre de GeO_2 ($10^\circ C/min$)

3.1.2.5 Etude du précurseur Al_2O_3

L'alumine présente une bonne stabilité en température (*Figure II-6*). Une mesure de perte de masse intermédiaire de 0,2% à 200°C peut correspondre à un départ d'humidité au sein du matériau. Le prélèvement tend ensuite à se stabiliser et à 1200°C, la perte de masse finale est de 0,4%.

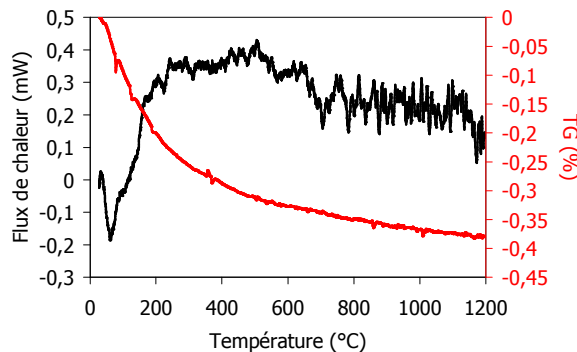


Figure II-6: Analyse ATD-TG sous air de la poudre de Al_2O_3 ($10^\circ C/min$)

3.1.2.6 Etude du précurseur $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

Le di-ammonium hydrogénophosphate est un composé couramment utilisé dans le cadre de l'élaboration d'hydroxyapatite en voie liquide. Le schéma de décomposition du di-ammonium hydrogénophosphate présente une succession d'étapes (*Figure II-7*).

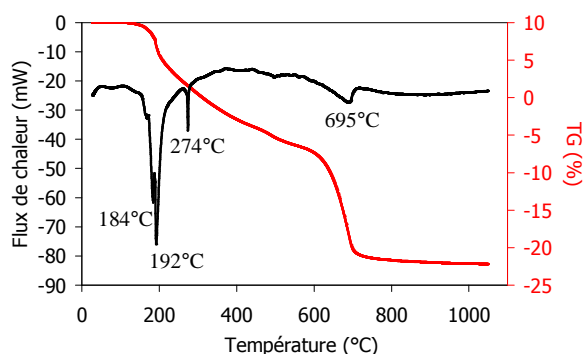
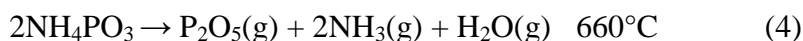
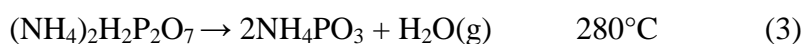
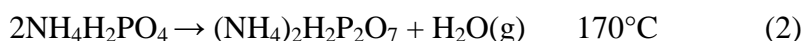


Figure II-7 : Analyse ATD-TG sous air de la poudre de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ($10^\circ\text{C}/\text{min}$)

D'après Liodakis et al. [108], le schéma de décomposition de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ est le suivant :



On retrouve *Figure II-7* les différents phénomènes décrit par Liodakis et al. mais légèrement décalés en température. La perte de masse à 1000°C n'est pas de 100%, il est possible qu'une partie de P_2O_5 réagissent avec le creuset en alumine pour former un phosphate d'aluminium. Nous avons considéré pour la pesée que, lors de la montée en température, le composé se décomposait en P_2O_5 .

3.1.2.7 Etude du précurseur MgO

La transformation principale, endothermique, se situe entre 300°C et 500°C (*Figure II-8*). Elle peut être associée à la déshydroxylation de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (température théorique : 350°C [107]), phase détectée par diffraction des rayons X. Au-delà de 700°C , la perte de masse tend à se stabiliser et atteint 4,5% à 1000°C .

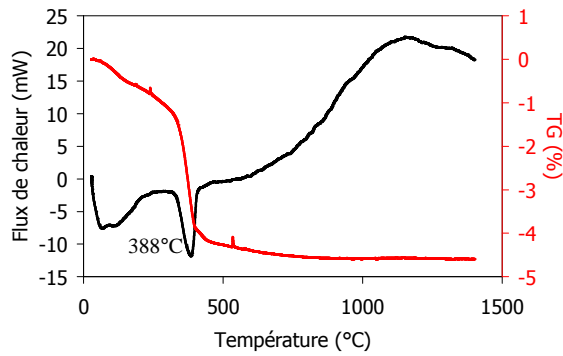


Figure II-8 : Analyse ATD-TG sous air de la poudre de MgO (10°C/min)

3.2 Les différentes étapes d'élaboration d'un échantillon massif

Le procédé d'élaboration (cf Figure II-9) a été développé par le Laboratoire Composants et Céramiques Avancées du CEA Le Ripault dans le cadre de l'élaboration d'échantillons massifs d'apatite $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$. La durée de synthèse est de 12 jours.

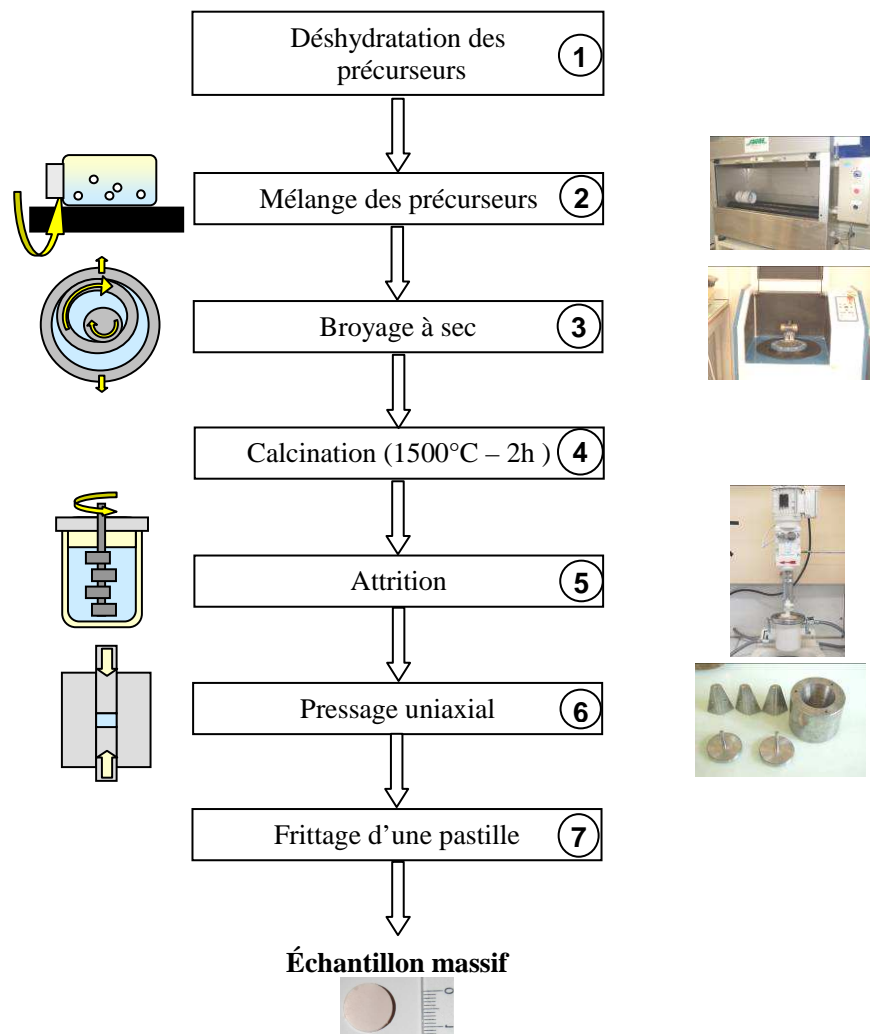


Figure II-9 : Schéma décrivant les différentes étapes de synthèse en voie solide-solide

3.2.1 Déshydratation des précurseurs

L'analyse thermogravimétrique des précurseurs, La_2O_3 , SiO_2 et MgO , a permis de confirmer que ces trois composés sont hydroxylés ou carbonatés.

Afin de peser la quantité exacte de La_2O_3 nécessaire, un traitement thermique à 1100°C pendant 10 h est indispensable pour déshydrater et/ou décarbonater complètement la poudre. De plus, pour éviter toute reprise de masse, celle-ci est refroidie dans le four sous argon, et pesée dès sa sortie du four.

De même, les poudres de silice et MgO subissent un traitement de perte au feu à 1100°C pendant 10 h sous air afin d'éliminer l'eau adsorbée avant de les peser.

Contrairement à l'oxyde de lanthane, à la silice et à MgO les autres constituants peuvent être utilisés sans traitement thermique préalable, en tenant compte de leur décomposition en température dans le cas du di-ammonium hydrogénophosphate et du carbonate de baryum.

3.2.2 Mélange des précurseurs

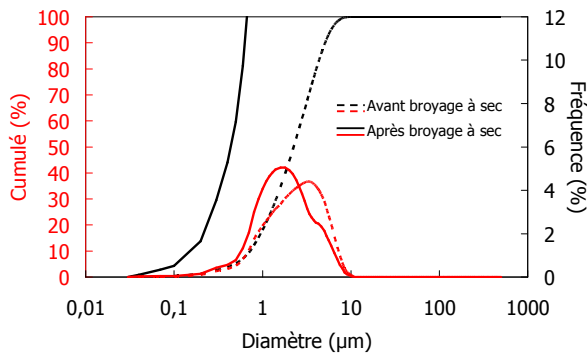
Afin d'optimiser la formation de la phase apatite, le mélange des précurseurs doit être le plus homogène possible. C'est pourquoi, après avoir été pesés en proportions stoechiométriques pour une masse totale de 200 g, les précurseurs sont introduits dans un bidon PET avec 200 g d'éthanol absolu et 200 g de billes en zircone (diamètre 15 mm) puis mélangés sur broyeur à rouleaux pendant 24 h à 120 tr/min.

Le mélange est ensuite séché par évaporation de l'éthanol. La granulométrie de la poudre est alors centrée sur $2,2\ \mu\text{m}$ environ (*cf figure II-10*).

3.2.3 Broyage à sec

Afin d'augmenter la réactivité de la poudre lors de la calcination, une réduction de la taille des particules est nécessaire. Celle-ci est réalisée par broyage à sec, plus précisément par vibration de deux anneaux en carbure de tungstène dans un moule cylindrique également en carbure de tungstène. Le broyage s'effectue par lot d'environ 100 g de poudre pendant 5 min à 1400 tr/min. La poudre est ensuite tamisée à $400\ \mu\text{m}$.

Ce broyage permet l'obtention d'une poudre de granulométrie plus fine non monomodale dont le d_{50} est d'environ $1,6\ \mu\text{m}$ (*cf figure II-10*).



	Avant broyage	Après broyage
d ₁₀ (µm)	0,72	0,61
d ₅₀ (µm)	2,25	1,59
d ₉₀ (µm)	5,12	4,19

Figure II-10 : Exemple de données granulométriques obtenues pour un lot d'apatite $La_{9,33}Si_6O_{26}$

3.2.4 Calcination

Le but de cette étape est la formation de la phase apatite. Afin de comprendre le mécanisme de formation de l'apatite et de déterminer la température idéale de calcination, différentes caractérisations en température des mélanges de précurseurs broyés à sec ont été réalisées.

3.2.4.1 *Dilatométrie*

Pour connaître l'effet de la composition sur le comportement en température, une étude dilatométrique est réalisée de l'ambiante jusqu'à 1600°C avec un palier de 2h à cette température et des rampes de montée et de descente en température de 150°C/h.

- Apatites non substituées

Quelle que soit la stœchiométrie des apatites non substituées, le comportement est similaire à celui de l'apatite $La_{9,67}Si_6O_{26,5}$ (Figure II-11, courbe noire). A basse température, on retrouve les retraits propres à la déshydroxylation de l'oxyde de lanthane et de la silice dont l'amplitude varie selon la composition et le taux d'humidité de La_2O_3 . Vers 900°C, une accélération du retrait, caractéristique d'un début de frittage des précurseurs, est observée. Entre 1200°C et 1500°C, deux gonflements successifs peuvent être identifiés. Ils correspondent à la cristallisation d'une part de la phase apatite et d'autre part des phases secondaires qui perturbent la densification de l'échantillon. Le frittage s'effectue à partir de 1500°C avec un retrait final de l'ordre de 14%.

- Apatites substituées au baryum

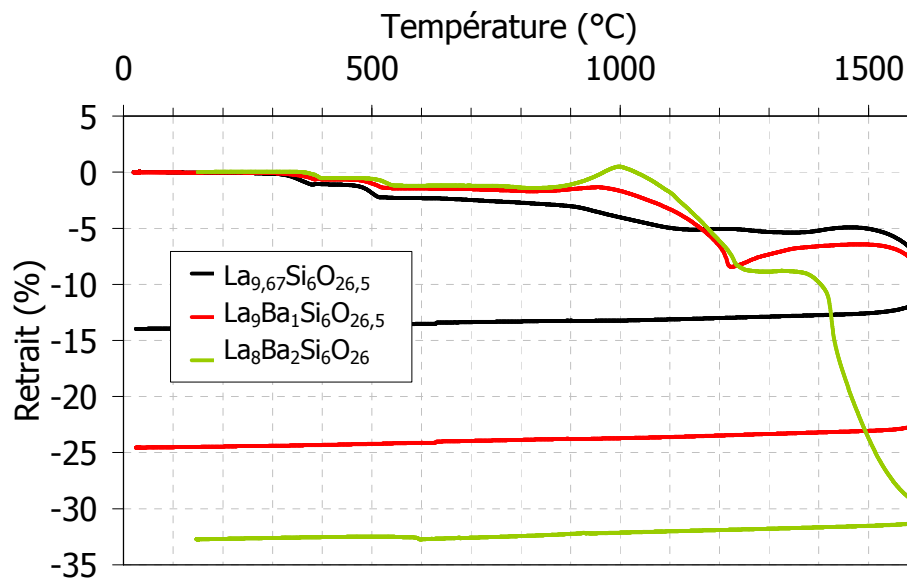


Figure II-11 : Analyses dilatométriques des mélanges de précurseurs des apatites $La_{9,67}Si_6O_{26,5}$, $La_9Ba_1Si_6O_{26,5}$, $La_8Ba_2Si_6O_{26}$

Le comportement en température des compositions contenant du baryum présente quelques particularités. Vers 1000°C, une dilatation de l'échantillon est observée. Celle-ci est d'autant plus importante que le taux de carbonate de baryum est élevé. Elle est caractéristique des transitions de phases du carbonate de baryum ($\gamma \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$).

De plus, dans le cas de la composition contenant le taux de baryum le plus important, $La_8Ba_2Si_6O_{26}$, le frittage débute à plus basse température (environ 1410°C). Le retrait final associé est de 33%. L'allure de la courbe dilatométrique associée à cette composition semble caractéristique d'un frittage en phase liquide. En effet, l'étude du diagramme de phase SiO_2 -BaO (Figure II-12) indique la présence de plusieurs eutectiques pour des compositions allant de 50 à 100% mol en SiO_2 , à des températures comprises entre 1374°C et 1435°C. Dans le cas de l'apatite $La_8Ba_2Si_6O_{26}$, le rapport BaO : SiO_2 est de 1 : 3 (soit 75% mol de SiO_2), la formation d'une phase liquide lors du frittage de l'apatite est donc possible.

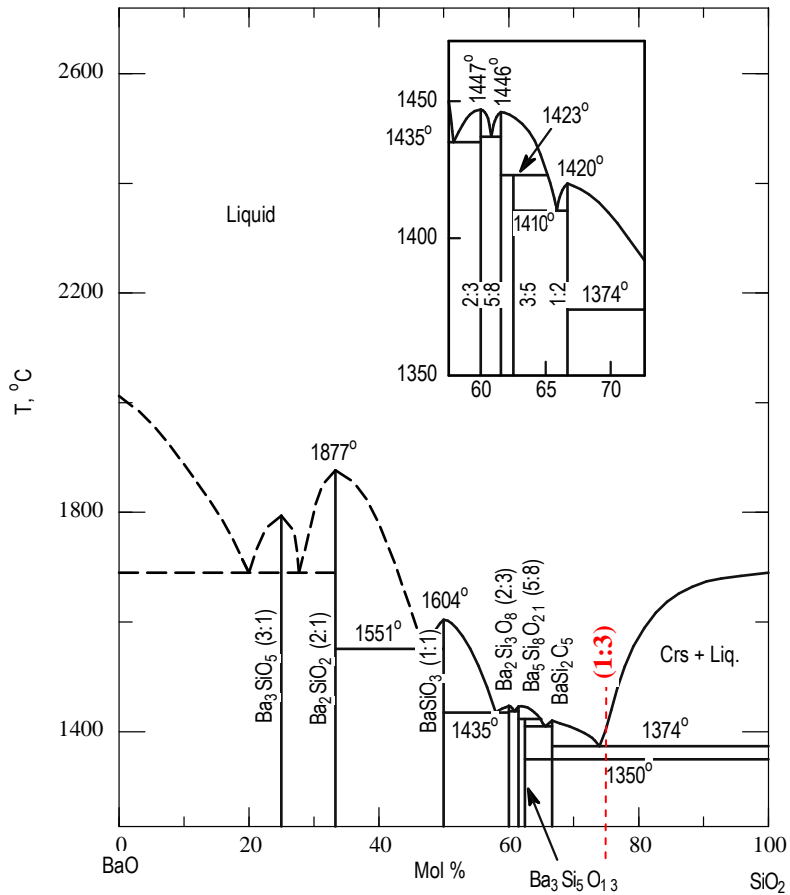


Figure II-12 : Diagramme de phase BaO-SiO₂ [109]

- Apatites substituées sur le site du silicium

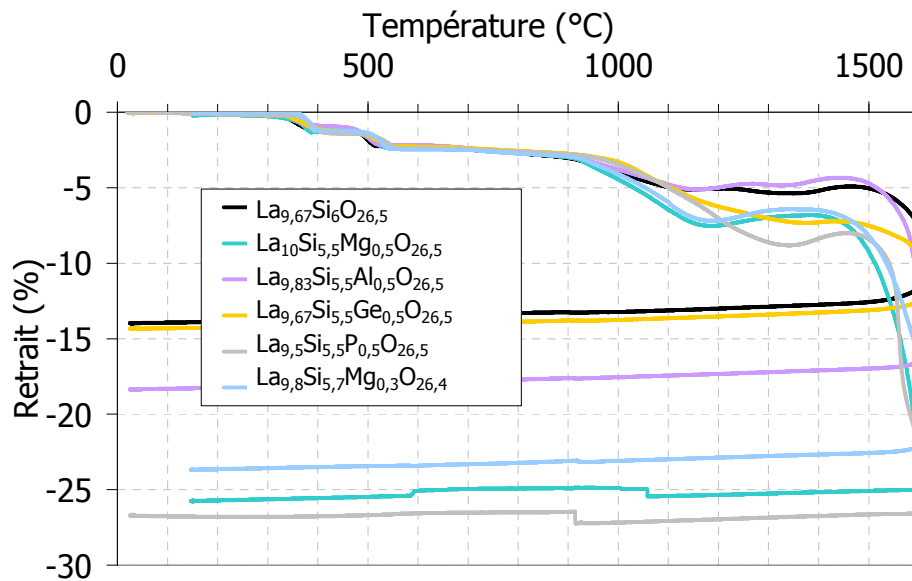


Figure II-13 : Analyses dilatométriques des mélanges de précurseurs des apatites substituées sur le site du silicium

Dans le cas des compositions faiblement substituées avec un élément sur le site du silicium (Mg, Al, Ge, P), on observe des phénomènes similaires à ceux des apatites non substituées (*Figure II-13*). Vers 900°C, on retrouve une accélération du retrait, caractéristique d'un début de frittage des précurseurs. Puis, entre 1200°C et 1500°C, un ou deux gonflements légèrement décalés en température, selon les compositions, sont identifiés. Ils correspondent à la cristallisation de la phase apatite et des phases secondaires. Le frittage débute entre 1400°C et 1500°C.

On peut noter un retrait final plus important (de l'ordre de 25%) pour les compositions contenant du phosphore et du magnésium. Dans le cas des apatites au magnésium, le retrait est d'autant plus important que la proportion de magnésium est élevée. Cet élément facilite donc le frittage.

D'après ces différentes analyses dilatométriques, la calcination peut s'effectuer à 1500°C pendant 2h sous air avec une vitesse de montée et de descente en température de 150°C/h. On peut ainsi espérer former la phase apatite en évitant le frittage de la poudre. Ceci n'est pas vrai pour la composition $\text{La}_8\text{Ba}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$ dont le frittage se produit plus tôt, mais par souci d'homogénéité, la calcination a également été réalisée à 1500°C.

3.2.4.2 Analyses thermogravimétriques et thermodynamiques

Les analyses thermogravimétriques et thermiques différentielles ont été effectuées sous air à 10°C/min sur les mélanges des diverses compositions. Afin d'identifier les phénomènes se produisant en température, elles ont été complétées par une analyse $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ avec la même cinétique. Deux comportements se dégagent : un pour les apatites substituées avec du baryum et un pour les autres compositions (*Figures II-14 et II-15*).

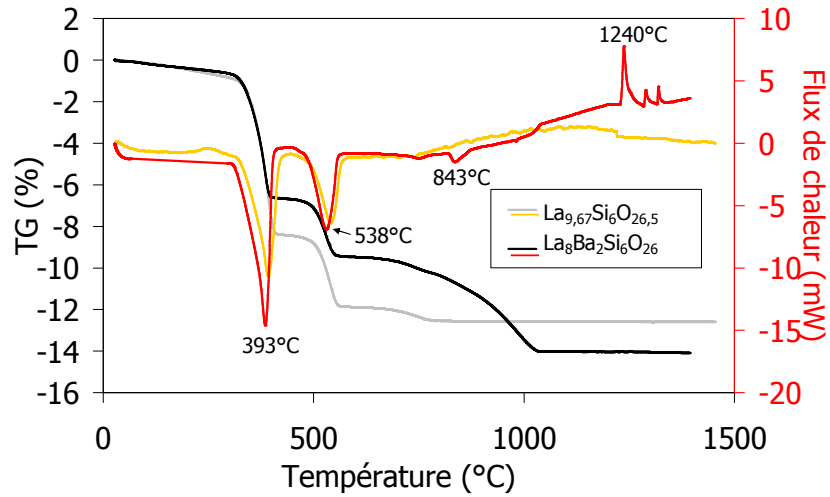


Figure II-14 : Analyses ATD-ATG sous air des mélanges de précurseurs d'apatite $La_{9,67}Si_6O_{26,5}$ et $La_8Ba_2Si_6O_{26}$ ($10^\circ C/min$)

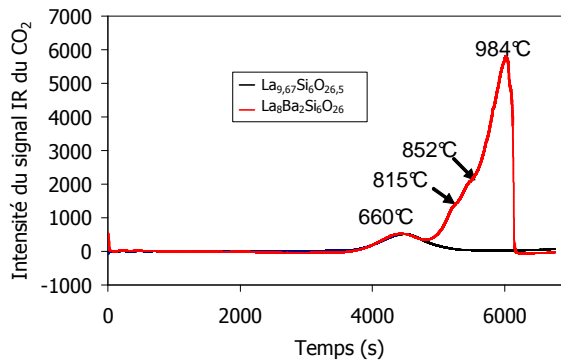
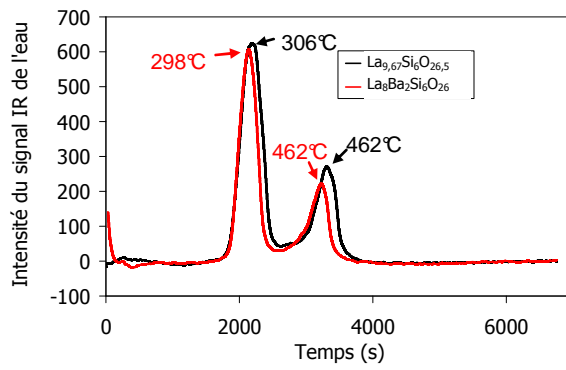


Figure II-15 : Analyse CO_2-H_2O sous air des mélanges de précurseurs d'apatite $La_{9,67}Si_6O_{26,5}$ et $La_8Ba_2Si_6O_{26}$ ($10^\circ C/min$)

On retrouve, dans les deux cas, les phénomènes associés à la déshydroxylation et à la décarbonation de La_2O_3 . Pour les composés contenant du baryum, une perte de masse supplémentaire est observée entre 800°C et 1000°C . Il s'agit de la décarbonation de BaCO_3 qui, en présence des autres constituants, est décalée en température de 1100°C vers 900°C . Celle-ci se produit en différentes étapes (cf *Figure II-15*) qui peuvent correspondre aux transitions de phases de BaCO_3 . De plus, la courbe d'analyse thermique différentielle montre des pics exothermiques de faible intensité vers 1240°C . Des analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées sur des échantillons calcinés à 1210°C et 1270°C afin de déterminer précisément la nature de ces pics (*Figure II-16*). Avec l'augmentation de la température de frittage, on peut remarquer une diminution de la proportion des phases secondaires (n'ayant pas toutes pu être identifiées). La phase Ba_2SiO_5 , par exemple, n'apparaît plus à 1270°C . Les pics exothermiques pourraient donc être attribués à la décomposition de phases à base de baryum.

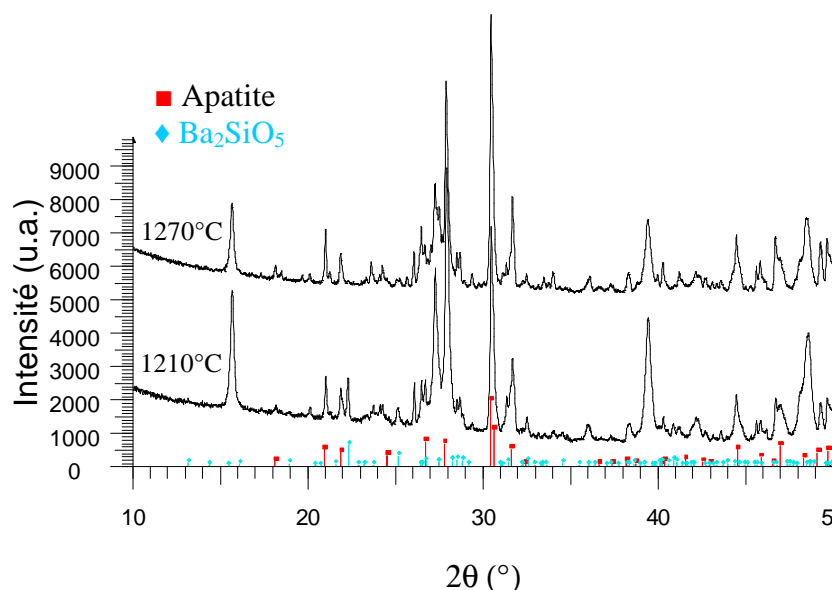


Figure II-16 : Diagramme de diffraction des rayons X de 2 poudres obtenues par calcination du mélange de précurseurs d'apatite $\text{La}_3\text{Ba}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$ à 1210°C et 1270°C

3.2.4.3 Diffraction des rayons X en température

Afin de suivre l'évolution des phases lors de la calcination, une analyse par diffraction des rayons X en température a été réalisée jusqu'à 1150°C (température maximale admise par l'appareil) sur le mélange de précurseurs de l'apatite non substituée $\text{La}_{9,67}\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ (*Figure II-17*). Lors de l'élaboration, la calcination est réalisée à 1500°C . Nous avons donc complété cette analyse par des analyses de diffraction des rayons X ex-situ après calcination entre

1000°C et 1500°C (sans palier) (*Figure II-18*). Les résultats sont regroupés dans le *Tableau II-3*. De plus, les analyses dilatométriques et thermiques différentielles ont montré que les compositions contenant du baryum avaient un comportement particulier. Une analyse par diffraction des rayons X en température similaire a été réalisée sur le mélange de précurseurs de l'apatite $\text{La}_8\text{Ba}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$ (*Figure II-19*, *Tableau II-4*).

Quelle que soit la composition, on retrouve les différentes étapes de dégradation de l'oxyde de lanthane. Dans le cas de la composition $\text{La}_{9,67}\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$, la phase apatite apparaît à environ 1025°C conjointement avec la phase La_2SiO_5 . Il est important de noter qu'à l'issue de la calcination à 1500°C, la poudre n'est pas pure. On retrouve la phase apatite majoritaire, la phase La_2SiO_5 et une faible proportion de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et La_2O_3 .

Pour la composition $\text{La}_8\text{Ba}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$, la phase apatite se forme à partir de 975°C parallèlement à la phase $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. De plus, une phase à base de baryum, BaSi_2O_5 apparaît dès 975°C.

Pour expliquer la différence de phase secondaire rencontrée selon la composition, il est utile de se reporter au diagramme de phase $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (*Figure I-5*). Dans le cas de l'apatite $\text{La}_{9,67}\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$, le rapport $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ est de 0,81. Ce rapport est plus proche du rapport de La_2SiO_5 (1) que de celui de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (0,5). Pour l'apatite $\text{La}_8\text{Ba}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$, le rapport $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ est de 0,66, ce qui pourrait expliquer la formation préférentielle de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

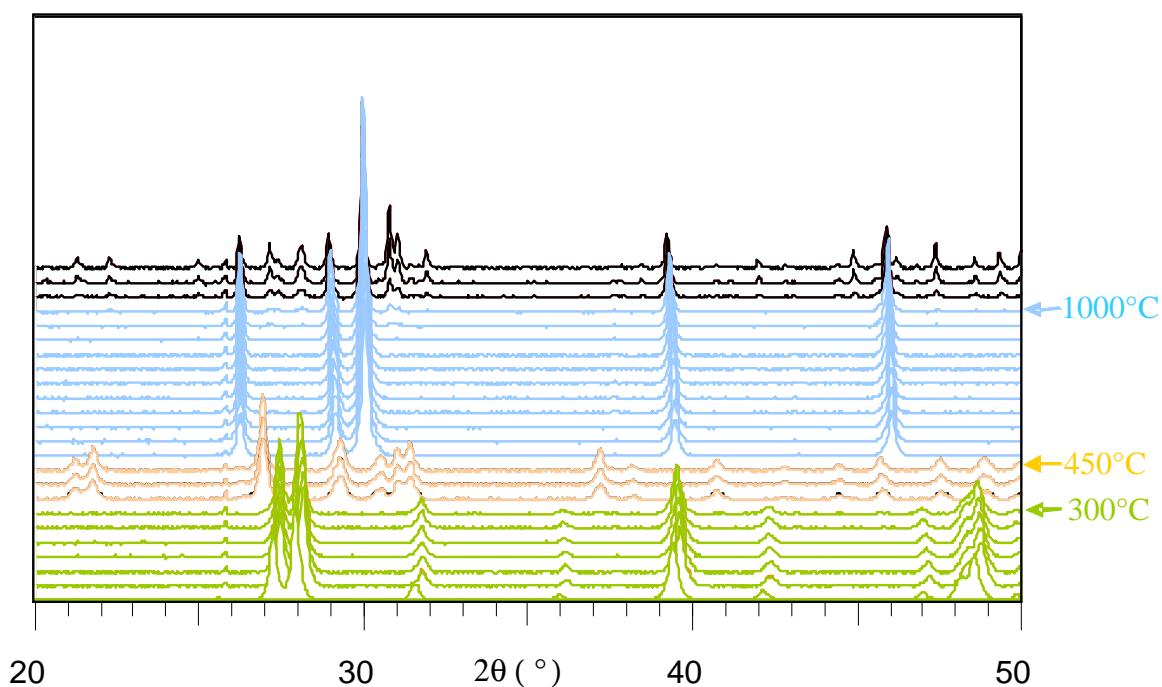


Figure II-17 : DRX en température sur un mélange de précurseurs $\text{La}_{9,67}\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ avec une mesure tous les 25°C

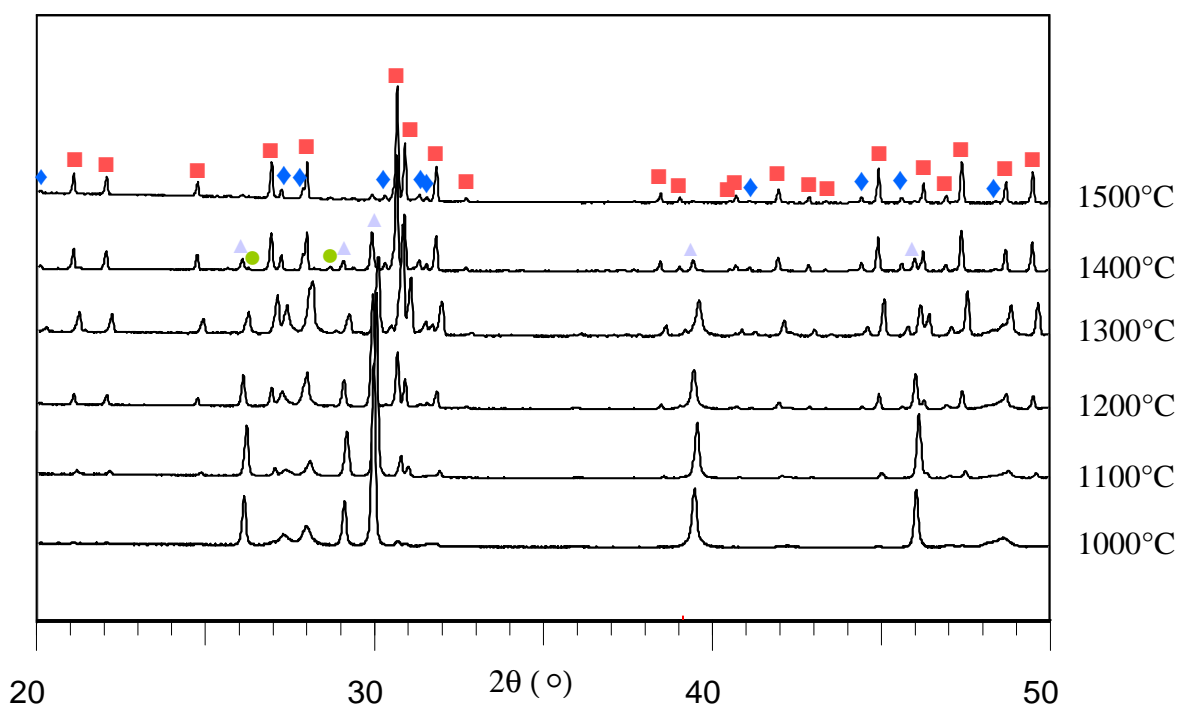


Figure II-18 : DRX sur des mélanges de précurseurs $\text{La}_{9,67}\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ calcinés à différentes températures sans palier

T_{amb}	325°C	$\text{La}(\text{OH})_3$ (Fiche n°: 01-083-2034)
325°C	475°C	LaOOH (Fiche n°: 01-077-2349)
475°C	1025°C	La_2O_3 ▲ (Fiche n°: 01-083-1344)
1025°C	1300°C	Apatite ■ (Fiche n°: 00-049-0443), La_2O_3 , La_2SiO_5 ◆ (Fiche n°: 00-040-0234)
1300°C	1500°C	Apatite, La_2SiO_5 , La_2O_3 , $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ● (Fiche n° : 01-081-0461)

Tableau II-3 : Phases rencontrées en température lors de la formation de la phase $\text{La}_{9,67}\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$

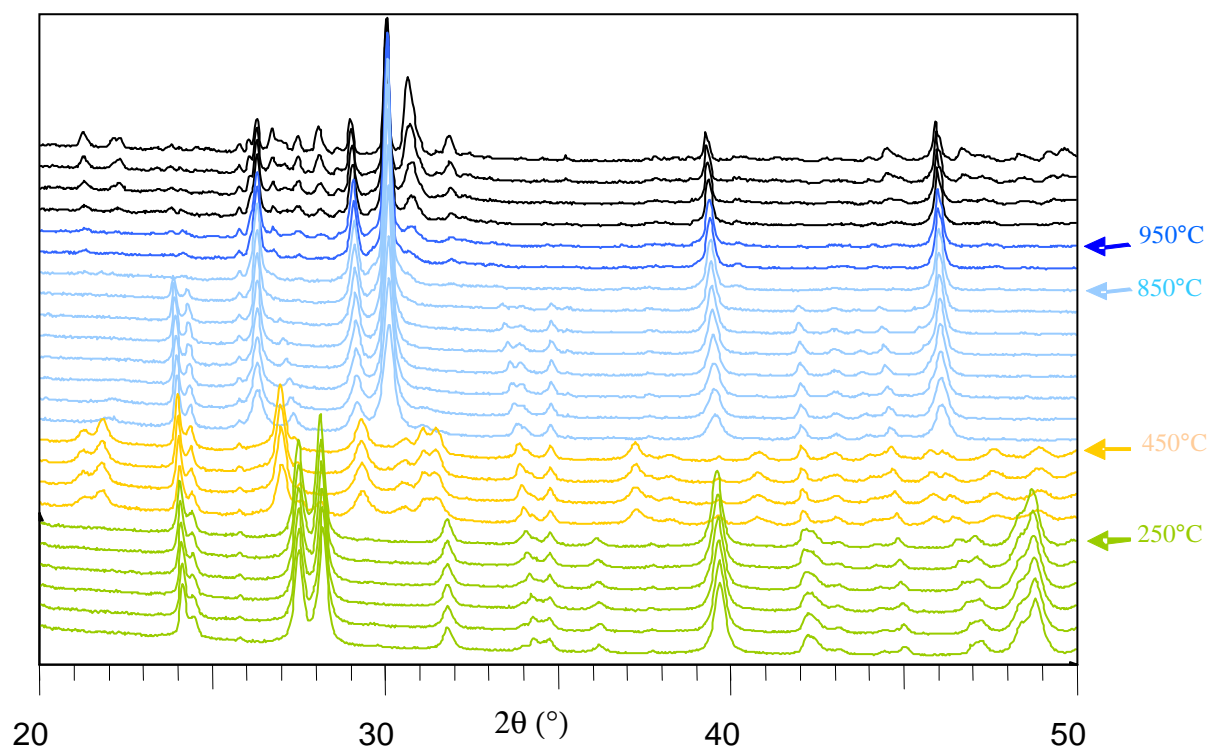


Figure II-19 : DRX en température sur un mélange de précurseurs $\text{La}_8\text{Ba}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$ avec une mesure tous les 25°C

T_{amb}	275°C	$\text{La}(\text{OH})_3$ (Fiche n°: 01-083-2034), BaCO_3 (Fiche n°: 01-071-4900)
325°C	475°C	LaOOH (Fiche n°: 01-077-2349), BaCO_3
475°C	900°C	La_2O_3 (Fiche n°: 01-083-1344), BaCO_3
900°C	975°C	Apatite (Fiche n°: 00-049-0443), La_2O_3 , $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (Fiche n°: 01-070-6948)
975°C	1150°C	Apatite, La_2O_3 , $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, BaSi_2O_5 (Fiche n°: 04-009-1825)

Tableau II-4 : Phases rencontrées en température lors de la formation de la phase $\text{La}_8\text{Ba}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$

3.2.4.4 Pureté des phases obtenues

Suivant les compositions et les lots, après calcination à 1500°C-2h, la phase apatite est très majoritaire mais la présence en faible proportion de phases secondaires telles que $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, La_2SiO_5 et La_2O_3 est possible. Ceci est dû à l'instabilité thermodynamique de la phase apatite (cf diagramme de phase). Ces phases secondaires disparaîtront sauf exception (Annexe 3) lors du frittage à plus haute température. Par exemple, dans la cas de l'apatite $\text{La}_{9,67}\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$, après calcination à 1500°C pendant 2h, les phases détectées sont l'apatite et La_2SiO_5 (Figure II-20). Cette phase secondaire disparaîtra lors du frittage à 1625°C.

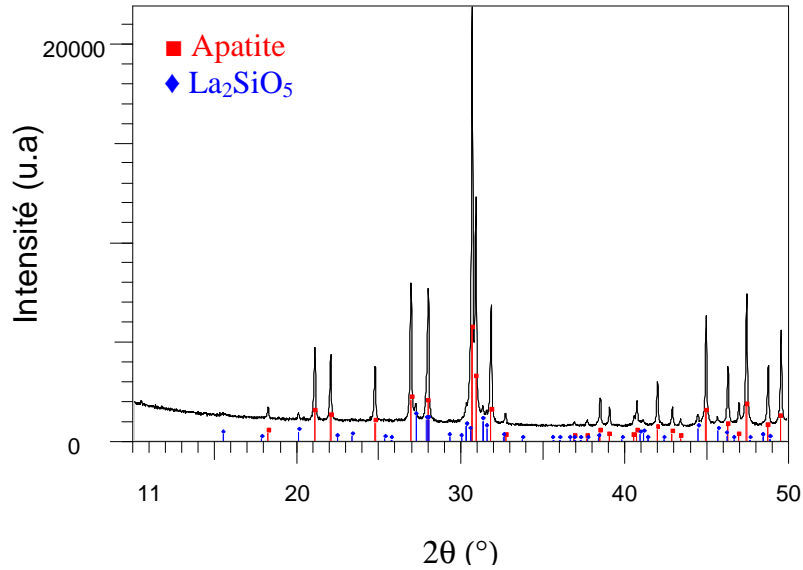
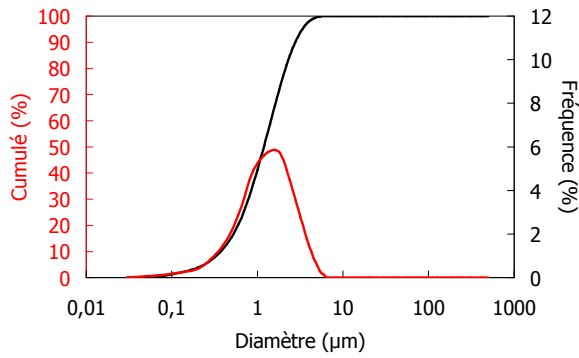


Figure II-20 : Diagramme de diffraction des rayons X d'une poudre $La_{9,67}Si_6O_{26,5}$ après calcination à $1500^{\circ}C$ pendant 2 heures

3.2.5 Attrition

Pour réaliser un échantillon massif d'apatite, la poudre doit être broyée finement afin d'augmenter sa réactivité au frittage. Tout d'abord, dans le but d'éliminer les agglomérats, l'apatite est prébroyée en jarre pendant 24 h à 120 tr/min. Les proportions introduites sont les suivantes : 150 g de billes de zircone, 150 g d'éthanol et 150 g d'apatite calcinée.

Un broyage par attrition est ensuite réalisé pendant 30 min. Ici, le principe est basé sur l'agitation à haute vitesse (1500 tr/min) de microbilles de zircone (diamètre de 0,8mm) dans un bol de broyage en alumine avec la barbotine prébroyée. A l'issue de l'attrition, la poudre d'apatite présente une répartition granulométrique quasi-monomodale centrée sur $1,2 \mu m$ (Figure II-21).



d_{10} (μm)	0,40
d_{50} (μm)	1,19
d_{90} (μm)	2,78

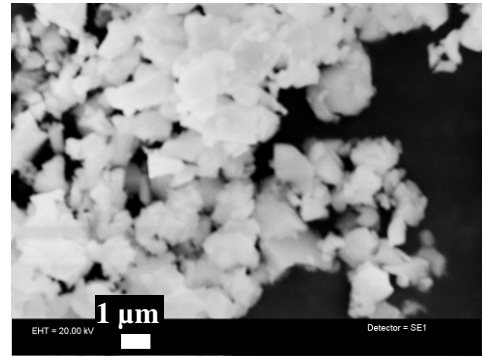


Figure II-21 : Exemple de répartition granulométrique obtenue après attrition pour $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ et image MEB associée

3.2.6 Pressage uniaxial

Après avoir été tamisée à 200 μm afin d'éliminer les agglomérats, la poudre est pressée à 150 MPa pendant une minute dans un moule de diamètre 16 mm. La densité en cru des échantillons est de l'ordre de 50% de la densité théorique.

3.2.7 Frittage

Le frittage est un traitement thermique permettant de densifier un compact granulaire sans atteindre son point de fusion. Au cours du frittage, il y a évolution des interfaces solide/gaz vers des interfaces solide/solide qui constituent un état thermodynamiquement plus stable. La température permet d'activer le ou les mécanismes de transfert.

Une étude préliminaire par dilatométrie jusqu'à 1700°C a été menée sur les diverses compositions d'apatite afin d'évaluer le retrait au cours du frittage. La Figure II-22 montre une courbe type obtenue dans le cas de la composition $\text{La}_{9,67}\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$. Le frittage à 1700°C conduit à un retrait linéaire d'environ 18% et à une densité relative de 98%.

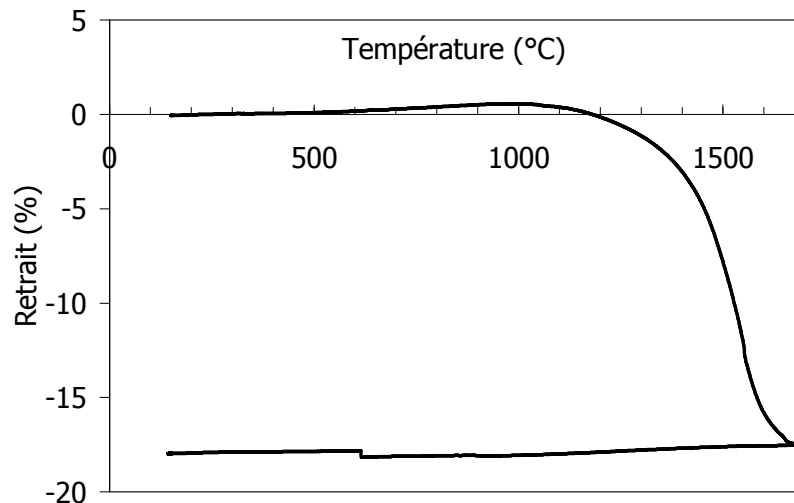


Figure II-22 : Analyse dilatométrique d'une poudre d'apatite $La_{9,67}Si_6O_{26,5}$, calcinée à 1500°C pendant 2h et attritée

3.2.7.1 Mise en évidence d'une pollution lors du frittage

Le frittage des pastilles s'effectue sur un support en zircone afin d'éviter toute réactivité. Les premiers essais ont montrés une pollution sur la surface des échantillons avec du molybdène due aux éléments chauffants du four (résistances en di-siliciure de molybdène). Afin de protéger les pastilles de celle-ci, ces dernières sont recouvertes par un creuset en alumine (Figure II-23).

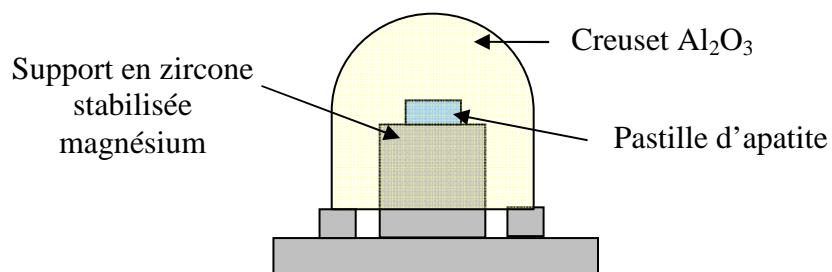


Figure II-23: Schéma du montage utilisé dans le four pour protéger les pastilles de la pollution lors du frittage

Le cycle thermique de référence choisi à partir des résultats de la thèse d'A. Vincent consiste en un frittage à 1625°C sous air pendant 30min, avec des vitesses de montée et de descente en température de 150°C/h. Celui-ci a été modifié par la suite afin de connaître l'influence de la durée et de la température de frittage sur les propriétés des céramiques. Les températures de frittage varient de 1550°C à 1675°C et les durées de palier de 30 minutes à 5 heures. Les rampes de montée et de descente en température sont restées inchangées.

Malgré le montage utilisé pour éviter la pollution des échantillons, l'analyse par DRX de la surface de certains échantillons a montré la présence de la phase $\text{La}_6\text{MoO}_{12}$ (Fiche JCPDS : 00-034-1220) (Figure II-24). C'est pourquoi, avant toute analyse des propriétés, la surface de l'échantillon est polie à l'aide d'un disque en carbure de silicium. Une analyse de diffraction des rayons X confirme la disparition de la phase à base de molybdène. Il est également à noter que le polissage induit un élargissement des pics de diffraction qui est probablement dû à des changements de microstructure.

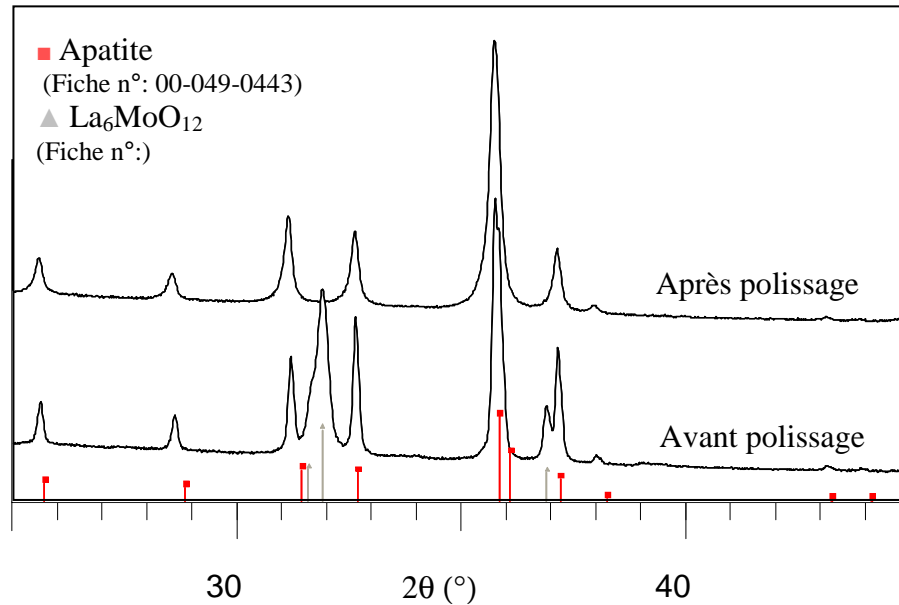


Figure II-24: Diagrammes de diffraction des rayons X d'une pastille d'apatite $\text{La}_9\text{Ba}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ avant et après polissage

3.2.7.2 Caractéristiques des pastilles obtenues

La densité apparente des pastilles est mesurée par la méthode de la poussée d'Archimède (Annexe 2). Quels que soient la composition et le cycle thermique, les pastilles obtenues ont une densité relative supérieure à 97%. De plus, des analyses par diffraction des rayons X ont été menées afin de connaître la pureté des échantillons. Les résultats obtenus sont regroupés en Annexe 3. Pour toutes les pastilles, exceptées celles de composition $\text{La}_{9,83}\text{Si}_6\text{O}_{26,75}$, $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ et $\text{La}_{9,5}\text{Si}_{5,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_{26,5}$, la seule phase cristallisée est l'apatite.

3.2.8 Frittage SPS

Afin d'augmenter la densité et d'étudier l'effet de la microstructure, des essais de frittage SPS (Spark Plasma Sintering) ont été réalisés au Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des MATériaux. Les poudres utilisées sont celles préalablement

calcinées à 1500°C pendant 2h puis attritées de composition $\text{La}_{9,67}\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ et $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,5}\text{Mg}_{0,5}\text{O}_{26,5}$. Le frittage SPS est un frittage sous charge uni-axiale. Contrairement aux autres types de frittage sous charge, la montée en température est assurée par des pulses de courant de très forte intensité (typiquement 3000 A pour nos matériaux) qui traversent l'échantillon et la matrice de frittage qui le contient. Le principe de l'appareil utilisé (SPS-Syntex, Sumitomo) est présenté *Figure II-25*. Cette méthode permet d'élever la température avec un minimum d'inertie calorifique et de densifier une poudre métallique ou céramique en quelques minutes seulement (de 15 à 30 mn en moyenne). Les caractéristiques des pastilles obtenues sont regroupées en *Annexe 3*.

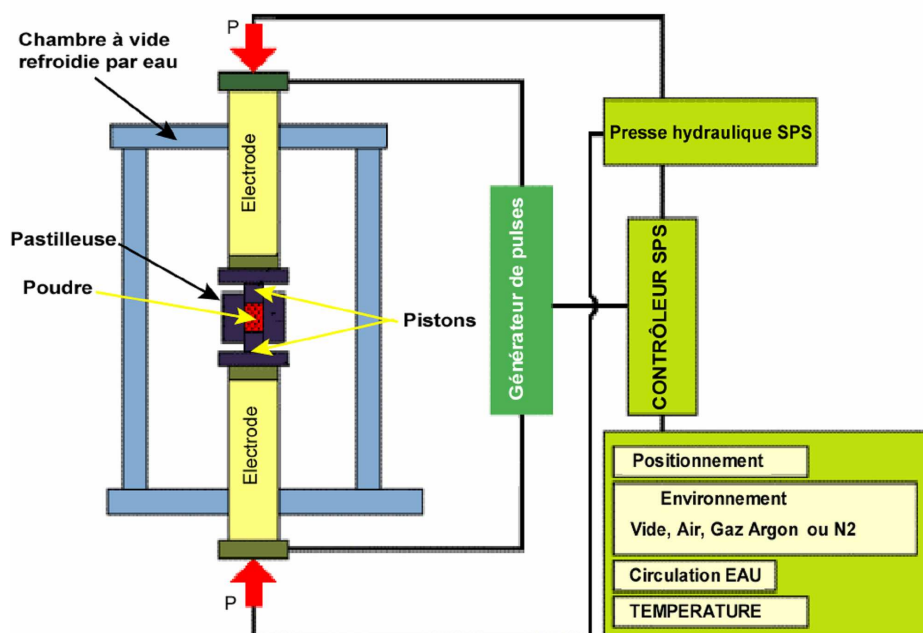


Figure II-25 : Principe de fonctionnement du frittage SPS [110]

3.3 Poudres d'apatite pour les analyses structurales

3.3.1 Synthèse

La synthèse de poudres pures a également été nécessaire notamment pour les analyses structurales (diffraction des neutrons, RMN, spectroscopie Raman). Selon les apatites et l'avancement de la thèse, différentes méthodes ont été utilisées pour obtenir ces poudres pures d'apatite.

Globalement, sauf pour les exceptions décrites à la fin de ce paragraphe, les poudres d'apatites sont obtenues par calcination à 1625°C pendant 30 min de la poudre attritée. En ce

qui concerne l'apatite de composition $\text{La}_9\text{Ba}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$, une calcination directe des précurseurs à 1625°C pendant 30 min après l'étape de broyage à sec a permis l'obtention d'apatite pure comme l'avait préconisé A. Vincent dans sa thèse. De plus, pour parvenir à une poudre d'apatite $\text{La}_{9,83}\text{Si}_{5,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{26,5}$ pure, une attrition des précurseurs après le broyage à sec puis une calcination directe à 1625°C pendant 30 minutes ont été réalisées.

3.3.2 Caractéristiques principales

3.3.2.1 Pureté chimique

Afin de vérifier la composition chimique des poudres d'apatites, des analyses spectrométrie à source plasma inductif (ICP) ont été réalisées (Tableau II-5).

Composition	% massique expérimental / théorique						
	La	Si	Ba	Mg	Al	Ge	P
$\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$	$68,9 \pm 2,8$ 68,9	$8,6 \pm 0,9$ 9,0					
$\text{La}_{9,5}\text{Si}_6\text{O}_{26,25}$	$69,4 \pm 2,8$ 68,8	$8,8 \pm 0,9$ 8,8					
$\text{La}_{9,67}\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$	$69,1 \pm 2,8$ 69,4	$8,6 \pm 0,9$ 8,7					
$\text{La}_{9,83}\text{Si}_6\text{O}_{26,75}$	$69,7 \pm 2,8$ 69,6	$8,5 \pm 0,9$ 8,6					
$\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$	$70,3 \pm 2,9$ 69,8	$8,2 \pm 0,8$ 8,5					
$\text{La}_9\text{Ba}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$	$63,3 \pm 2,6$ 63,1	$8,0 \pm 0,8$ 8,5	$6,7 \pm 0,6$ 6,9				
$\text{La}_8\text{Ba}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$	$57,9 \pm 2,3$ 56,4	$8,6 \pm 0,9$ 8,6	$12,4 \pm 0,5$ 13,9				
$\text{La}_{9,5}\text{Si}_{5,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_{26,5}$	$69,5 \pm 2,8$ 69,0	$8,0 \pm 0,8$ 8,1					$0,81 \pm 0,05$ 0,81
$\text{La}_{9,67}\text{Si}_{5,5}\text{Ge}_{0,5}\text{O}_{26,5}$	$69,5 \pm 2,8$ 68,6	$7,1 \pm 0,7$ 7,9				$1,9 \pm 0,1$ 1,9	
$\text{La}_{9,83}\text{Si}_{5,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{26,5}$	$71,2 \pm 2,9$ 69,8	$8,4 \pm 0,9$ 7,9			$0,64 \pm 0,06$ 0,69		
$\text{La}_{10}\text{Si}_{5,5}\text{Mg}_{0,5}\text{O}_{26,5}$	$70,6 \pm 2,9$ 70,2	$7,2 \pm 0,7$ 7,8		$0,60 \pm 0,04$ 0,60			
$\text{La}_{9,8}\text{Si}_{5,7}\text{Mg}_{0,3}\text{O}_{26,4}$	$70,0 \pm 2,8$ 69,8	$7,6 \pm 0,7$ 8,2		$0,36 \pm 0,02$ 0,37			

Tableau II-5 : Analyses chimiques des poudres d'apatite par ICP

Elles confirment la composition théorique à l'incertitude de mesure près. Contrairement aux observations décrites dans certains articles (voir Chapitre 1 paragraphe 2.2.3.3), la volatilisation du germanium n'a pas été observée. Seul le taux de baryum dans l'apatite $\text{La}_8\text{Ba}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$ est légèrement inférieur à celui attendu. Une volatilisation d'une partie du baryum peut être envisagée lors de la formation de la phase liquide, au cours du frittage.

De plus, il est possible de retrouver sous forme d'impuretés (<200ppm), du zirconium provenant du broyage par attrition et du molybdène provenant d'une pollution par les résistances du four.

3.3.2.2 Pureté des phases

L'ensemble des diagrammes de diffraction de rayons X obtenus pour les différentes poudres est présenté en *Annexe 4*. Pour chaque composition, un affinement des paramètres de maille par la simulation de l'ensemble du diagramme (all pattern matching) a été réalisé à l'aide du logiciel Jana2000 [111]. A partir de ceux-ci et de la composition théorique, il est possible de calculer la densité théorique correspondante. Les résultats sont regroupés dans le *Tableau II-6*.

Composition	a(Å)	c(Å)	Densité théorique (g.cm ⁻³)	Volume (Å ³)
La _{9,33} Si ₆ O ₂₆	9,7273(2)	7,1903(2)	5,2980(2)	589
La _{9,5} Si ₆ O _{26,25}	9,7272(2)	7,1851(2)	5,3798(7)	589
La _{9,67} Si ₆ O _{26,5}	9,7209(1)	7,1892(1)	5,4617(1)	588
La _{9,83} Si ₆ O _{26,75}	9,72544(7)	7,18688(7)	5,53227(8)	589
	<i>Et phase secondaire La₂SiO₅</i>			
La ₁₀ Si ₆ O ₂₇	9,7256(1)	7,1678(2)	5,6102(1)	587
	<i>Et phase secondaire La₂SiO₅</i>			
La ₉ Ba ₁ Si ₆ O _{26,5}	9,7440(2)	7,2678(2)	5,4999(2)	598
La ₈ Ba ₂ Si ₆ O ₂₆	9,77414(9)	7,3292(1)	5,39411(8)	606
La _{9,5} Si _{5,5} Po _{0,5} O _{26,5}	9,7275(2)	7,1748(2)	5,4026(2)	587
	<i>Et phase secondaire n'ayant pu être identifiée</i>			
La _{9,67} Si _{5,5} Ge _{0,5} O _{26,5}	9,7460(4)	7,2070(3)	5,4825(5)	593
La _{9,83} Si _{5,5} Al _{0,5} O _{26,5}	9,7268(2)	7,2072(2)	5,5023(2)	590
La ₁₀ Si _{5,5} Mg _{0,5} O _{26,5}	9,7405(3)	7,2279(9)	5,5333(4)	594
La _{9,8} Si _{5,7} Mg _{0,3} O _{26,4}	9,7338(2)	7,2110(2)	5,4737(3)	591
	<i>Phase secondaire La₂SiO₅</i>			

Tableau II-6: Paramètres de maille des poudres d'apatites déterminées par pattern matching des données de diffraction des rayons X

- Apatites non substituées

Les analyses de phases montrent que, pour un taux de lanthane allant de 9,33 ($\delta=0$) à 9,67 ($\delta=0,5$), les poudres d'apatite sont pures. En revanche, au-delà (9,83-10), la phase secondaire, La₂SiO₅, apparaît en proportion d'autant plus importante que le taux de lanthane est élevé. Il semble que la structure apatite ne puisse pas accommoder plus de 0,5 oxygène supplémentaire par maille [71]. Il est à noter que la densité réelle des matériaux contenant une

phase secondaire est différente de la densité théorique calculée dans le *Tableau II-6* et n'a pas été déterminée.

Pour les apatites pures, les volumes de maille sont similaires. L'ajout de lanthane dans la structure est couplé avec la diminution du taux de lacunes cationiques et l'augmentation du taux d'oxygène. Des phénomènes de répulsion anion-anion sont mis en jeu dans le cas de la présence de lacunes sur le site du lanthane. Iwata et al [112] observent l'augmentation du paramètre *a* et la diminution du paramètre *c* pour des apatites de compositions sous-stœchiométriques en oxygène de type $\text{La}_{9,33-2x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2-3x}$ ($x = 0,085, 0,06$ et 0), le volume de la maille restant constant à 589 \AA^3 .

- Apatites substituées

Comme observé dans les études précédentes, la substitution du lanthane par le baryum (cation plus volumineux) conduit à une augmentation significative des paramètres de maille. L'augmentation est environ deux fois plus importante pour le paramètre *c* que pour le paramètre *a* quand on passe de $\text{La}_9\text{Ba}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ à $\text{La}_8\text{Ba}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$.

En ce qui concerne l'apatite substituée au phosphore, il n'a pas été possible d'obtenir une phase pure, des phases secondaires n'ayant pu être identifiées sont détectées. En revanche, les apatites substituées sur le site du silicium par Al^{3+} , Mg^{2+} ou Ge^{4+} sont pures. En ce qui concerne $\text{La}_{9,67}\text{Si}_{5,5}\text{Ge}_{0,5}\text{O}_{26,5}$, les paramètres de maille *a* et *c* sont plus élevés d'environ $0,02 \text{ \AA}$ par rapport à $\text{La}_{9,67}\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$. Ceci est dû au fait que le germanium est plus volumineux que le silicium. L'ajout de Mg et d'Al dans la structure (apatites $\text{La}_{9,83}\text{Si}_{5,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{26,5}$, $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,5}\text{Mg}_{0,5}\text{O}_{26,5}$) conduit également à une augmentation des paramètres de maille, conséquence de plusieurs effets : la modification de la taille du cation, de la valence par rapport au silicium et la modification du taux de lanthane.

4 Elaboration des phases La_2SiO_5 et $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

Les composés La_2SiO_5 et $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, phases secondaires couramment rencontrées lors de l'élaboration des apatites, ont été synthétisés sous forme de poudre afin de servir de référence dans le cadre des analyses spectroscopiques (Raman et résonance magnétique nucléaire). En effet, leurs structures sont particulièrement intéressantes : la structure de La_2SiO_5 est constituée de tétraèdres isolés SiO_4 alors que celle de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ est composée de groupements Si_2O_7 (tétraèdres liés par les sommets).

D'après le diagramme de phase $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (Figure I-5), La_2SiO_5 et $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ sont thermodynamiquement stables entre 1400°C et 1500°C . Une calcination à ces températures avec des temps assez longs devrait donc conduire à l'obtention d'une phase pure.

Tout d'abord pour obtenir La_2SiO_5 , une calcination à 1500°C , pendant 10h a été réalisée. Le diagramme de diffraction des rayons X correspondant est présenté Figure II-26. La phase La_2SiO_5 est majoritaire avec de l'apatite comme phase secondaire et une faible proportion de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. La pureté de la poudre obtenue est cependant suffisante pour que celle-ci puisse servir de référence dans le cadre des analyses spectroscopiques.

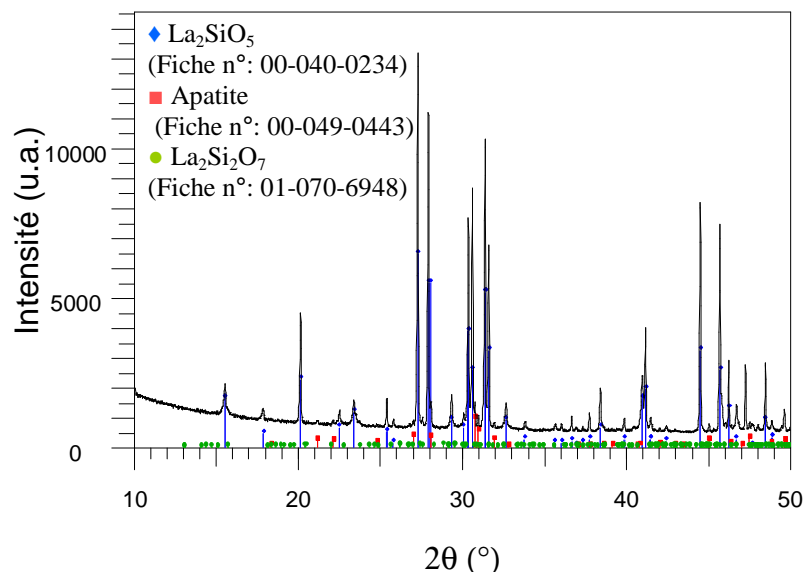


Figure II-26: Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre de La_2SiO_5

En ce qui concerne la poudre de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, une réaction avec le creuset en alumine a été observée à 1500°C . Le traitement thermique a donc été réalisée à 1400°C pendant 80h afin d'obtenir la pureté suffisante. Le diagramme de diffraction des rayons X est présenté en Figure II-27. La phase $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ est majoritaire mais on retrouve en faible proportion la phase apatite.

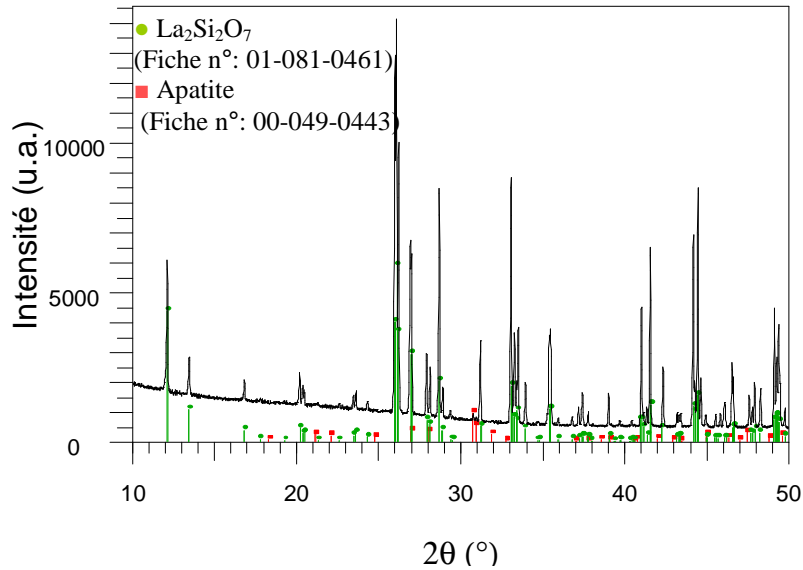


Figure II-27 : Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre de $La_2Si_2O_7$

5 Conclusion

Cette étude, nous a permis de mettre en évidence que le procédé d'élaboration d'échantillons massifs développé sur l'apatite $La_9Sr_1Si_6O_{26,5}$ est transposable aux compositions d'apatite que nous avons choisies d'étudier. Il a permis l'obtention de céramiques d'apatites pures et denses pour la plupart des compositions. En revanche, le procédé d'élaboration des poudres d'apatites a dû être optimisé pour chaque composition afin d'obtenir les poudres les plus pures possibles.

Plus particulièrement, en ce qui concerne les apatites non substituées, il est intéressant de noter qu'il n'a pas été possible de synthétiser des apatites pures pour un taux d'oxygène supérieur à 26,5. En accord avec des études précédentes, il semble que la structure de l'apatite ne puisse pas accommoder plus de 0,5 oxygène supplémentaire par maille.

De plus, l'ajout de phosphore sur le site du silicium induit également des phases secondaires.

Enfin, les composés La_2SiO_5 et $La_2Si_2O_7$ ont été synthétisés et serviront de références dans la suite de notre étude.

La microstructure et les propriétés électrochimiques des céramiques obtenues ont ensuite été caractérisées. Leur étude fait l'objet du chapitre suivant.

Chapitre 3 :

Microstructures et propriétés électrochimiques

1 Introduction

Ce chapitre a pour objectif d'étudier les propriétés électrochimiques des électrolytes apatites synthétisés, en les corrélant à leur microstructure et à leur composition chimique (stœchiométrie, substitutions).

La première partie de ce chapitre est consacrée à la présentation de la spectroscopie d'impédance, technique de mesure des propriétés électrochimiques généralement utilisée. Les parties suivantes présenteront à la fois les résultats des études microstructurales et les résultats électrochimiques afin de dégager les paramètres principaux gouvernant les propriétés de conduction.

2 La spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance est une technique couramment utilisée en électrochimie pour la mesure des propriétés électriques des matériaux.

2.1 *Principe*

En mode potentiostatique, la méthode consiste à appliquer au système une tension sinusoïdale de faible amplitude $E(\omega)$ et à mesurer le courant résultant. La tension appliquée doit être faible (typiquement entre 10 et 50 mV) afin de rester dans le domaine de linéarité du système (*Figure III-1*). Ainsi, la réponse à la perturbation est un courant $I(\omega)$ sinusoïdal qui peut être déphasé par rapport à la tension d'entrée.

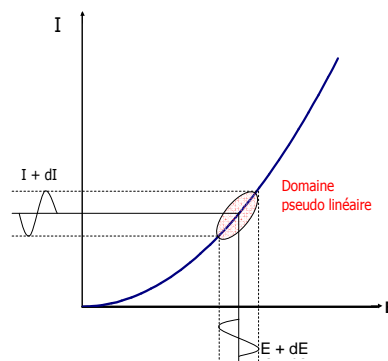


Figure III-1 : Domaine de pseudo-linéarité

L'impédance est représentée par le nombre complexe suivant :

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{I(\omega)} = |Z| \exp(j\varphi) = |Z|(\cos \varphi + j \sin \varphi) = \text{Re}(Z) + j \text{Im}(Z)$$

avec $|Z|$ le module et φ le déphasage.

Plusieurs types de représentations peuvent être utilisés, les plus courantes étant le diagramme de Nyquist (partie imaginaire de $Z(\omega)$ en fonction de sa partie réelle) et le diagramme de Bode ($\log|Z|$ et φ en fonction de ω).

Dans le cas des électrolytes céramiques, le diagramme d'impédance peut classiquement se décomposer en deux parties selon l'intervalle de fréquence considéré (*Figure III-2*) :

- le domaine des hautes fréquences qui correspond aux propriétés intrinsèques du matériau (grains et éléments bloquants : joints de grains, porosité, phase secondaire, ...),
- le domaine des basses fréquences qui est caractéristique des phénomènes électrochimiques se déroulant à l'électrode (transfert de charge, absorption, diffusion, ...).

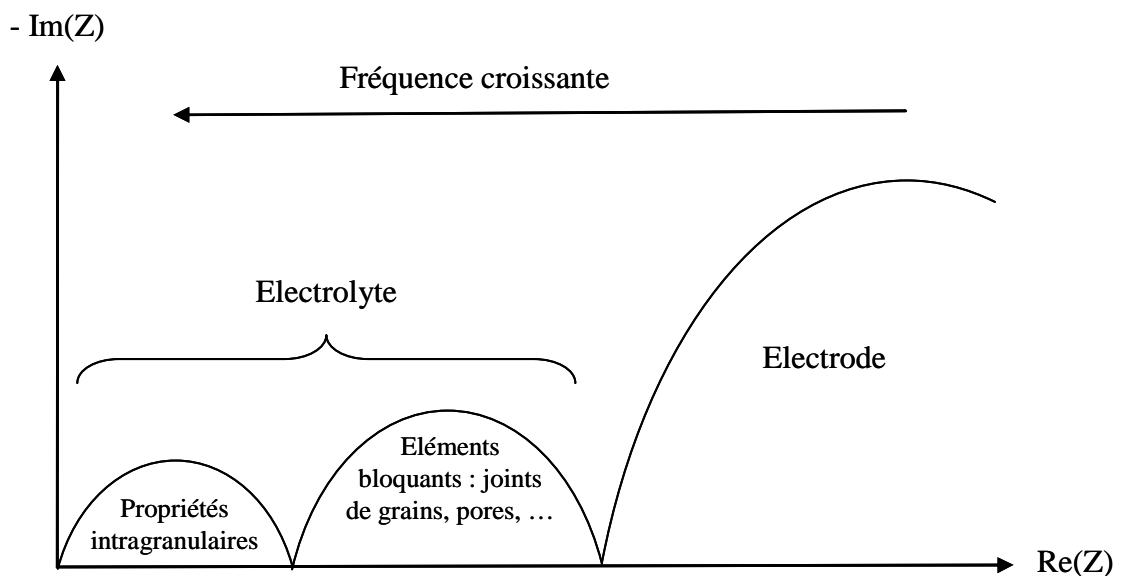


Figure III-2 : Diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist

2.2 Dispositif expérimental

Les mesures sont réalisées avec un analyseur de fréquence de type SOLARTRON 1260 pour une température d'échantillon comprise entre 200°C et 900°C sous air. La gamme de fréquences balayée est comprise entre 10^{-2} et 10^6 Hz. L'amplitude du signal sinusoïdal en tension varie de 30 à 50 mV, domaine de linéarité vérifié dans le cas de l'apatite. Les mesures sont réalisées à l'abandon (c'est-à-dire sans polarisation continue, à $I = 0A$).

Pour l'étude des propriétés électrochimiques de l'électrolyte, les deux électrodes consistent en des dépôts de platine réalisés au pinceau à partir d'une laque de platine (6929 Engelhard) et recuits trente minutes à 900°C sous air. La collecte du courant est assurée par deux grilles de platine maintenues par pression mécanique sur chaque face de la pastille (Figure III-3).

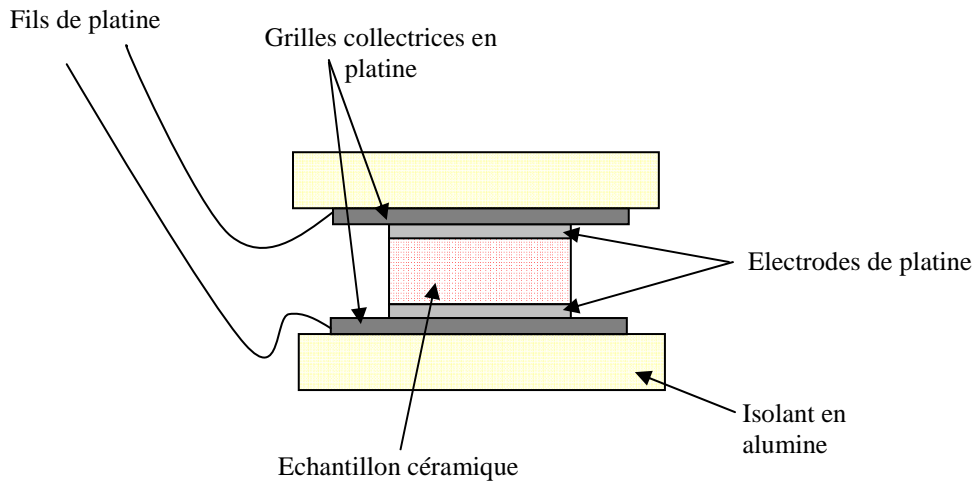


Figure III-3 : Schéma de montage d'une cellule électrochimique

2.3 Interprétation des diagrammes d'impédance

Comme le montre la Figure III-2, les diagrammes d'impédance dans le plan de Nyquist sont constitués d'une succession d'arcs de cercle qu'il est plus ou moins difficile de séparer. La décomposition des diagrammes d'impédance est réalisée à l'aide du logiciel Zview commercialisé par SOLARTRON.

Expérimentalement, ces arcs de cercle peuvent être décentrés par rapport à l'axe des réels (Figure III-4).

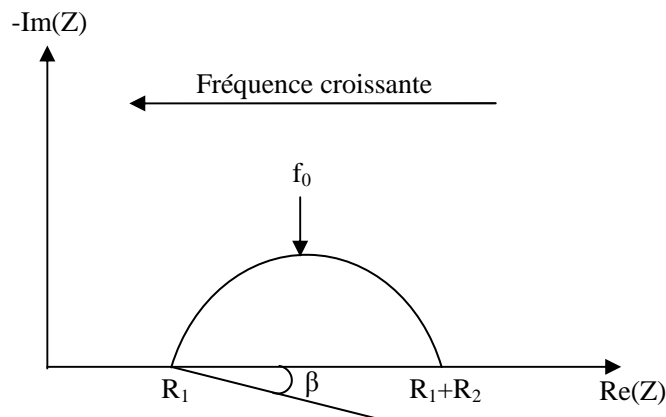


Figure III-4 : Diagramme d'impédance caractéristique dans le plan de Nyquist

La distribution en fréquence pour chaque arc de cercle obéit à l'équation :

$$Z = R_1 + \frac{R_2}{\left[1 + \left(j \frac{f}{f_0}\right)\right]^{\left(1 - \frac{2\beta}{\pi}\right)}}$$

où R_1 est le point d'intersection à haute fréquence du demi-cercle avec l'axe des réels, R_2 est la différence entre le point d'intersection basse fréquence et R_1 , f la fréquence du signal de mesure alternatif, f_0 est la fréquence de relaxation et β représente le paramètre angulaire de « décentrage » du demi-cercle (*Figure III-4*).

Pour chaque arc de cercle observé, les paramètres caractéristiques sont donc :

- **La résistance R_2** qui est obtenue en effectuant la différence entre les valeurs des deux points d'intersection du demi-cercle considéré avec l'axe des réels. A partir de R_2 , il est possible de calculer la conductivité :

$$\sigma = \frac{1}{R_2} \times \frac{l}{S}$$

où l est l'épaisseur de l'échantillon et S sa surface. Le rapport (l/S) constitue le facteur géométrique de l'échantillon.

- **La fréquence de relaxation f_0** qui est associée à un phénomène électrochimique :

$$f_0 = \frac{\omega_0}{2\pi}$$

où ω_0 représente la pulsation de résonance, elle est déterminée au sommet de l'arc de cercle considéré.

- **La capacité moyenne C** . A partir des deux paramètres précédents, il est possible de déduire la capacité moyenne C associée à la relaxation considérée :

$$R_2 C f_0 2\pi = 1$$

Le calcul de ce paramètre permet l'identification des phénomènes lors de l'analyse des diagrammes d'impédance. Si la constante diélectrique du matériau est connue (par exemple 27 F.cm^{-1} pour 8YSZ), il est possible de déduire la capacité spécifique moyenne des grains du matériau selon :

$$C = \epsilon \epsilon_0 \frac{1}{S}$$

avec ϵ_0 la permittivité du vide ($8,8542 \cdot 10^{-14} \text{ F.cm}^{-1}$), S la surface de l'échantillon et l son épaisseur.

- **L'angle de « décentrage » β** . Il s'agit de l'angle qui mesure le décentrage d'un demi-cercle sur un diagramme d'impédance de Nyquist. Il traduit le comportement non idéal des composantes résistives et/ou capacitives de la relaxation considérée. Il est lié à l'hétérogénéité du matériau céramique étudié.

Un demi-cercle (*Figure III-4*) peut être décrit par le circuit électrique équivalent suivant (*Figure III-5*) :

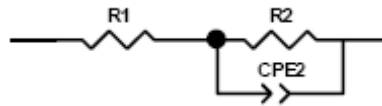


Figure III-5 : Circuit électrique équivalent d'un arc de cercle décentré

Les paramètres caractéristiques accessibles (via Zview) sont :

- les résistances R_1 et R_2 ,
- n , le facteur de décentrage avec $\beta = (1 - n) \cdot \frac{\pi}{2}$
- CPE_2 (Elément à Phase Constante) qui est caractéristique du comportement non idéal des composantes capacitives de la relaxation considérée.

L'impédance Z est alors définie comme :

$$Z = R_1 + \frac{R_2}{1 + R_2 CPE_2 (j\omega)^n}$$

Les caractéristiques associées sont :

$$C = R_2^{\left(\frac{1-n}{n}\right)} CPE_2^{\left(\frac{1}{n}\right)}$$

$$f_0 = \frac{1}{2\pi (R_2 CPE_2)^{\frac{1}{n}}}$$

2.4 Cas des apatites : Exemple $La_{9,67}Si_6O_{26,5}$

Afin d'illustrer l'interprétation des spectres d'impédance dans le cas des apatites, les résultats concernant une pastille de composition $La_{9,67}Si_6O_{26,5}$ frittée à 1625°C pendant 30 minutes sont présentés dans ce paragraphe.

A 300°C, la réponse électrochimique de l'électrolyte peut se décomposer en trois arcs de cercles (Figure III-6) :

- un arc de cercle à haute fréquence ($10^5 - 10^6$ Hz),
- un arc de cercle, large et décentré à moyenne fréquence ($5 \times 10^3 - 10^5$ Hz)
- un arc de cercle à plus basse fréquence ($10^{-2} - 5 \times 10^3$ Hz)

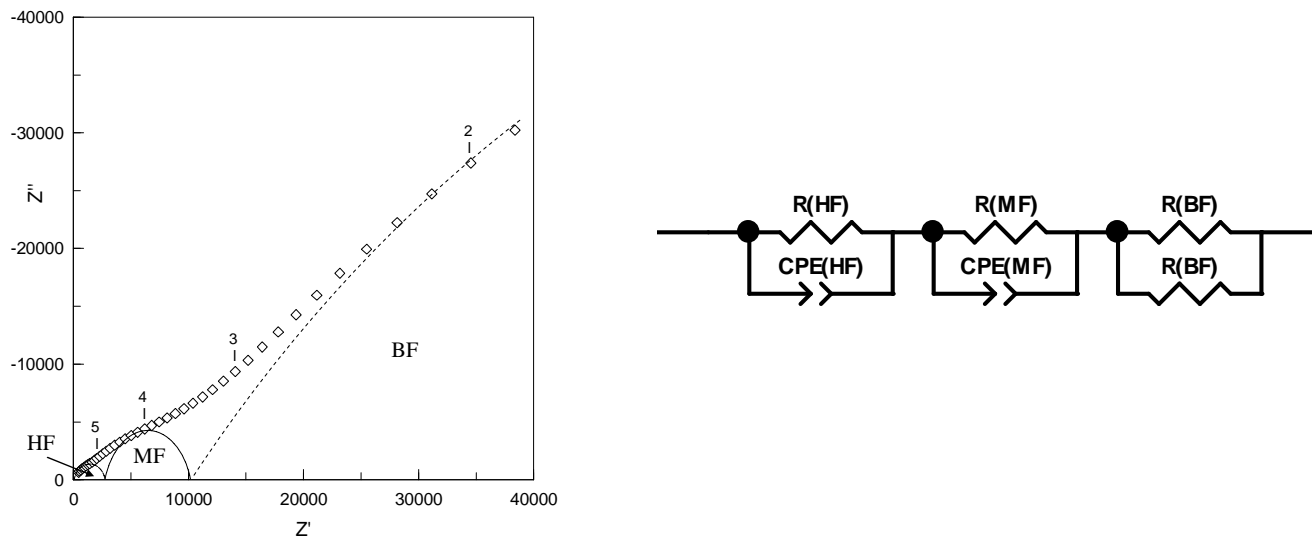


Figure III-6 : Diagramme de Nyquist à 300°C et circuit électrique équivalent correspondant à la réponse électrochimique d'un échantillon d'apatite $La_{9,67}Si_6O_{26,5}$ fritté à 1625°C-30min

La contribution basse fréquence (BF) correspond à la réponse électrochimique des électrodes de platine car sa capacité calculée est voisine de 10^{-6} F.cm². La contribution haute fréquence présente une capacité de l'ordre de 10^{-11} F.cm² et est attribuée aux grains d'apatite par analogie avec les travaux d'A. Brisse [75]. La contribution apparaissant à moyenne fréquence de capacité 10^{-9} F.cm² correspond à la réponse électrochimique des joints de grains. La séparation des contributions à moyenne et haute fréquence est difficile. Le calcul des fréquences de relaxation de ces contributions a été seulement possible à 200°C et 300°C. Le diagramme de Schouler correspondant ($\log f_0$ en fonction de $1000/T$) a permis de mettre en évidence que le rapport $[\log(f_0(\text{HF}))/\log(f_0(\text{MF}))]$ est égal à 1,4 contre 2,5 pour 8YSZ. Les fréquences de relaxation des grains et des joints de grains sont donc très proches, ce qui

explique le chevauchement des deux contributions et la difficulté pour les séparer avec précision.

A partir de 400°C, compte tenu du domaine de fréquences balayé, la contribution des grains (haute fréquence) n'est plus observable. La réponse électrochimique des électrodes est comprise entre 10^{-2} et 10^4 Hz (Figure III-7).

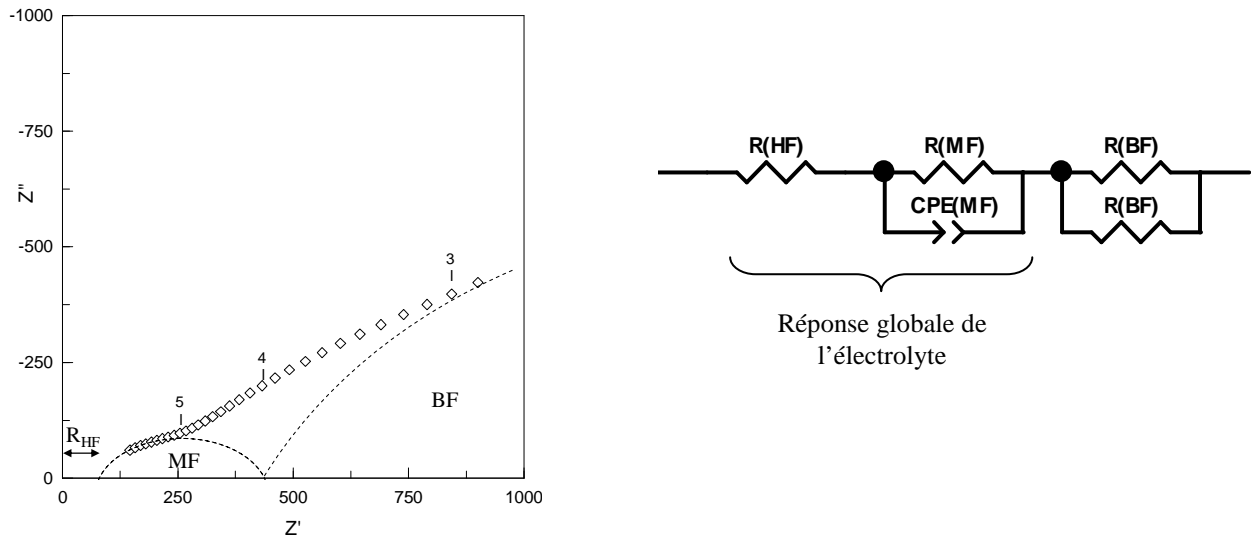


Figure III-7: Diagramme de Nyquist à 500°C et circuit électrique équivalent correspondant à la réponse électrochimique d'un échantillon d'apatite $La_{9,67}Si_6O_{26,5}$ fritté à 1625°C-30min

Il est cependant possible de déduire la résistance des grains à partir du point d'intersection de l'arc de cercle correspondant aux moyennes fréquences avec l'axe des réels, la résistance $R(HF)$. Ainsi, les résistances respectives des grains et des joints de grains peuvent être identifiées. La Figure III-8 présente la variation de la conductivité des grains et des joints de grains dans une gamme de température allant de 200°C à 500°C. Pour cet échantillon, la conductivité des grains est supérieure à celle des joints de grains. A 300°C, un facteur d'environ 4 est mesuré entre la conductivité des grains ($6 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$) et celle des joints de grains ($1,5 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$). De plus, l'énergie d'activation des grains ($E_a = 0,86 \text{ eV}$) est supérieure à celle des joints de grains ($E_a = 0,72 \text{ eV}$). La conductivité totale de l'apatite $La_{9,67}Si_6O_{26,5}$ semble ainsi être limitée par la conductivité des joints de grains.

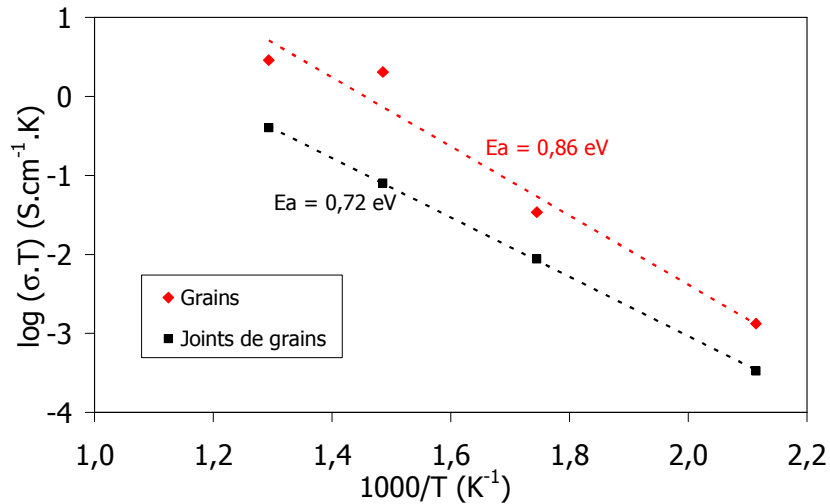


Figure III-8: Variation du logarithme de la conductivité (Diagramme d'Arrhenius) en fonction de la température pour les grains et les joints de grains de l'apatite $La_{9,67}Si_6O_{26,5}$ frittée à $1625^{\circ}C-30min$.

A partir de $700^{\circ}C$, seule la contribution des électrodes est observable (Figure III-9). La contribution globale de l'électrolyte se traduit par une résistance pure $R(\text{électrolyte})$. Celle-ci est déduite de l'intersection du diagramme de Nyquist à hautes fréquences avec l'axe des réels.

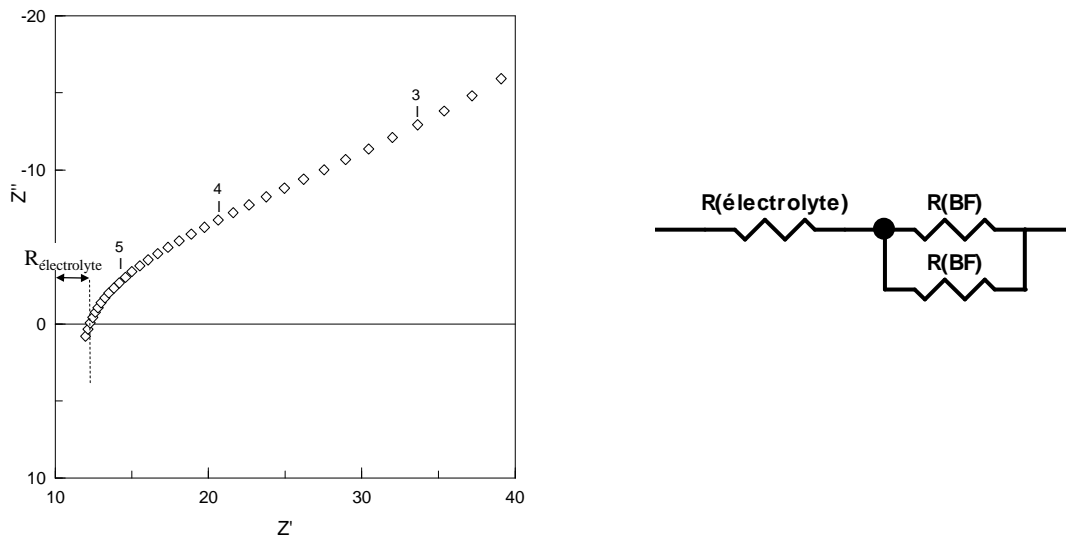


Figure III-9 : Diagrammes de Nyquist à $800^{\circ}C$ et circuit électrique équivalent correspondant à la réponse électrochimique pour un échantillon d'apatite $La_{9,67}Si_6O_{26,5}$ frittée à $1625^{\circ}C-30min$.

Dans la suite de ce chapitre, nous considérons la réponse globale de l'électrolyte ($\sigma_{ionique} = \sigma_{grains} + \sigma_{joints\ de\ grains}$) dans tout le domaine de température considéré.

Estimation de l'incertitude sur la mesure de conductivité

Il est important d'évaluer l'incertitude de mesure sur la valeur de conductivité obtenue à chaque température. Celle-ci dépend de la définition de l'arc de cercle lors de l'interprétation des données avec le logiciel Zview. En effet, des arcs de cercle légèrement différents peuvent être définis selon le nombre de points considéré. L'incertitude a été évaluée pour l'apatite $\text{La}_{9,67}\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ et les résultats sont regroupés sur le diagramme d'Arrhenius présenté en *Figure III-10*. Celle-ci est faible entre 300°C et 400°C, par exemple $\sigma_{300^\circ\text{C}} = 1,4 \times 10^{-5} \pm 0,2 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$. Elle augmente entre 500°C et 600°C ($\sigma_{500^\circ\text{C}} = 6 \times 10^{-4} \pm 2 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$), domaine de température dans lequel la contribution des joints de grains devient difficilement observable. Enfin entre 700°C et 900°C, l'incertitude est faible, par exemple $\sigma_{700^\circ\text{C}} = 1,15 \times 10^{-2} \pm 0,04 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$. Concernant l'énergie d'activation, une valeur de $0,84 \pm 0,02 \text{ eV}$ a été obtenue pour cette apatite.

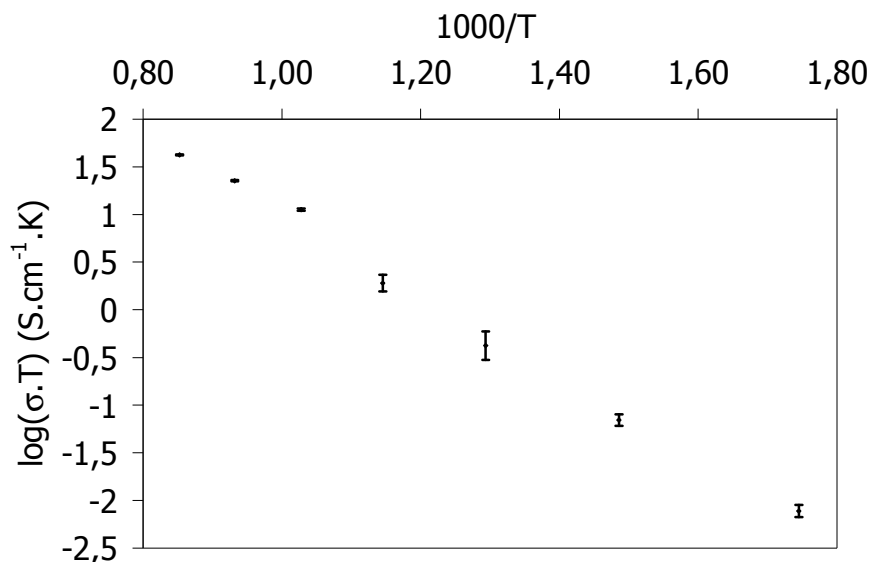


Figure III-10: Variation de la conductivité en coordonnées d'Arrhénius de l'apatite $\text{La}_{9,67}\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ frittée à 1625°C-30min avec représentation de l'erreur liée au fit pour chaque point

3 Apatites non substituées

3.1 *Influence de la stœchiométrie en oxygène sur les propriétés de conduction ionique*

La stœchiométrie en oxygène est un paramètre essentiel régissant les propriétés de conduction (cf *paragraphe I-2.2.4*). Ce paragraphe a pour but de déterminer la stœchiométrie optimale en oxygène des apatites silicatées de lanthane, c'est-à-dire celle qui conduit à la conductivité ionique la plus élevée. Pour cela, des pastilles d'apatites non substituées de stœchiométries différentes (compositions $\text{La}_{9,33+x}\text{Si}_6\text{O}_{26+3x/2}$ avec $0 \leq x \leq 0,5$) ont été frittées à 1625°C pendant 30 minutes sous air.

Comme mentionné dans le *paragraphe II-3.2.7.2* et dans l'*Annexe 3*, les analyses par diffraction des rayons X ont montré que les pastilles sont pures pour $x = 0, 0,17$ et $0,34$. Au-delà, pour $x = 0,5$, la phase secondaire La_2SiO_5 a été détectée. De plus, ces pastilles ont une densité relative de l'ordre de 96,7 et 97,4%. Dans le cas de l'apatite $\text{La}_{9,83}\text{Si}_6\text{O}_{26,75}$, la densité relative n'a pas pu être calculée. En effet, cette apatite contenant la phase secondaire La_2SiO_5 dont la proportion n'a pas été déterminée, la densité théorique du matériau n'est pas connue.

Dans un premier temps, la morphologie et la taille de grains de ces pastilles ont été observées par microscopie électronique à balayage. Pour cela, les échantillons ont été préalablement polis miroir et attaqués chimiquement à l'acide chlorhydrique bouillonnant afin de révéler les joints de grains. Cette méthode a été préférée à une attaque thermique pour éviter la formation de phases secondaires. Les images ont été acquises en mode électrons rétrodiffusés et ensuite traitées à l'aide du logiciel ImageJ (*Annexe 5*). Celui-ci a permis de définir pour chaque grain, le diamètre de Feret qui correspond pour ce logiciel à la plus grande distance entre deux tangentes parallèles à des côtés opposés de la particule (*Figure III-11*). Dans la suite, on notera d_f , la moyenne des diamètres de Feret des grains d'un échantillon.

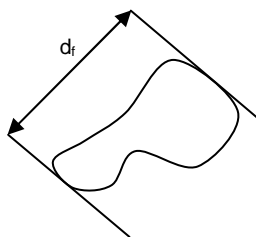


Figure III-11: Schéma présentant le diamètre de Feret d'un grain

Les clichés MEB obtenus ainsi que les diamètres de Feret correspondant sont indiqués sur la *Figure III-12*. La taille des grains varie légèrement selon les compositions, les diamètres de Feret moyen allant de 2,3 μm à 4,7 μm . La morphologie des grains semble quant à elle similaire. De plus, on remarque la présence de quelques pores (notamment sur l'échantillon $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$) qui sont soit intrinsèques au matériau (densité relative de l'ordre de 97%) soit dus à l'arrachement de grains lors du polissage. Enfin, l'image MEB de la pastille d'apatite de composition $\text{La}_{9,83}\text{Si}_6\text{O}_{26,75}$ montre des zones qui semblent plus creusées. Elles peuvent correspondre à la phase secondaire La_2SiO_5 qui serait plus attaquée par l'acide chlorhydrique que les grains d'apatites.

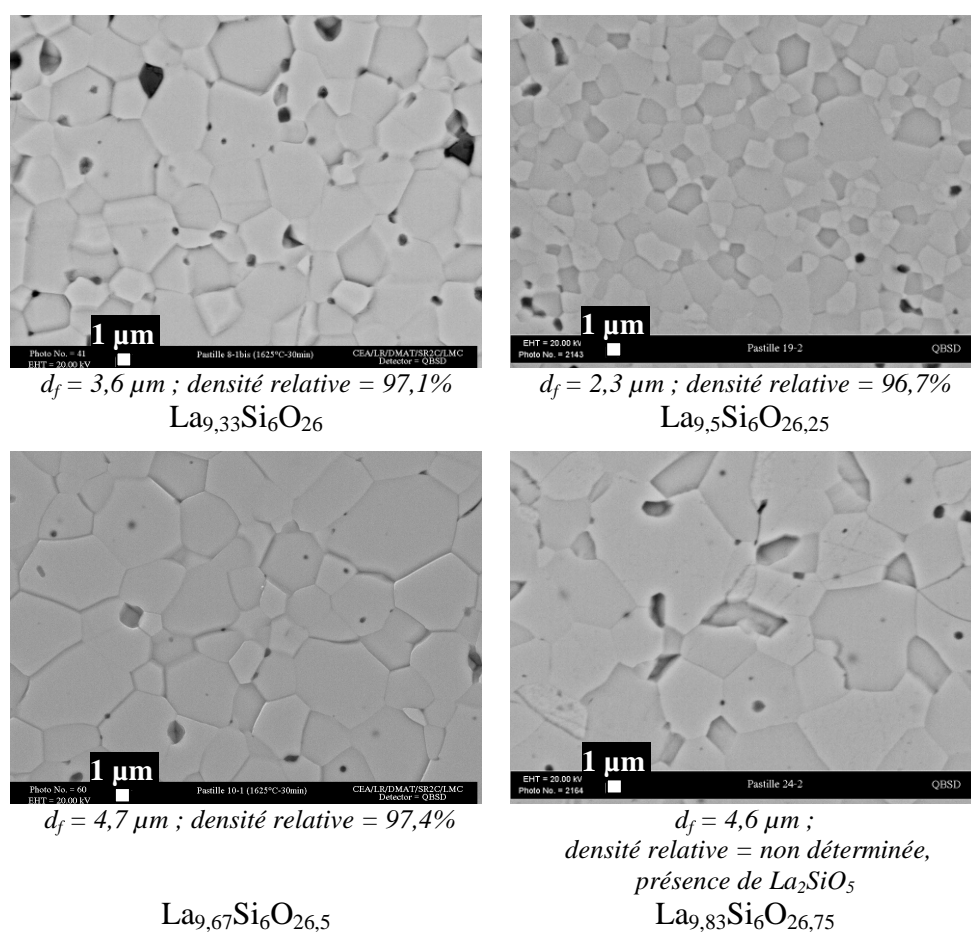


Figure III-12 : Clichés MEB d'échantillons d'apatites non substituées frittés à 1625°C pendant 30min sous air

Ces pastilles ont également été caractérisées par spectroscopie d'impédance. Les propriétés de conduction ionique (conductivité totale à 700°C et énergie d'activation) sont présentées dans le *Tableau III-1* et sur la *Figure III-13*. La conductivité augmente avec le taux d'oxygène (et le taux de lanthane) pour atteindre un maximum de $1,1 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ pour l'apatite de composition $\text{La}_{9,67}\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ (soit une conductivité multipliée par 30 par

rapport à celle de l'apatite $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$). Pour un taux d'oxygène plus important, apatite de composition $\text{La}_{9,83}\text{Si}_6\text{O}_{26,75}$, la conductivité diminue. Ceci semble s'expliquer par la présence de la phase secondaire La_2SiO_5 . Cependant, aucune contribution supplémentaire n'a pu être mise en évidence sur les spectres d'impédance associés. L'énergie d'activation, quant à elle, varie peu avec la composition.

Compositions	$\sigma_{700^\circ\text{C}}$ ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	E_a (eV)
$\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$	$3,1 \times 10^{-4}$	0,82
$\text{La}_{9,5}\text{Si}_6\text{O}_{26,25}$	$6,4 \times 10^{-4}$	0,83
$\text{La}_{9,67}\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$	$1,1 \times 10^{-2}$	0,86
$\text{La}_{9,83}\text{Si}_6\text{O}_{26,75}$ Mais présence de La_2SiO_5	4×10^{-3}	0,87

Tableau III-1 : Conductivité à 700°C et énergie d'activation d'échantillons d'apatites non substituées et de stœchiométries différentes

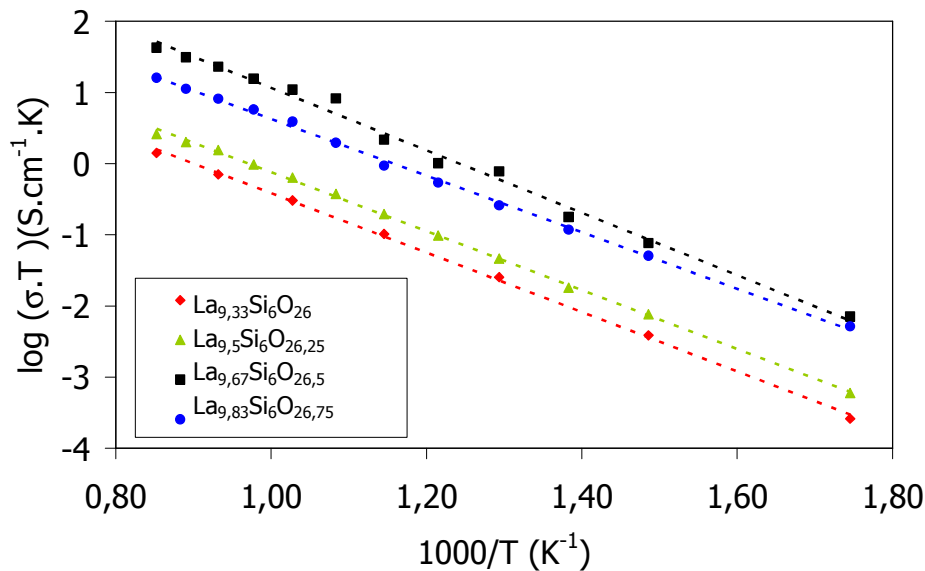


Figure III-13 : Diagramme d'Arrhenius des apatites non substituées de stœchiométries différentes

⇒ Conclusion : Ces résultats montrent que la stœchiométrie est un facteur essentiel pour les propriétés de conduction puisque, lorsque le taux d'oxygène passe de 26 à 26,5, la conductivité gagne environ deux ordres de grandeur. La conductivité ionique étant proportionnelle au nombre de porteurs de charge, ces résultats semblent indiquer le rôle prépondérant des ions interstitiels dans le mécanisme de conduction.

3.2 Etude plus précise de la composition $La_{9,67}Si_6O_{26,5}$

Les meilleures propriétés de conduction ont été obtenues pour l'apatite de composition $La_{9,67}Si_6O_{26,5}$, surstœchiométrique en oxygène. Nous avons donc étudié plus particulièrement ce matériau en fonction du cycle de frittage.

3.2.1 Influence du cycle de frittage naturel sur les propriétés de conduction ionique

Précédemment, dans le *paragraphe III.2.4*, nous avons montré que la conductivité des grains de l'apatite était supérieure à celle des joints de grains. Nous avons donc souhaité augmenter la taille des grains pour améliorer la conductivité ionique. Des cycles de frittage naturel avec des durées de palier plus longues (2,5 et 5 h) et une température de frittage plus élevée ($1675^{\circ}C$) ont été testés. Quel que soit le cycle de frittage, les analyses de diffraction des rayons X ont montré que les pastilles ne contiennent pas de phases secondaires cristallisées.

Les clichés MEB correspondant à chacun des échantillons, après polissage et attaque chimique, sont présentés en *Figure III-14*.

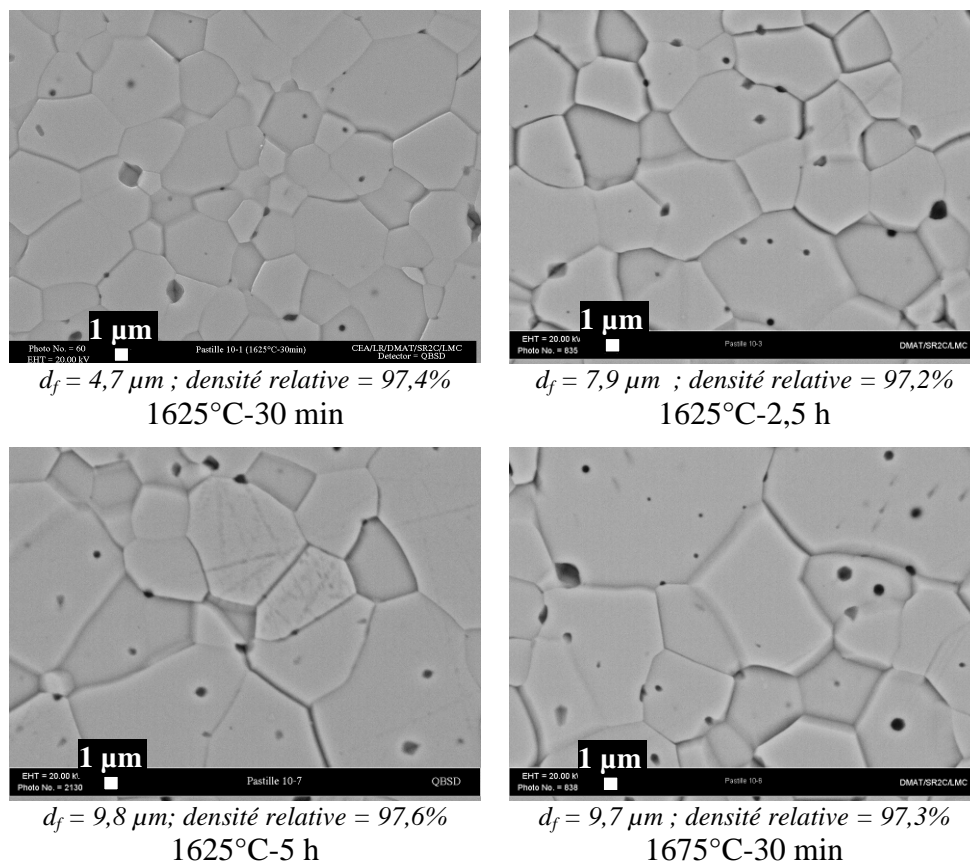


Figure III-14 : Clichés MEB d'échantillons d'apatites $La_{9,67}Si_6O_{26,5}$ différents cycles de frittage sous air

L'augmentation de la durée de palier à 1625°C de 30 minutes à 5 heures ainsi que de la température de frittage à 1675°C conduit à une augmentation de la taille des grains de 4,7 μm à 9,7 μm . La densité relative reste supérieure à 97%.

Les propriétés de conduction correspondantes aux différents échantillons sont regroupées dans le *Tableau III-2*.

Température de frittage (°C)	Durée de palier (h)	Densité relative (%)	d_f (μm)	$\sigma_{700^\circ\text{C}}$ ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	E_a (eV)
1625	0,5	97,4	4,7	$1,1 \times 10^{-2}$	0,86
1625	2,5	97,2	7,9	$1,1 \times 10^{-2}$	0,87
1625	5	97,6	9,8	$1,0 \times 10^{-2}$	0,85
1675	0,5	97,3	9,7	$1,3 \times 10^{-2}$	0,82

Tableau III-2 : Valeurs de conductivité et d'énergie d'activation d'échantillons d'apatite $\text{La}_{9,67}\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ pour différents cycles de frittage sous air

La valeur de la conductivité ionique ne varie pas avec la durée de palier à 1625°C, alors que la taille de grain double. Les énergies d'activation sont de l'ordre de $0,86 \pm 0,2$ eV. En revanche, la conductivité ionique mesurée pour le matériau fritté à plus haute température (1675°C) est légèrement supérieure (augmentation de 18%).

Dans le cadre de la thèse de C. Bonhomme [79, cf paragraphe I.2.4], une évolution similaire de la conductivité ionique avec le cycle de frittage a été observée. En effet, la conductivité ionique de l'apatite $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ ne varie pas avec la durée de palier à 1400°C alors que la taille des grains augmente. En revanche, un saut de conductivité est observé lorsque le matériau est fritté à plus haute température (1500°C). Des phases secondaires de type La_2SiO_5 et $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ont été mises en évidence, par microscopie électronique en transmission (MET) et EDS, uniquement dans les matériaux frittés à 1400°C. Ces phases secondaires constitueraient probablement un frein à la conductivité ionique.

Dans la cas de l'apatite $\text{La}_{9,67}\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ étudiée ici, aucune phase secondaire n'a été détectée par diffraction des rayons X. Cependant, la limite de détection généralement admise avec cette technique est d'environ 2% en volume de phases cristallisées. Aussi, afin de localiser d'éventuelles phases secondaires et de déterminer plus précisément la nature des joints de grains, des analyses par microsonde de Castaing et par Microscopie Electronique à Transmission (MET) ont été réalisées.

3.2.2 Analyse de la composition chimique par microsonde de Castaing

La microsonde de Castaing (*Annexe 2*) a été utilisée pour évaluer l'homogénéité chimique de l'échantillon fritté à 1625°C pendant 30 min, en réalisant des analyses élémentaires quantitatives. Compte tenu du diamètre de la sonde, le volume d'interaction électron-matière est d'environ 1 μm^3 .

Les analyses quantitatives ont été menées par spectrométrie de dispersion en longueur d'onde (WDS) sur 30 points de mesure, répartis de manière aléatoire à la surface de l'échantillon (20 kV, 30 nA, 30 s/point). Les résultats sont présentés ci-après sous la forme d'un graphique (*Figure III-16*) et d'un tableau (*Tableau III-3*) reprenant la valeur moyenne et l'écart type. Les paramètres de mesure ont été ajustés de telle sorte que l'erreur statistique sur le taux de comptage par point soit négligeable. Ainsi, l'écart type mesuré renseigne directement sur la dispersion en composition du matériau.

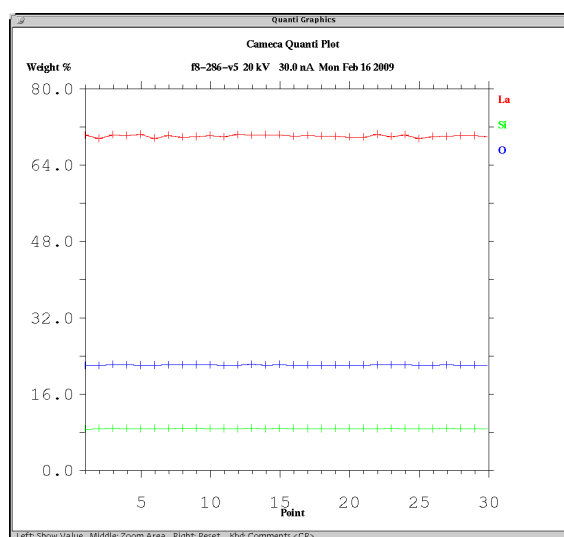


Figure III-16 : Evaluation locale des teneurs en La, Si et O sur 30 points de mesure d'un échantillon d'apatite $\text{La}_{9,67}\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ fritté à 1625°C pendant 30 min

Elément	% masse mesuré	Ecart type (1σ)	Dispersion ($1\sigma/m$)	% masse théorique
La	69,99	0,25	0,4%	69,39
Si	8,73	0,05	0,5%	8,71
O calculé par stoechiométrie	22,04	0,06	1,0%	21,90
Total	100,7	0,4	0,4%	100,00

Tableau III-3 : Résultats de l'analyse quantitative par WDS sur 30 points de mesures d'un échantillon d'apatite $\text{La}_{9,67}\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ fritté à 1625°C pendant 30min

Les concentrations massiques mesurées pour le lanthane et silicium correspondent à celles attendues et la dispersion des valeurs est très faible. Une bonne homogénéité chimique

du matériau est démontrée à l'échelle micronique. Aucune phase secondaire n'a pu être détectée. Afin de confirmer l'absence de phases secondaires, notamment aux joints de grains, une étude à une échelle plus locale, par MET, a été réalisée.

3.2.3 Etude plus précise de la microstructure par MET

L'étude par microsonde de Castaing a été complétée par une étude par MET (*Annexe 2*) afin de localiser d'éventuelles phases secondaires et de déterminer l'homogénéité chimique au sein même des grains d'apatite.

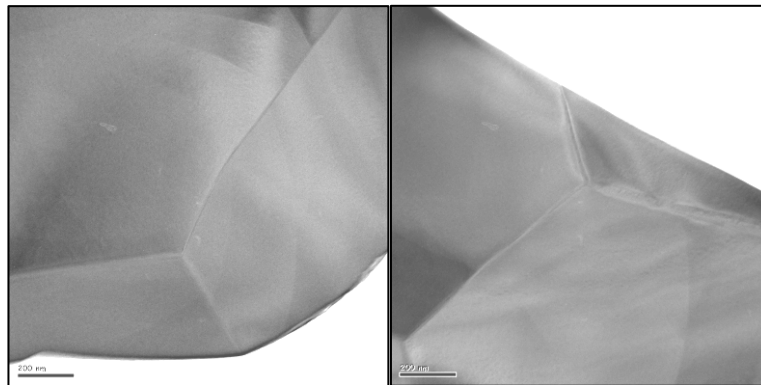


Figure III-17 : Images obtenues par MET en champ clair d'un échantillon d'apatite $La_{9,67}Si_6O_{26,5}$ fritté à $1625^{\circ}C$ pendant 30 min

Les images obtenues (*Figure III-17*) montrent que les joints de grains et points triples de ce matériau sont propres, sans phase secondaire. Des observations complémentaires en champ sombre annulaire à grand angle n'ont pas révélé de phase supplémentaire aux joints de grains. Pour rappel cette technique permet d'avoir une observation du matériau avec un « contraste en Z^2 ».

Des analyses quantitatives par EDS ont été menées afin d'évaluer l'homogénéité chimique au sein d'un même grain (1 point tous les 70 nm). Le diamètre de la sonde est de l'ordre de 1 nm. Cependant, il est à noter que l'utilisation de la raie L du lanthane induit des erreurs significatives dans la quantification des éléments Si et La. La diode Si utilisée actuellement sur l'installation ne permet pas d'avoir accès à la raie K, plus énergétique. La valeur absolue obtenue est donc erronée mais la dispersion reste significative.

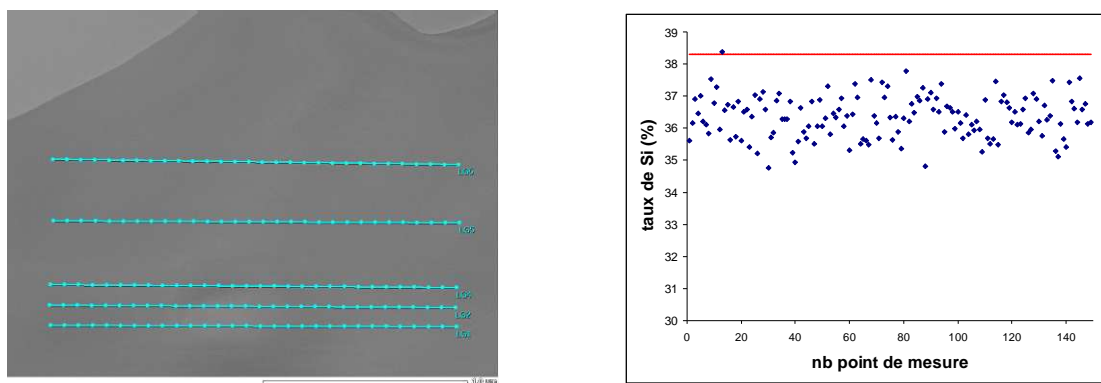


Figure III-18 : Image MET et analyse EDS d'un échantillon d'apatite $La_{9,67}Si_6O_{26,5}$ fritté à $1625^{\circ}C$ pendant 30 min

La Figure III-18 montre le taux de silicium mesuré en différents points pris dans un même grain. Le taux de silicium est sous estimé, avec une valeur moyenne de 36,35% atomique des cations au lieu de 38,29% en théorie. L'écart type de 0,65% montre une bonne homogénéité chimique à cette échelle.

⇒ Conclusion : Les joints de grains de l'apatite $La_{9,67}Si_6O_{26,5}$ frittée à $1625^{\circ}C$ pendant 30 min sont « propres » et aucune phase secondaire n'a été détectée. De plus, une bonne homogénéité chimique du matériau est observée. Le fait que la conductivité ionique des échantillons frittés à $1625^{\circ}C$ ne varie pas avec la durée de palier, bien que la taille des grains augmente, ne peut s'expliquer ni par la présence de phase secondaire, ni par la nature des joints de grains. Il semble donc que la conductivité ionique soit limitée par un autre phénomène n'ayant pu être déterminé.

Dans le but d'approfondir la compréhension de l'influence de la microstructure (directement liée au frittage) sur les propriétés, nous avons choisi de tester le frittage SPS. Les résultats obtenus sont décrits dans le paragraphe suivant.

3.3 Frittage SPS

Le premier essai de frittage SPS a été réalisé à une température de $1500^{\circ}C$ avec un palier de 3 min. L'analyse par diffraction des rayons X, menée sur la pastille d'apatite $La_{9,67}Si_6O_{26,5}$ ainsi obtenue, a montré la présence de la phase secondaire La_2SiO_5 . L'existence de cette phase résulte probablement du fait que la température de frittage est trop faible pour permettre l'obtention d'apatite pure (cf diagramme de phase $La_2O_3-SiO_2$). Du fait de la présence de cette phase, la densité relative de l'échantillon n'a pu être calculée. Cependant, la transparence de l'échantillon (déjà observée par Chesnaud et al. [113]) ainsi que l'absence de

porosité visible (*Figure III-19*) laisse penser que l'échantillon possède une densité proche de 100%. Le diamètre de Feret moyen des grains de cette pastille est de 8,4 μm .

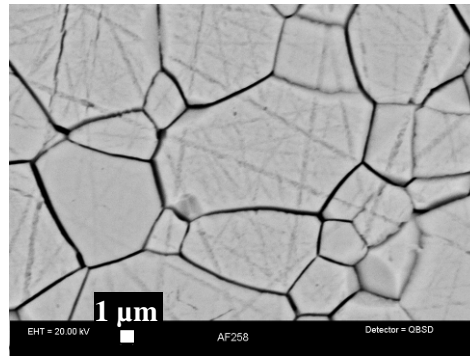


Figure III-19 : Clichés MEB d'un échantillon d'apatite $\text{La}_{9,67}\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ fritté par SPS à 1500°C

La conductivité à 700°C de cette apatite est de $4,4 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$, associée à une énergie d'activation de 0,90 eV. La conductivité est donc plus faible qu'en frittage naturel ceci est probablement dû à la présence de la phase secondaire La_2SiO_5 . Des essais complémentaires de SPS ont été réalisés, notamment des expérimentations à plus haute température afin de tenter d'éliminer cette phase secondaire. Les caractérisations de ces pastilles sont encore en cours au moment de la rédaction de ce mémoire.

Dans cette partie, nous avons déterminé la stœchiométrie optimale en oxygène (26,5 oxygènes par maille) ainsi que le cycle de frittage permettant l'obtention des meilleures propriétés de conduction dans le cas des apatites non substituées. Cette stœchiométrie en oxygène a été conservée dans le cadre de l'étude de l'influence des substitutions sur la microstructure et les propriétés de conduction ionique qui sera décrite dans les paragraphes suivants.

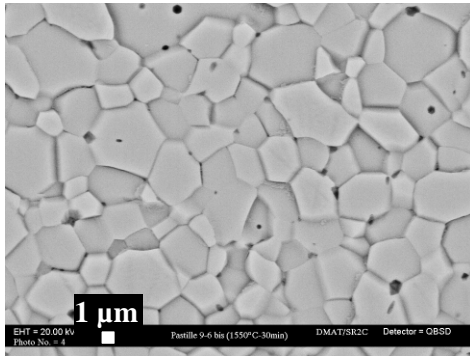
4 Apatite substituée par du baryum sur le site du lanthane :

La₉Ba₁Si₆O_{26,5}

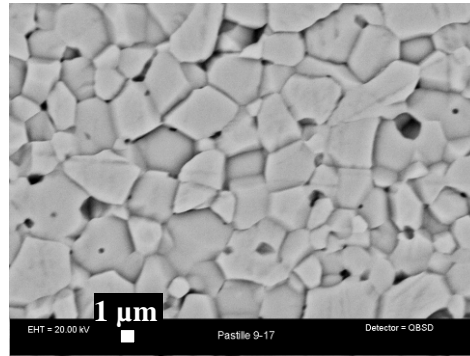
D'après notre étude bibliographique (cf Chapitre 1), la substitution du lanthane par le baryum conduit aux meilleures propriétés de conduction. L'apatite de composition La₉Ba₁Si₆O_{26,5} a été étudiée du fait des bonnes propriétés de conduction mesurées par A. Vincent [15]. Afin d'augmenter la taille des grains, et ainsi déterminer l'influence de la microstructure sur les propriétés électrochimiques de ce matériau, une série d'échantillons frittés sous air à différentes températures (1550°C, 1575°C, 1600°C, 1625°C, 1650°C et 1675°C) pendant 30 minutes a été réalisée. Il est à noter que les analyses par diffraction des rayons X n'ont mis en évidence ni phase secondaire ni texturation, quelle que soit la température de frittage.

La *Figure III-20* présente les clichés MEB correspondants aux différents échantillons. La densité des échantillons est comprise entre 96,7% et 98% de la densité théorique.

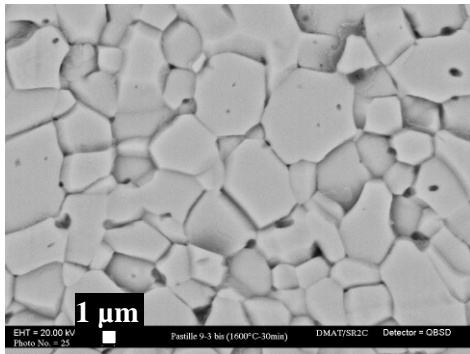
La taille des grains augmente légèrement avec la température de frittage. Le diamètre de feret moyen passe de 3,7 µm à 4,3 µm quand la température de frittage passe de 1550°C à 1625°C. Au-delà de 1625°C, une croissance exagérée des grains est observée. Plus précisément, de gros grains angulaires et allongés (de taille supérieure à 100µm) coexistent avec des grains de petite taille (ayant un d_f d'environ 4,5µm). De plus, l'existence de ces gros grains induit des fissures dans l'échantillon. Ce type de microstructure semble caractéristique d'une croissance granulaire anormale anisotrope sans phase liquide comme cela a déjà été obtenu avec le titanate de baryum [114].



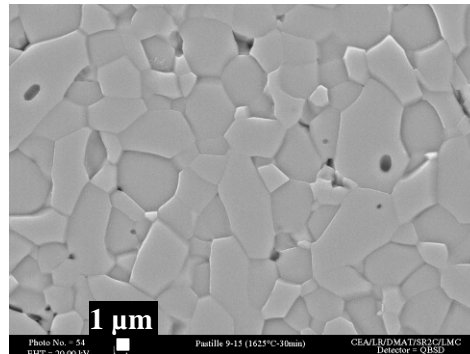
$d_f = 3,7 \mu\text{m}$; densité relative = 96,7%
1550°C-30min



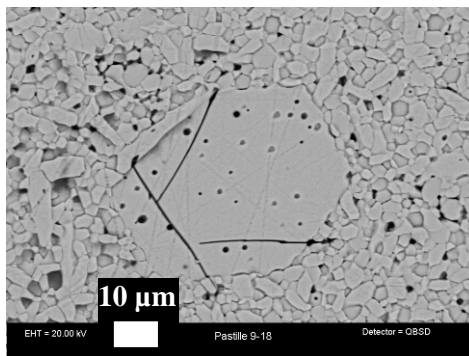
$d_f = 3,9 \mu\text{m}$; densité relative = 97,7 %
1575°C-2,5h



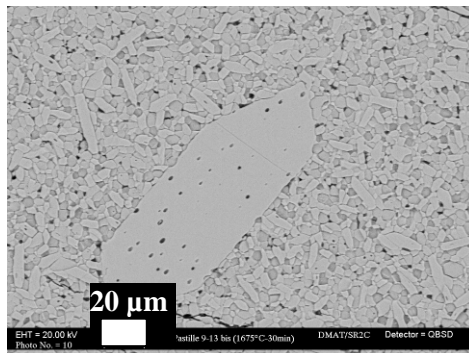
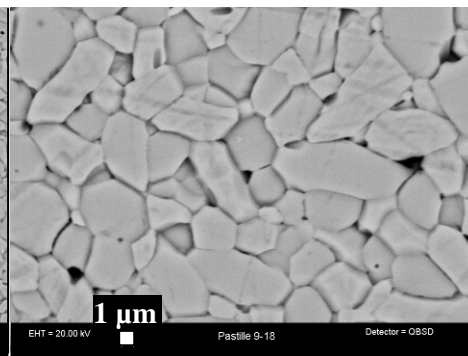
$d_f = 4,0 \mu\text{m}$; densité relative = 98,4%
1600°C-30min



$d_f = 4,3 \mu\text{m}$; densité relative = 98,0%
1625°C-30min



$d_f = 4,4 \mu\text{m}$; densité relative = 98,0%
1650°C-30min



$d_f = 4,5 \mu\text{m}$; densité relative = 98,0%
1675°C-30min

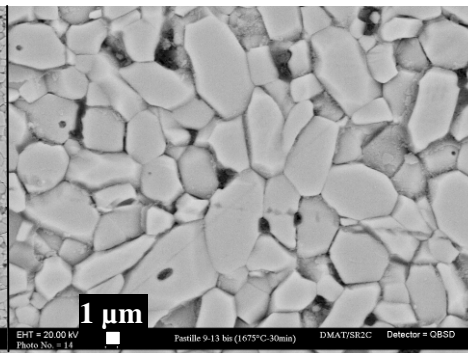


Figure III-20 : Clichés MEB d'échantillons d'apatite $\text{La}_9\text{Ba}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ frittés sous air pendant 30 minutes à différentes températures.

Les résultats de spectroscopie d'impédance correspondant à chacun de ces échantillons sont regroupés dans le *Tableau III-4*.

Tout d'abord, nous pouvons remarquer que pour un même cycle de frittage (1625°C pendant 30 minutes), l'apatite $\text{La}_9\text{Ba}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ possède une conductivité à 700°C plus élevée ($1,3 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$) que l'apatite non substituée de même stœchiométrie en oxygène $\text{La}_{9,67}\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ ($1,1 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$). Cet écart est significatif puisque l'erreur estimée sur la valeur de conductivité à 700°C est de $0,04 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ (cf paragraphe 2.4.1). Ce résultat confirme l'effet bénéfique de l'ajout de baryum dans la structure comme cela avait déjà été démontré dans des travaux précédents [15].

La conductivité ionique et l'énergie d'activation du matériau substitué baryum augmentent avec la température de frittage pour atteindre $1,3 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à 700°C et une énergie d'activation de 0,91 eV pour l'échantillon fritté à 1625°C. A partir d'une température de frittage de 1650°C, la conductivité diminue.

Température de frittage (°C)	Densité relative (%)	d_f (μm)	$\sigma_{700^\circ\text{C}}$ (S.cm^{-1})	E_a (eV)
1550	96,7	3,7	$7,6 \times 10^{-3}$	0,79
1575	97,7	3,9	$8,9 \times 10^{-3}$	0,81
1600	98,4	4,0	$1,1 \times 10^{-2}$	0,84
1625	98,0	4,3	$1,3 \times 10^{-2}$	0,91
1650	98,0	4,4 et croissance exagérée des grains	$5,5 \times 10^{-3}$	0,80
1675	98,0	4,5 et croissance exagérée des grains	$7,8 \times 10^{-3}$	0,88

Tableau III-4 : Valeurs de conductivité et d'énergie d'activation d'échantillons d'apatite $\text{La}_9\text{Ba}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ frittés sous air pendant 30 min à différentes températures

L'augmentation de la température de frittage est donc favorable aux propriétés de conduction tant qu'elle n'induit pas de grossissement exagéré de grains. Cependant, l'augmentation de la taille des grains associée est faible et n'est peut être pas suffisante pour expliquer l'évolution des propriétés de conduction. C'est pourquoi, une analyse par microscopie électronique à transmission a été réalisée afin de localiser d'éventuelles phases secondaires et de déterminer la nature des joints de grains.

Les images obtenues en champ clair pour deux échantillons frittés à des températures différentes sont présentées *Figure III-21*. Ces images sont représentatives de l'ensemble de la microstructure de l'échantillon observé.

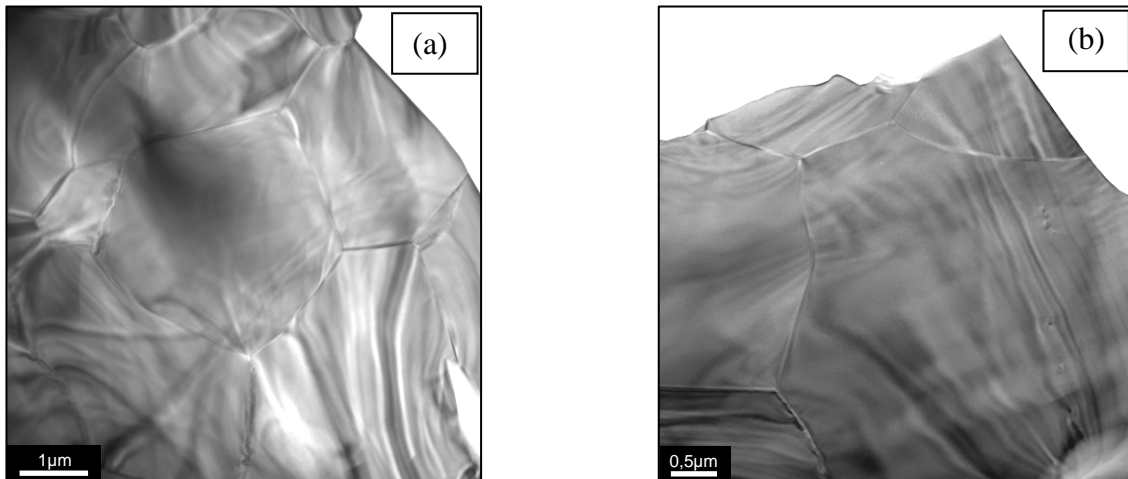


Figure III-21: Images obtenues par microscopie électronique en transmission en champ clair de deux échantillons d'apatites frittés sous air à différentes températures pendant 30 min
(a) 1575°C (b) 1625°C

Dans les deux cas, les joints de grains sont nets et aucune phase secondaire n'a été mise en évidence. De plus, les analyses EDS n'ont pas montré de différence significative entre la composition des grains et celle des joints de grain.

⇒ Conclusion : L'augmentation de la température de frittage de 1550°C à 1625°C est favorable aux propriétés de conduction de l'apatite $\text{La}_9\text{Ba}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$. Les différentes analyses n'ont permis de mettre en évidence qu'une faible augmentation de la taille des grains avec la température de frittage (aucune phase secondaire détectée, pas de modification de la nature des joints de grains). Il semble donc que la conductivité ionique soit, pour cette composition, liée à la taille des grains.

Dans cette partie, l'effet bénéfique de la substitution du lanthane par le baryum sur la conductivité ionique a été confirmé. De plus, la température de frittage optimale de l'apatite $\text{La}_9\text{Ba}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ a été déterminée : 1625°C pendant 30 minutes.

Après l'effet de la substitution sur le site du lanthane, nous avons considéré l'étude de différentes substitutions sur le site du silicium. En effet, un rôle important des tétraèdres dans le mécanisme de conduction est supposé (cf Chapitre 1). De plus, l'étude bibliographique a également montré que les substitutions sur le site du silicium conduisent à de bonnes propriétés de conduction.

5 Apatites substituées sur le site du silicium

Les matériaux étudiés dans ce paragraphe sont des apatites substituées sur le site du silicium (avec P^{5+} , Ge^{4+} , Al^{3+} , Mg^{2+}) présentant la même stœchiométrie en oxygène ($O_{26,5}$). Les cations substituant choisis ont des tailles et des valences différentes. Les pastilles ont été frittées à $1625^{\circ}C$ pendant 30 minutes sous air.

Les analyses, menées par diffraction des rayons X, ont montré que seule l'apatite $La_{9,5}Si_{5,5}P_{0,5}O_{26,5}$ contient une phase secondaire de type La_3PO_7 . La densité relative des échantillons, quand l'échantillon est pure, est comprise entre 97,9 et 98,5%.

Les micrographies sont regroupées sur la *Figure III-23*. Quel que soit l'échantillon considéré, les microstructures obtenues sont similaires avec des tailles de grains du même ordre de grandeur (comprises entre $3,2\ \mu m$ et $4,6\ \mu m$).

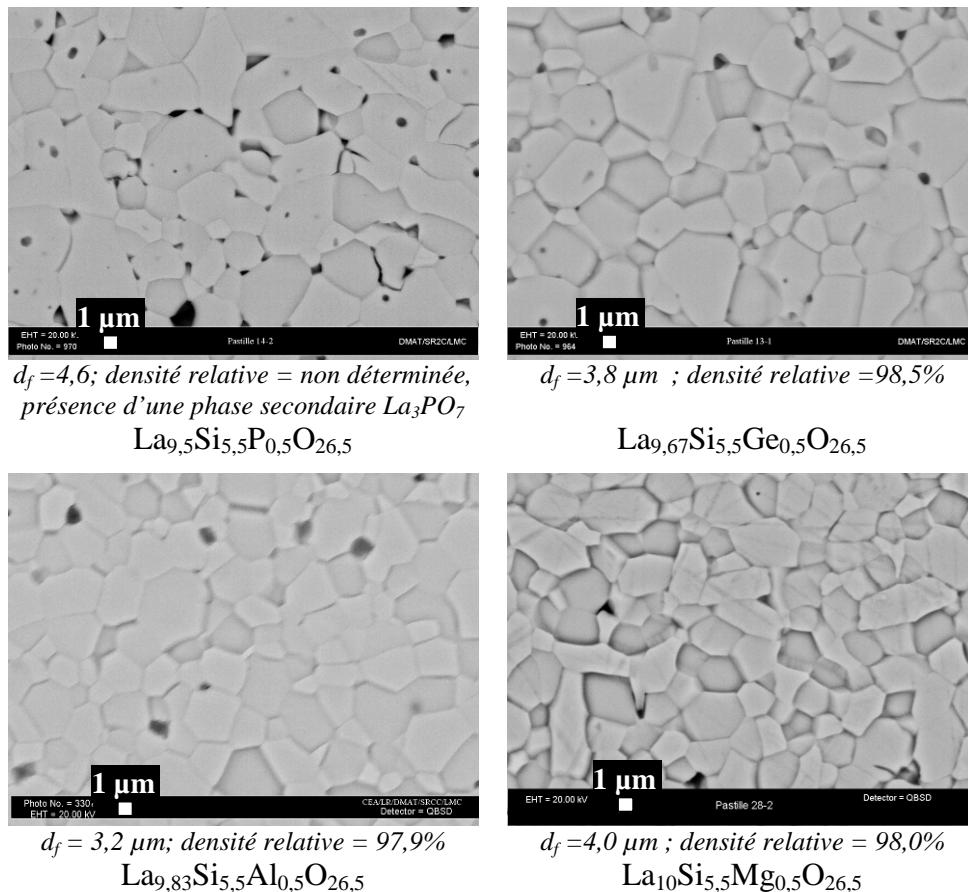


Figure III-23 : Clichés MEB d'échantillons d'apatites substituées sur le site du silicium frittés sous air à $1625^{\circ}C$ pendant 30 minutes

Les propriétés de conduction de ces échantillons ont été mesurées par spectroscopie d'impédance. Le *Tableau III-5* et la *Figure III-24* regroupent les résultats.

Compositions	$\sigma_{700^\circ\text{C}}$ (S.cm ⁻¹)	Ea (eV)
La _{9,67} Si ₆ O _{26,5}	1,1 x 10 ⁻²	0,86
La _{9,5} Si _{5,5} P _{0,5} O _{26,5}	3,1 x 10 ⁻³	0,82
La _{9,67} Si _{5,5} Ge _{0,5} O _{26,5}	1,2 x 10 ⁻²	0,84
La _{9,83} Si _{5,5} Al _{0,5} O _{26,5}	1,1 x 10 ⁻²	0,86
La ₁₀ Si _{5,5} Mg _{0,5} O _{26,5}	1,7 x 10 ⁻²	0,84

Tableau III-5 : Valeurs de conductivité et d'énergie d'activation d'échantillons d'apatites substituées sur le site du silicium, frittés à 1625°C pendant 30 minutes sous air

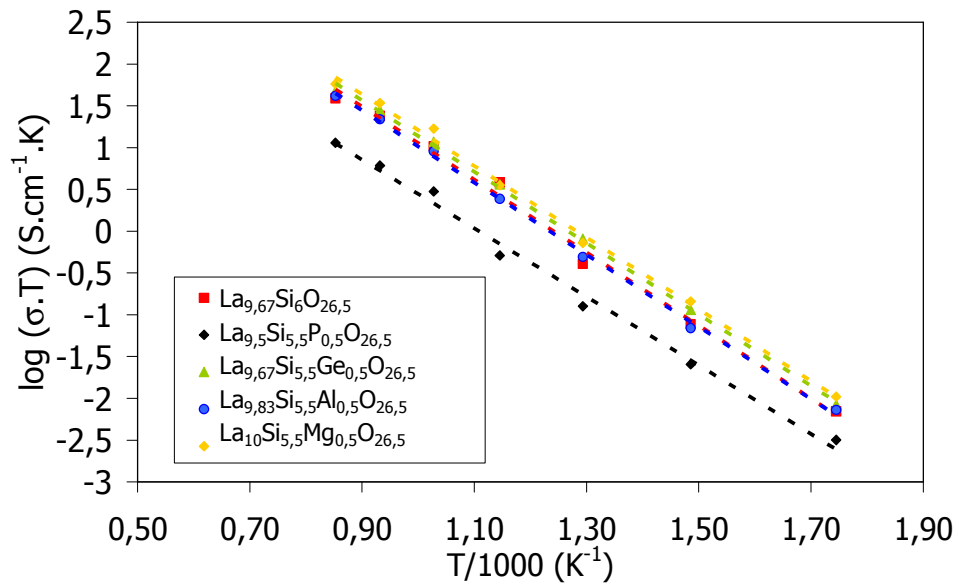


Figure III-24 : Diagramme d'Arrhenius d'échantillons d'apatites substituées sur le site du silicium, frittés à 1625°C pendant 30 minutes sous air

En comparaison avec le matériau non substitué de même stœchiométrie en oxygène, l'apatite substituée au phosphore possède une conductivité ionique plus faible. L'ajout de phosphore est donc néfaste aux propriétés de conduction comme précédemment observé par Slater et al. [55]. Ce résultat peut s'expliquer soit par l'insertion de P⁵⁺ au sein des tétraèdres de la structure apatite, soit par la présence de la phase secondaire La₃PO₇. Selon Slater et al. [55], l'insertion de phosphore dans la structure diminuerait sa capacité à accommoder les oxygènes supplémentaires, d'où la formation de phase secondaire et la diminution des propriétés de conduction.

La substitution du silicium par du Ge⁴⁺ ou de l'Al³⁺, pour les compositions et taux étudiés, modifie peu les propriétés électriques.

En revanche, l'ajout de magnésium, permet d'atteindre une conductivité à 700°C de 1,7 x 10⁻² S.cm⁻¹ avec une énergie d'activation associée de 0,84 eV. Ce cation est le plus volumineux (RI[4] = 0,57 Å contre RI[4] = 0,26 Å pour le Si⁴⁺) et possède une valence deux fois inférieure à celle du silicium. Selon Kendrick et al. [22], l'insertion de ce cation en site

tétraédrique (coordinnence inhabituelle pour le magnésium) provoque des distorsions importantes des tétraèdres. En effet, les simulations atomistiques ont montré que, d'une part les distances Mg-O varient de 1,84 Å à 1,96 Å, et d'autre part qu'il y avait une expansion du canal de conduction. La conduction ionique serait ainsi facilitée.

Afin d'évaluer l'homogénéité de la répartition du dopant dans le matériau et de mettre en évidence d'éventuelles ségrégations d'éléments aux joints de grains (par analogie aux ségrégations d'impuretés dans certaines céramiques YSZ [115]), une analyse par microsonde de Castaing a été réalisée. Des clichés pris en électrons rétrodiffusés (BSE) ont tout d'abord été enregistrés. Deux exemples de clichés obtenus sont présentés *Figure III-25*. Concernant l'apatite $\text{La}_{9,5}\text{Si}_{5,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_{26,5}$ (a), nous observons des contrastes chimiques important. Ils sont caractéristiques de la présence d'une phase secondaire. Les cartographies X ont montré une phase enrichie en phosphore et appauvrie en silicium, correspondant probablement à la phase La_3PO_7 détectée par diffraction des rayons X. Pour l'apatite $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,5}\text{Mg}_{0,5}\text{O}_{26,5}$ (b) ainsi que pour $\text{La}_{9,67}\text{Si}_{5,5}\text{Ge}_{0,5}\text{O}_{26,5}$ et $\text{La}_{9,83}\text{Si}_{5,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{26,5}$, dont les clichés non présentés ici sont similaires à (b), aucune phase secondaire n'a été mise en évidence.

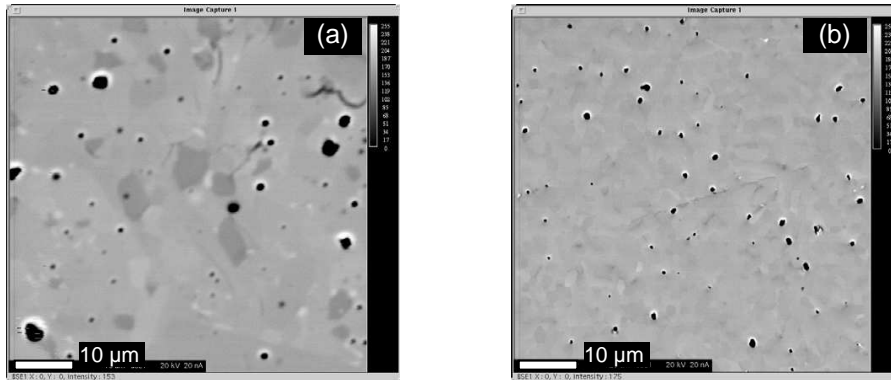


Figure III-25: Image BSE sur 128 µm de côté de deux échantillons d'apatites (a) $\text{La}_{9,5}\text{Si}_{5,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_{26,5}$ (b) $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,5}\text{Mg}_{0,5}\text{O}_{26,5}$

Des analyses quantitatives par WDS ont été menées à la microsonde de Castaing afin de connaître l'homogénéité de la répartition des cations substituants dans ces céramiques (cf *Figure III-26 et Tableau III-6*).

Note : Le Laboratoire Microstructure et Comportement du CEA Le Ripault ne dispose pas de témoin de Ge. Il dispose néanmoins d'un témoin à base de Ga dont le numéro atomique est très voisin de celui du Ge (Z=31 au lieu de Z=32). Les coefficients de correction utilisés dans la procédure d'analyse quantitative sont donc très proches. Il est possible d'obtenir un ordre de grandeur de la concentration en Ge dans ce matériau.

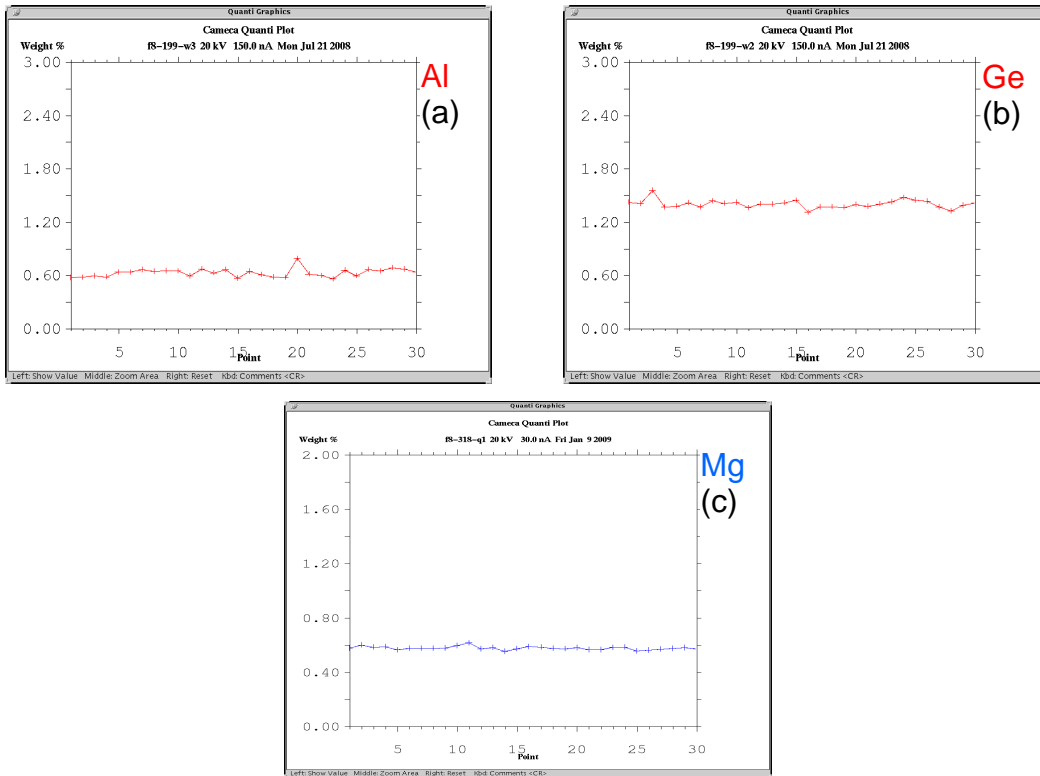


Figure III-26: Evaluation locale des teneurs en dopant sur 30 points de trois échantillons d'apatites
 (a) $La_{9,83}Si_{5,5}Al_{0,5}O_{26,5}$ (b) $La_{9,67}Si_{5,5}Ge_{0,5}O_{26,5}$ (c) $La_{10}Si_{5,5}Mg_{0,5}O_{26,5}$

	Elément	% masse mesuré	Ecart type (1σ)	Dispersion ($1\sigma/m$)	% masse théorique
(a)	Al	0,63	0,09	15%	0,69
(b)	Ge	1,4	0,09	6,5%	1,85
(c)	Mg	0,57	0,02	2,3%	0,61

Tableau III-6 : Résultats de l'analyse quantitative des dopants par WDS sur 30 points de mesure de trois échantillons d'apatites

(a) $La_{9,83}Si_{5,5}Al_{0,5}O_{26,5}$ (b) $La_{9,67}Si_{5,5}Ge_{0,5}O_{26,5}$ (c) $La_{10}Si_{5,5}Mg_{0,5}O_{26,5}$

Dans tous les cas, la valeur obtenue est proche de la valeur attendue et la dispersion reste relativement faible. Ces résultats montrent une bonne homogénéité dans la répartition du cation substitué. Aucune ségrégation d'élément n'a été mise en évidence.

⇒ Conclusion : la substitution du silicium par le cation pentavalent P^{5+} est néfaste aux propriétés de conduction. Il semble que la structure ne puisse pas accommoder ce cation et l'oxygène supplémentaire. L'ajout d'aluminium ou de germanium, aux taux étudiés, modifie peu les propriétés de conduction. En revanche, l'insertion de magnésium sur le site du silicium conduit à une augmentation des propriétés de conduction, la valeur maximale de conductivité obtenue à $700^{\circ}C$ est $1,7 \times 10^{-2} S.cm^{-1}$. Ceci serait principalement dû à la création d'importantes distorsions structurales lors de l'insertion du magnésium dans la structure. Ces

résultats confirment le fait que la substitution sur le site du silicium permet l'obtention de valeurs plus élevées que celle sur le site du lanthane.

6 Conclusion

Cette étude a permis de montrer que la stœchiométrie en oxygène est le facteur essentiel qui gouverne les propriétés de conduction. En effet, la conductivité ionique augmente d'environ deux ordres de grandeur quand on passe de 26 à 26,5 oxygènes par maille. Ceci corrobore un mécanisme de conduction via des oxygènes interstitiels. La stœchiométrie optimale des apatites non substituées a donc été définie : 26,5 oxygènes par maille. Pour un taux d'oxygène plus important, la phase secondaire La_2SiO_5 se forme et nuit probablement aux propriétés de conduction. La conductivité ionique à 700°C de l'apatite $\text{La}_{9,67}\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ (frittée à 1625°C pendant 30 min) est de $1,1 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$. Elle est du même ordre de grandeur que la conductivité de la zircone yttrée (8YSZ). Les joints de grains sont propres et sans phase secondaire et une bonne homogénéité chimique du matériau est observée.

La substitution du lanthane par du baryum permet d'augmenter la conductivité ionique. Celle-ci passe à 700°C de $1,1 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ pour $\text{La}_{9,67}\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ à $1,3 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ pour $\text{La}_9\text{Ba}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ avec un cycle de frittage identique. L'augmentation de la température de frittage de l'apatite $\text{La}_9\text{Ba}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ est favorable aux propriétés de conduction tant qu'elle n'induit pas de croissance exagérée de grains (jusqu'à 1625°C).

Concernant les substitutions sur le site du silicium, le cation pentavalent P^{5+} est néfaste aux propriétés de conduction. L'ajout d'aluminium ou de germanium modifie peu les propriétés de conduction. En revanche, l'insertion de magnésium sur le site du silicium conduit à une augmentation des propriétés de conduction, la valeur maximale de conductivité obtenue à 700°C est $1,7 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$. Ceci serait principalement dû aux distorsions structurales importantes créées par l'insertion de magnésium dans le réseau cristallin.

Afin de mieux comprendre les propriétés de conduction, une étude structurale approfondie a été entreprise. Elle fait l'objet du chapitre suivant.

Chapitre 4 :

Etude structurale

1 Introduction

A ce jour, le mécanisme de conduction dans les apatites reste mal connu et soumis à controverse. Il constitue pourtant un point clé dans le cadre de la formulation et du développement de ces matériaux. L'étude bibliographique (*Chapitre 1*) a permis de rappeler la localisation des différents sites interstitiels et les mécanismes de conduction proposés jusqu'à aujourd'hui. Cependant, ces modèles, même s'ils rendent compte d'un possible chemin de conduction, conduisent à des distances trop courtes entre l'oxygène interstitiel et les atomes d'oxygène voisins. Bien que certains auteurs avancent l'existence de distorsions locales pour prendre en compte l'insertion de ces ions oxyde interstitiels dans le réseau, la position exacte de ces sites n'est pas clairement identifiée. Sansom et al. [94] avancent, par résonance magnétique nucléaire du ^{29}Si , l'existence de plus d'un environnement autour des SiO_4 dans le cas des apatites les plus conductrices (par exemple $\text{La}_{9,67}\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$). Cette étude suggère une structure plus complexe que celle de l'apatite généralement décrite et un rôle important des tétraèdres dans le mécanisme de conduction.

Dans la première partie de ce chapitre, une étude de la structure locale a été menée afin de mieux comprendre le rôle des tétraèdres SiO_4 dans le mécanisme de conduction. Il s'agit d'analyses RMN du ^{29}Si et ^{27}Al complétées par de la spectroscopie Raman sur les différentes poudres d'apatite.

Cette étude se poursuit dans la deuxième partie de ce chapitre, par une analyse structurale approfondie de différentes apatites à partir de données de diffraction des neutrons.

Afin de confirmer l'existence d'un site oxygène en position interstitielle dans le réseau et de le localiser, des données de diffraction des neutrons sur la poudre d'apatite $\text{La}_{9,67}\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ ont été collectées à 3K, 100K et 300K. Dans l'espoir de déceler la présence d'un site supplémentaire, un enregistrement a été effectué à basse température afin de minimiser le désordre dynamique (associé à de l'agitation thermique).

La composition $\text{La}_9\text{Ba}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ qui présente de bonnes propriétés de conduction a ensuite été caractérisée à 20°C, 700°C, 800°C et 900°C afin de comprendre l'évolution de la structure avec la température (désordre, distances interatomiques, ...), notamment aux températures de fonctionnement d'une pile SOFC.

Finalement, dans le but de définir le rôle des tétraèdres SiO_4 dans le mécanisme de conduction, des données de diffraction des neutrons ont été collectées à température ambiante sur les apatites $\text{La}_{9,67}\text{Si}_{5,5}\text{Ge}_{0,5}\text{O}_{26,5}$ et $\text{La}_{9,83}\text{Si}_{5,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{26,5}$, substituées sur le site du silicium.

2 Etude structurale locale par résonance magnétique nucléaire et spectroscopie Raman

La structure de l'apatite est complexe, et la présence de défauts que ce soit des substituants, des lacunes cationiques ou des ions oxyde interstitiels induit probablement des modifications de structure au niveau local. Afin d'étudier ces changements et plus précisément de comprendre le rôle des tétraèdres SiO_4 dans le mécanisme de conduction, des analyses par RMN ^{29}Si et ^{27}Al et spectroscopie Raman ont été réalisées sur les différentes poudres d'apatite.

2.1 Analyse RMN ^{29}Si et ^{27}Al

2.1.1 Principe

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une technique spectroscopique qui permet d'étudier les noyaux possédant un spin nucléaire non nul ($I \neq 0$). Sous l'effet d'un champ magnétique intense B_0 , les moments magnétiques nucléaires $\vec{\mu} = \gamma \vec{h} \vec{I}$ (où γ est le rapport gyromagnétique et \vec{h} est la constante de Planck) de ces noyaux s'orientent et précessent autour de l'axe du champ B_0 avec une fréquence caractéristique dite fréquence de Larmor : $\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$.

La mesure RMN consiste à perturber l'équilibre d'aimantation établi sous l'influence du champ principal B_0 en excitant les noyaux de l'échantillon, au moyen d'un champ radiofréquence B_1 tournant à la fréquence de Larmor du noyau considéré, puis à enregistrer le signal de résonance cohérent généré par le retour à l'équilibre. Le signal temporel de retour à l'équilibre est ensuite traité par transformée de Fourier pour donner un signal fréquentiel.

Dans le cas de la RMN des solides, il existe quatre types d'interaction : l'interaction de déplacement chimique, l'interaction dipolaire, l'interaction de couplage scalaire et l'interaction quadripolaire pour les noyaux de spin nucléaire supérieur à $\frac{1}{2}$. Chacune de ces interactions est décrite en *Annexe 6*.

2.1.2 Expérimentation

Les analyses RMN-MAS (Magic Angle Spinning cf *Annexe 6*) ont été réalisées au Centre Commun de Mesure RMN de l'Université des Sciences et Technologies de Lille 1 sur un spectromètre Avance Bruker 9.4 T (400 Mhz) et sur un spectromètre à très haut champ 18,8 T (800 MHz).

La sensibilité des expériences RMN est directement fonction :

- du nombre de noyaux sensibles dans l'échantillon,
- de l'abondance naturelle de l'isotope observable,
- de la fréquence de Larmor du noyau observé qui est proportionnelle au champ magnétique.

Les noyaux étudiés dans notre cas sont regroupés dans le *Tableau IV-1*:

	Spin nucléaire I	Abondance naturelle (%)	Fréquence de Larmor/T (MHz)	Sensibilité absolue*
²⁹ Si	1/2	4,7	8,466	2,09
²⁷ Al	5/2	100	11,098	101,16

* la sensibilité absolue est définie par rapport au noyau ¹³C, auquel on affecte une valeur de sensibilité égale à 1
Tableau IV-1 : Noyaux étudiés en RMN dans le cas des apatites

Le noyau ²⁹Si, spin 1/2, présente une faible sensibilité due à une faible abondance naturelle. De plus, les temps de relaxation nécessaires à l'obtention d'un spectre quantitatif sont généralement très importants (> 5 min). Les acquisitions nécessiteront donc de longs temps d'expérience.

La RMN du noyau ²⁹Si permet de connaître le degré de réticulation du réseau silicaté. Les spectres permettent en effet d'identifier les différents sites Qⁿ (ou n représente le nombre de tétraèdres silicatés connectés au tétraèdre étudié) au travers du déplacement chimique. Les gammes de déplacement chimique, δ , pour chaque espèce de tétraèdre silicaté sont représentées sur la *Figure IV-1* [116].

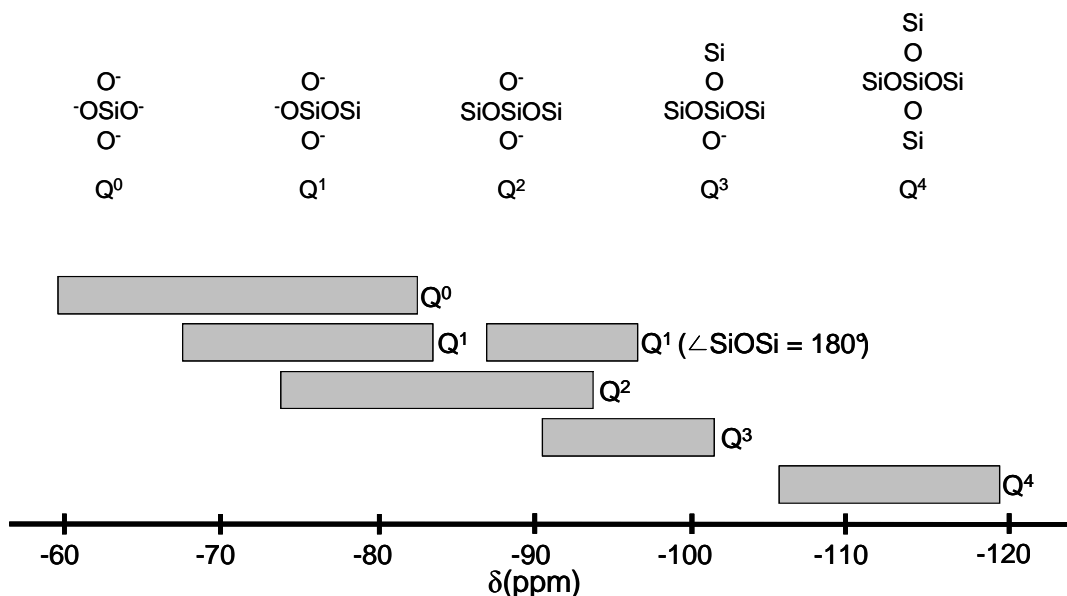


Figure IV-1 : Domaine de déplacement chimique de silicates avec différents degrés de condensation en RMN ^{29}Si d'après [116]

Il est à noter que dans certain cas, les déplacements chimiques se trouvent à l'intersection de ces gammes, ce qui rend l'identification des espèces ambiguë. Cette étude s'est focalisée sur les polyèdres silicatés tétraédriques mais il convient de souligner que la RMN permet également d'identifier la présence de pentaèdres silicatés (δ proche de -150 ppm) et d'octaèdres silicatés ($\delta = -180 / -200$ ppm).

Le noyau ^{27}Al , quant à lui, est un noyau quadripolaire ($I > 1/2$), les spectres seront donc soumis à l'interaction quadripolaire. Les expériences ont été réalisées sur un spectromètre à très haut champ (18,8 T) afin de minimiser l'effet de cette interaction sur le spectre. La bonne sensibilité du noyau ^{27}Al permet d'enregistrer des spectres de bonne qualité dans des temps d'expérience raisonnables. Le déplacement chimique fournit essentiellement une information sur la coordinence de ce noyau. En effet, l'aluminium se trouve dans les composés minéraux sous trois coordinences différentes :

- sous forme de tétraèdres AlO_4^{5-} ,
- sous forme de pentaèdres AlO_5^{7-} ,
- sous forme d'octaèdres AlO_6^{9-} .

Il existe des gammes de déplacements chimiques différentes pour chaque coordinence observée. La *Figure IV-2* indique les gammes de déplacements chimiques correspondant à chaque coordinence [117].

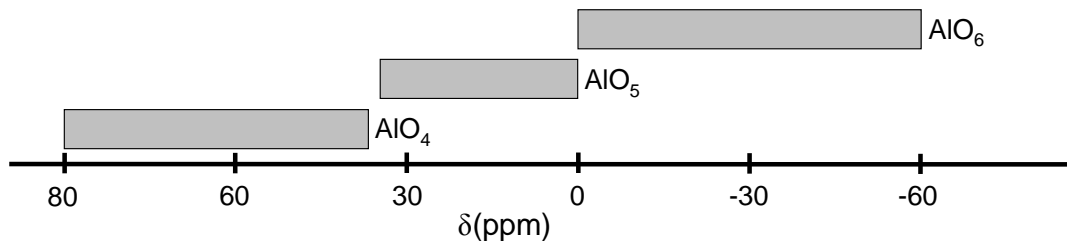


Figure IV-2 : Relation entre le déplacement chimique et la coordinence du noyau ^{27}Al d'après [117]

2.1.3 Résultats et discussion

Les composés de référence, La_2SiO_5 et $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, ont tout d'abord été analysés par RMN ^{29}Si . Pour rappel, la structure de La_2SiO_5 est constituée de tétraèdres isolés SiO_4 (entités Q^0) alors que celle de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ est composée de groupements Si_2O_7 (entités Q^1) (cf Figure IV-3).

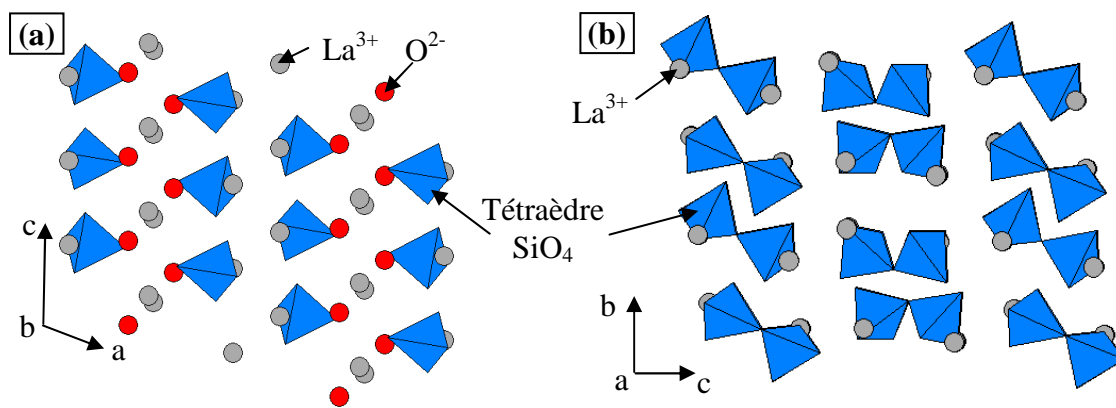


Figure IV-3 : Schéma de la structure de La_2SiO_5 (a) et $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (b)

Les spectres obtenus sont présentés Figure IV-4.

Deux pics sont observés pour La_2SiO_5 . Le premier situé à -79 ppm est probablement dû à la présence de traces résiduelles d'apatite (cf Chapitre 2). Le second situé à -85,2 ppm est caractéristique des entités Q^0 , entourées de lanthane. $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ présente quant à lui un pic dédoublé pour des déplacements chimiques égaux à -88,2 ppm et -89,1 ppm, caractéristiques des entités Q^1 .

Les spectres RMN ^{29}Si de poudres d'apatites (de stœchiométries cationiques et en oxygène différentes) ont ensuite été mesurés. Ils sont également présentés sur la Figure IV-3.

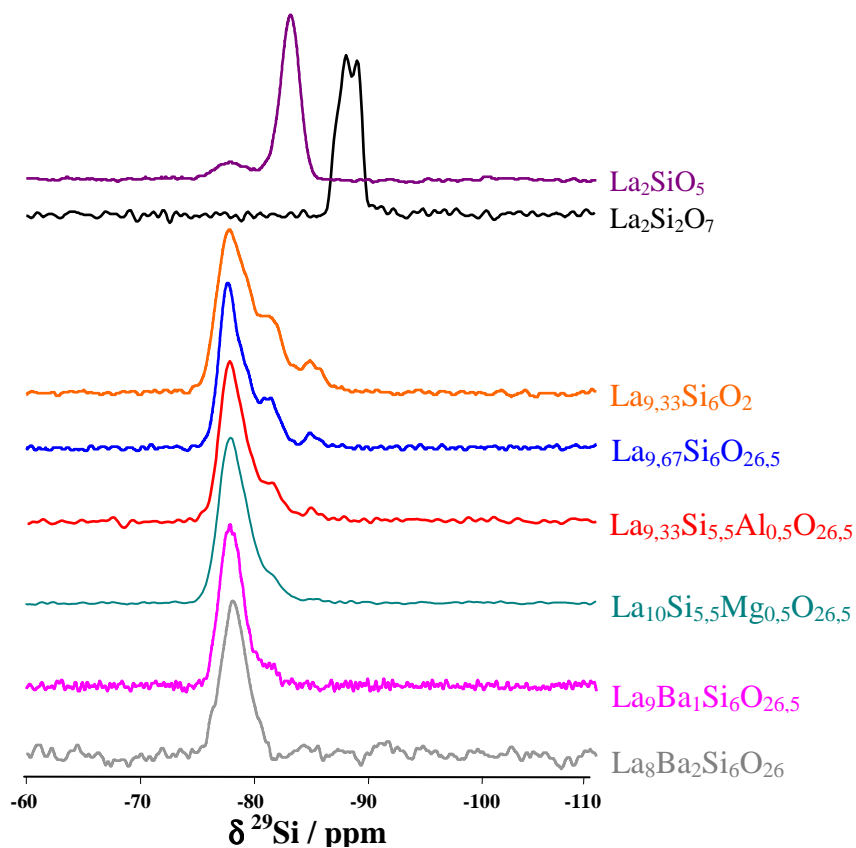


Figure IV-4 : Spectres de RMN ^{29}Si de diverses apatites comparés à ceux de La_2SiO_5 et $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

Les spectres ont été déconvolués à l'aide du logiciel dmfit. Le *Tableau IV-2* regroupe les résultats de nos décompositions et celles proposées par Sansom et al. [94]. Pour les apatites $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$, $\text{La}_{9,67}\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ et $\text{La}_{9,83}\text{Si}_{5,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{26,5}$, il est possible de simuler les spectres avec 3 (comme Sansom et al.) ou 4 composantes, la dernière solution conduisant à un bien meilleur accord avec les spectres expérimentaux (Cf *Figure IV-5*).

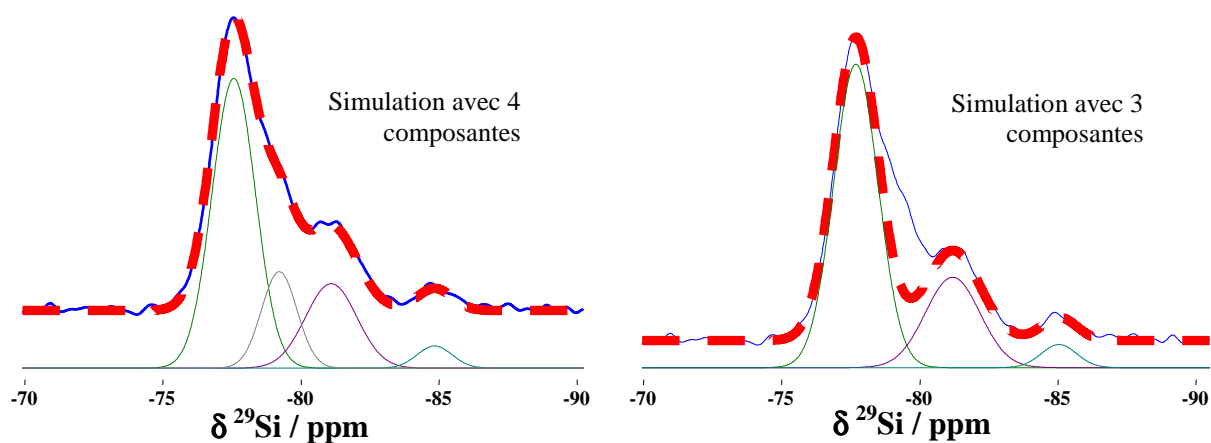


Figure IV-5 : Résultats de la simulation avec 3 ou 4 composantes pour $\text{La}_{9,67}\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$

Composition	Positions des pics (ppm)	Intensités relatives (%)	Commentaire
La _{9,33} Si ₆ O ₂₆	-77,8 / -81,0 / -85,3	53,8 / 38,4 / 7,8	Référence [94]
	-77,8 / -81,2 / -85	58 / 33 / 9	Simulation avec 3 composantes
	-77,8 / -79,4 / -81,0 / -85,0	54 / 8 / 31 / 7	Simulation avec 4 composantes
La _{9,67} Si ₆ O _{26,5}	-77,7 / -80,7 / -85,1	52,2 / 42,6 / 5,2	Référence [94]
	-77,7 / -81,8 / -85,1	68 / 27 / 5	Simulation avec 3 composantes
	-77,7 / -79,3 / -81,2 / -85,0	59 / 15 / 22 / 4	Simulation avec 4 composantes
La _{9,83} Si _{5,5} Al _{0,5} O _{26,5}	-77,8 / -81,2 / -85	74 / 22 / 4	Simulation avec 3 composantes
	-77,8 / -79,6 / -81,6 / -85,1	63 / 18 / 15 / 4	Simulation avec 4 composantes
La ₁₀ Si _{5,5} Mg _{0,5} O _{26,5}	-77,8 / -79,6 / -81,3 / -85,1	73 / 15 / 11 / 1	Simulation avec 4 composantes
La ₉ Ba ₁ Si ₆ O _{26,5}	-77,9 / -80,8	79,1 / 20,9	Référence [94]
	-77,8 / -80,2	82 / 18	Avec 2 composantes
La ₈ Ba ₂ Si ₆ O ₂₆	-78,3	100	Référence [94]
	-78,3	100	Avec 1 composante

Tableau IV-2 : Positions et intensités des pics de RMN ²⁹Si de diverses apatites

Alors que l'apatite substituée au baryum et stœchiométrique en cation ne présente qu'une seule composante, au moins 3 (plutôt 4) composantes sont observées pour les apatites lacunaires en cation. Ces observations sont similaires à celles de Sansom et al. [94]. Tous les spectres présentent une composante principale à -77,8ppm que l'on peut clairement attribuer à un Q⁰. La présence de lacunes sur le site cationique fait apparaître trois composantes supplémentaires situées à ~ -79,5 ppm, ~ -81 ppm et ~ -85 ppm. Il est intéressant de remarquer que l'intensité du pic situé à -81 ppm semble directement liée au nombre de lacunes cationiques. Pour la composition La₉Ba₁Si₆O_{26,5}, une petite contribution est également observée pour ce déplacement chimique. Comme nous le verrons par la suite, l'affinement des données de diffraction des neutrons montre que cette composition serait légèrement déficitaire en cation. Une corrélation entre l'existence de lacunes cationiques et la présence de ces pics supplémentaires ressort donc.

D'après les spectres des références, le pic situé à ~ -85 ppm peut correspondre soit à un Q⁰ soit à un Q¹ (comme le suggéraient Sansom et al.) puisque dans ce domaine de déplacement chimique, il est impossible de distinguer les deux espèces. Des expériences de spectroscopie Raman seront réalisées afin de statuer sur ce point. Néanmoins, l'existence d'unité SiO₄ non équivalentes (c'est à des tétraèdres SiO₄ ayant localement des environnements différents) est démontrée.

Pour compléter ces résultats, une analyse RMN ^{27}Al a été effectuée sur l'apatite $\text{La}_{9,83}\text{Si}_{5,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{26,5}$ (cf *Figure IV-6*). Avec des déplacements chimiques supérieurs à 30 ppm (cf *Figure IV-2*), la présence de deux types de tétraèdres AlO_4 est sans équivoque. L'entité principale est observée à 80,0 ppm. La seconde se situe à 39,8 ppm et représente 7% des espèces. Cette apatite comporte 1,7% de lacunes cationiques. Comme nous le verrons dans la suite de ce chapitre, ces lacunes se placent préférentiellement sur le site La(1), 4f, de la structure. Ramenée à ce site, la fraction de lacunes cationiques est de $0,17 / 4 * 100 = 4,25\%$. Compte tenu de la précision sur l'intégration des pics, il est probable que le deuxième type de tétraèdres corresponde aux entités placées à proximités des lacunes cationiques.

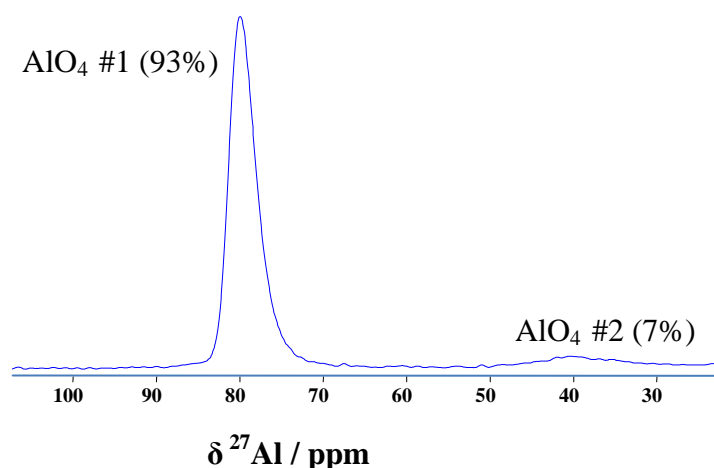


Figure IV-6 : Spectre RMN ^{27}Al de l'apatite $\text{La}_{9,83}\text{Si}_{5,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{26,5}$.

⇒ Conclusion : L'existence d'unités SiO_4 non équivalentes est démontrée dans le cas des apatites lacunaires en cation. La présence de défauts, en particulier de lacunes cationiques induit probablement des modifications locales de structures (distorsions, déplacements).

Afin de statuer sur l'existence ou non d'entités Si_2O_7 , des analyses complémentaires de spectroscopie Raman ont été réalisées.

2.2 Etude de la structure locale par spectroscopie Raman

2.2.1 Principe

L'effet Raman fut découvert en 1928 par Sir C.V. Raman et K.S. Krishnan. Il consiste en l'existence d'un spectre décalé en fréquences de la lumière diffusée par un échantillon sous l'effet d'une radiation cohérente et monochromatique. Ce spectre, de très faible intensité, est difficilement détectable et nécessite des installations instrumentales performantes (*Annexe 7-1*). Il est caractéristique du composé étudié et décrit les différentes vibrations des édifices polyatomiques constituant celui-ci.

Plus particulièrement, la diffusion Raman consiste à exciter un composé par une onde électromagnétique cohérente et monochromatique de fréquence ν_0 , généralement délivrée par un laser (ici un laser krypton ionisé). Sous l'effet de cette irradiation, les électrons sont portés à des états d'énergie virtuelle instables, la retombée de ces électrons vers des états réels plus stables, s'effectuant selon les mécanismes proposés par la *Figure IV-7* :

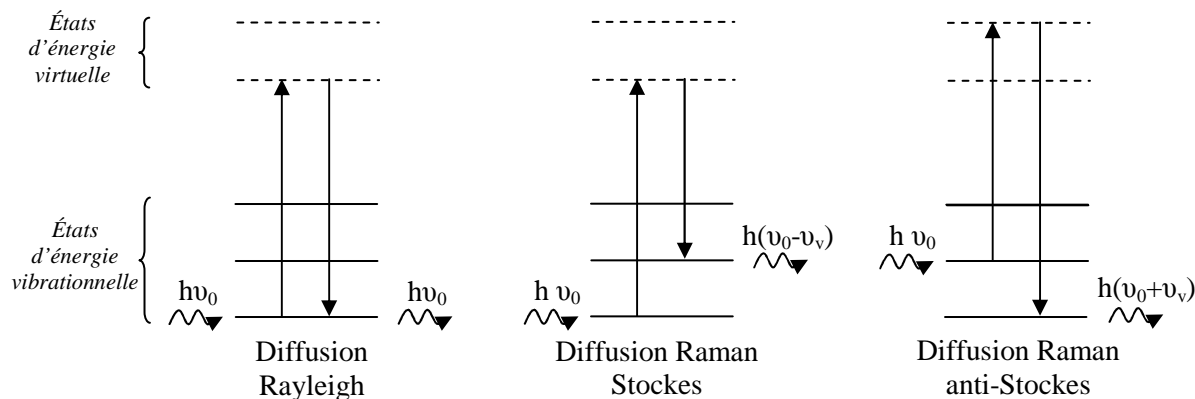


Figure IV-7 : Interactions photon-matière

Le mécanisme des transitions conduit à :

- la diffusion sans changement de longueur d'onde appelée *diffusion Rayleigh* ou diffusion élastique,
- la diffusion inélastique avec changement de longueur d'onde ou *effet Raman*.

2.2.2 Modes de vibration

La mécanique quantique indique que l'état vibratoire d'une molécule peut être décomposé en un ensemble de modes normaux de vibration. Pour une molécule isolée, non linéaire comportant N atomes, il existe $3N - 6$ modes normaux de vibration (les trois mouvements de translation et les trois mouvements de rotation de la molécule doivent être retranchés). Ces modes normaux de vibration décrivent les mouvements d'élongation et de déformations angulaires de la molécule. Ils se produisent à une valeur énergétique caractéristique dépendant de la nature de la liaison et des atomes liés.

Par application de la théorie des groupes, il est possible de dénombrer les modes normaux de vibration de la molécule. Par exemple dans le cas des tétraèdres SiO_4 , appartenant au groupe ponctuel T_d , quatre modes de vibration sont possibles (Cf *Annexe 7-2*): élongation symétrique (a), déformation angulaire symétrique (b), élongation antisymétrique (c), déformation angulaire antisymétrique (d) (cf *Figure IV-8*).

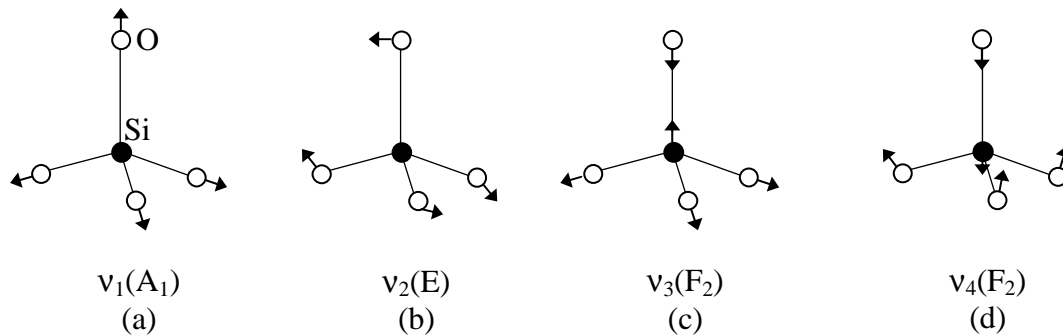


Figure IV-8 : Modes de vibration normaux des tétraèdres SiO₄

Ces quatre mouvements de vibration décrivent bien les $3N - 6$ modes attendus puisque les espèces E et F₂ sont respectivement doublement et triplement dégénérées.

Dans un réseau cristallin, ces modes de vibration forment les modes internes de réseau dont les valeurs de fréquences doivent être proches de celles du tétraèdre isolé.

Les modes externes de réseau caractérisent le système cristallin. Ils sont généralement observés en dessous de 500 cm^{-1} et résultent des petits mouvements de translation des espèces mono et polyatomiques ainsi que des mouvements de rotation empêchés, appelés libration des édifices polyatomiques.

Dans le cas de l'apatite La_{9,33}Si₆O₂₆, 123 modes de vibrations sont attendus. Le dénombrement théorique est décrit en *Annexe 7-3*.

2.2.3 Bilan bibliographique

Quelques auteurs ont proposé une analyse vibrationnelle des apatites. Rodriguez Reina et al. ont suivi, par spectroscopie Raman et infrarouge, la formation d'apatite par mécano synthèse [102]. Lucazeau et al. [118] ainsi que Béchade et al. [93] ont étudié l'évolution des bandes en température pour différentes compositions. Le *Tableau IV-3* regroupe les attributions des bandes de vibration de quelques spectres d'apatite à température ambiante exposés dans différents travaux.

Fréquences (cm ⁻¹)			Attributions
La _{9,50} Si ₆ O _{26,32} [102]	La _{9,83} Si _{4,5} Al _{1,5} O ₂₆ [118]	La _{9,33} Si ₆ O ₂₆ [93]	
978 853, 845 523 383, 353	921, 899 849 557, 514, 461 384	900, 930, 975, 1020 850 520 300 à 440	v ₃ SiO ₄ v ₁ SiO ₄ v ₄ SiO ₄ v ₂ SiO ₄
	784 726		v ₃ AlO ₄ v ₁ AlO ₄
277, 213, 107	285, 262, 243,5, 217,5, 191, 161, 110,5	109, 173, 213, 280 250 570	} Modes externes de réseau Proposées par [93] : Vibrations La-O _(SiO₄) Vibrations de l'oxygène O(4) dans la direction // à z Vibrations de l'oxygène O(4) dans le plan xy

Tableau IV-3 : Attributions des bandes de vibration de différents spectres à température ambiante

Dans ses travaux de thèse [93], Emilie Béchade indique l'existence de deux modes supplémentaires à 250 et 570 cm⁻¹ qu'elle relie aux vibrations de l'oxygène mobile O(4). Cette proposition ne semble pas pouvoir être retenue car O(4) seul ne peut avoir de mouvement de vibration, il faut au minimum deux atomes réunis par une liaison. De plus, les résultats de l'affinement de la structure indiquent qu'une seule distance entre le lanthane(2) et l'oxygène(4) est inférieure à la somme des rayons ioniques ($r(\text{La}^{3+}) + r(\text{O}^{2-}) = 1,03 + 1,4 = 2,43 \text{ \AA}$); cette longueur de liaison étant de 2,23 Å [93]. La valeur 570 cm⁻¹ est trop élevée pour correspondre à un mode externe de réseau. L'attribution de la raie à 250 cm⁻¹ à la vibration d'élongation La(2) – O(4) paraît plus plausible.

Contrairement à E. Béchade qui s'est concentrée sur la signature vibrationnelle des oxygènes O(4), nous nous intéresserons à l'évolution des modes internes de vibration des tétraèdres SiO₄ et plus particulièrement des mouvements d'élongation de la liaison Si-O avec la composition du matériau. Quelques commentaires concernant les modes externes de réseau seront aussi apportés.

2.2.4 Résultats et discussions

Les composés de référence La₂SiO₅ et La₂Si₂O₇ ont tout d'abord été analysés. Les spectres Raman obtenus sont présentés *Figure IV-9*.

Sachant que les fréquences fondamentales de l'ion libre SiO_4^{4-} sont répertoriées aux valeurs 819 cm^{-1} pour $\nu_1(\text{A}_1)$, 340 cm^{-1} pour $\nu_2(\text{E})$, 956 cm^{-1} pour $\nu_3(\text{F}_2)$ et 527 cm^{-1} pour $\nu_4(\text{F}_2)$, on peut noter que :

- pour La_2SiO_5 , le spectre présente des bandes aux valeurs de fréquences proches de celles de l'ion libre : 862 cm^{-1} est relative à la fréquence de vibration du mode ν_1 , accompagnée de différentes composantes de la fréquence $\nu_3(\text{F}_2)$ jusqu'à une valeur de 1000 cm^{-1} , 374 cm^{-1} pour la vibration $\nu_2(\text{E})$, 530 et 559 cm^{-1} formant les composantes de la fréquence $\nu_3(\text{F}_2)$. La position de ces bandes est en accord avec une géométrie tétraédrique de l'entité SiO_4 dans la maille cristalline de La_2SiO_5 .

- les valeurs de fréquences caractéristiques du tétraèdre SiO_4 sont observées sur le spectre de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Seule la fréquence d'élongation symétrique de la liaison $\text{Si}=\text{O}$, a glissé à la valeur 993 cm^{-1} , ce qui est attendu puisque l'on observe un raccourcissement de cette double liaison $\text{Si}=\text{O}$, lié à la formation du pont $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ dans le composé. La raie intense située à 742 cm^{-1} caractérise cette entité $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ des groupements Si_2O_7 .

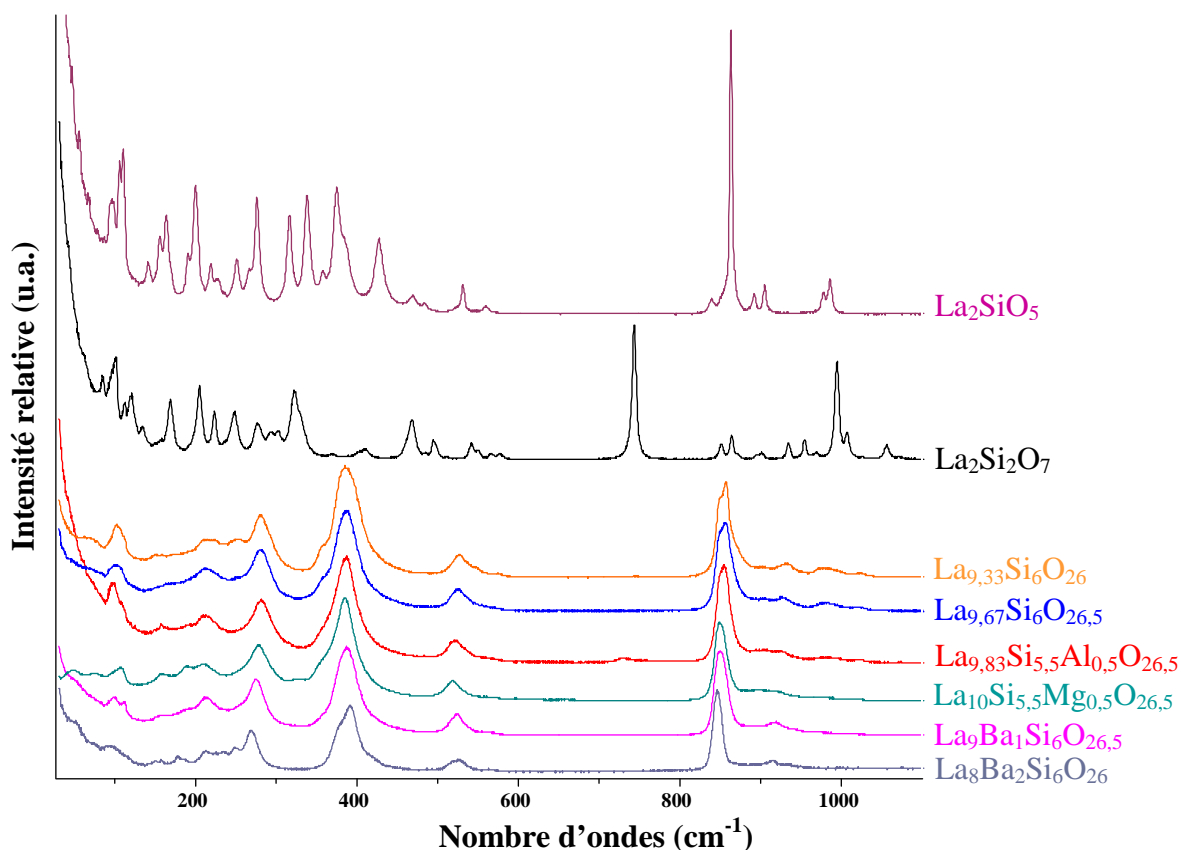


Figure IV-9: Spectres de diffusion Raman de poudres de différentes compositions

Les spectres de poudres d'apatite ont ensuite été enregistrés (cf Figure IV-9). Leur analyse montre une grande similitude avec ceux de la littérature (Tableau IV-3) :

- une bande intense vers 870 cm^{-1} relative aux mouvements d'élongation symétrique des liaisons Si=O ($\nu_1(A_1)$),
- plusieurs raies de faible intensité entre 900 et 1025 cm^{-1} correspondant aux différentes composantes du mouvement d'élongation antisymétrique ($\nu_3(F_2)$),
- une bande vers 390 cm^{-1} attribuable aux vibrations de déformation symétrique ($\nu_2(E)$),
- un massif dissymétrique vers 520 cm^{-1} relatif aux vibrations de déformation antisymétrique ($\nu_4(F_2)$),
- aux fréquences inférieures à 300 cm^{-1} , sont obtenus les modes externes de réseau.

Les spectres de diffusion Raman ne présentent pas la raie caractéristique du pont Si-O-Si vers 742 cm^{-1} . Néanmoins, nous pouvons remarquer sur le spectre de la composition $\text{La}_{9,83}\text{Si}_{5,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{26,5}$ une très faible bande à 720 cm^{-1} qui indique l'existence de tétraèdres AlO_4 . Elle correspond à la vibration d'élongation symétrique Al-O ce qui est confirmé par les travaux de Lucazeau et al. [118]. Ces résultats nous amènent à la conclusion qu'il n'existe pas de groupements Si_2O_7 dans la structure des apatites, contrairement à ce que proposait Sansom et al. [94]. Afin de comprendre le rôle joué par ces tétraèdres, nous nous sommes intéressés aux modes internes et plus particulièrement aux mouvements d'élongations symétriques et antisymétriques de l'ion SiO_4^{4-} situés dans le domaine spectral $750\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$ (Figure IV-10).

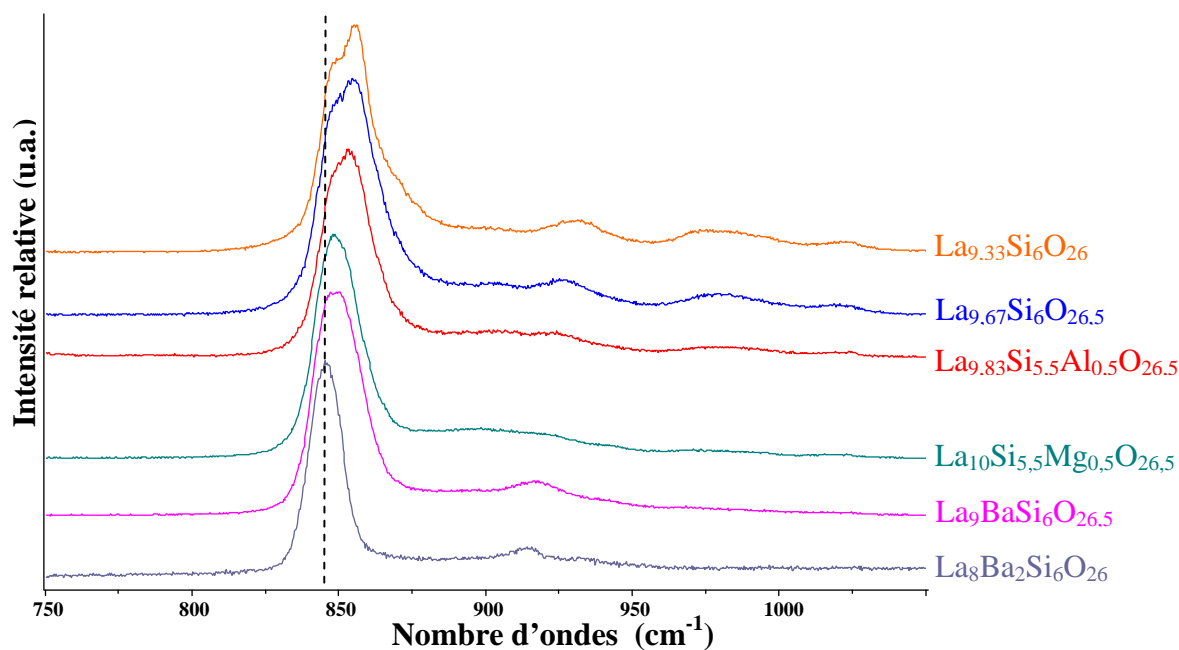


Figure IV-10 : Spectres de diffusion Raman de nos apatites pour le domaine spectral $750\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$

L'analyse de cette zone spectrale montre un élargissement de la bande représentative de la vibration $\nu_1(\text{SiO}_4)$ pour les compositions en excès d'oxygène (par exemple la comparaison entre les compositions $\text{La}_8\text{Ba}_2\text{Si}_6\text{O}_2$ et $\text{La}_9\text{BaSi}_6\text{O}_{26,5}$). Les oxygènes mobiles en position interstitielle provoquent autour des tétraèdres du désordre qui se traduit par un élargissement de la bande lié aux différents environnements des ions silicates.

Le profil de cette même bande est plus symétrique lorsque le composé n'est pas lacunaire en cations. Sa dissymétrie augmente avec le taux de lacunes cationiques et un éclatement en plusieurs composantes est obtenu pour la composition $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$. Nous pouvons également constater un glissement vers les hautes fréquences de son extrémité avec l'augmentation du taux de lacunes.

Les analyses structurales menées sur les apatites [27, 43, 44] ont montré que les lacunes cationiques se situent en site 4f, proche des tétraèdres SiO_4 (de l'ordre de $3,3\text{\AA}$). Ceci nous amène à identifier les différentes composantes spectrales observées aux tétraèdres SiO_4^{4-} dans différents environnements. La multiplication du nombre de composantes de la vibration d'élongation antisymétrique pour des teneurs en oxygène identiques, conforte cette hypothèse.

Une décomposition spectrale de ce domaine de fréquences pour différentes compositions a été réalisée. Un exemple pour l'échantillon $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ est présenté par la *Figure IV-11*.

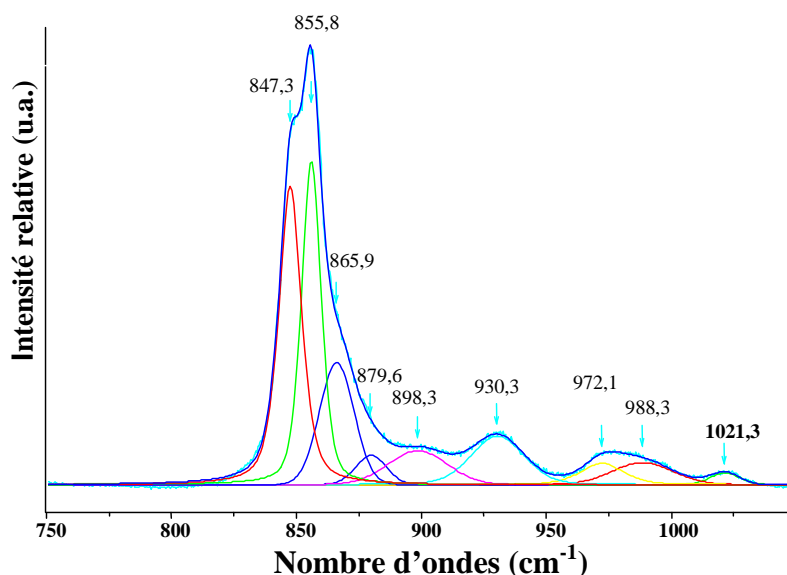


Figure IV-11 : Décomposition spectrale pour l'apatite $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$

La *Figure IV-12* représente l'aire de chaque composante de la bande relative à la fréquence $\nu_1(A_1)$ et attribuable aux différents tétraèdres, après une normalisation sur l'extrémité de l'enveloppe de ces différentes contributions. Nous pouvons remarquer que

l'intensité et la position de chaque contribution évoluent de manière quasi-linéaire avec le taux de lacunes sur le site du lanthane.

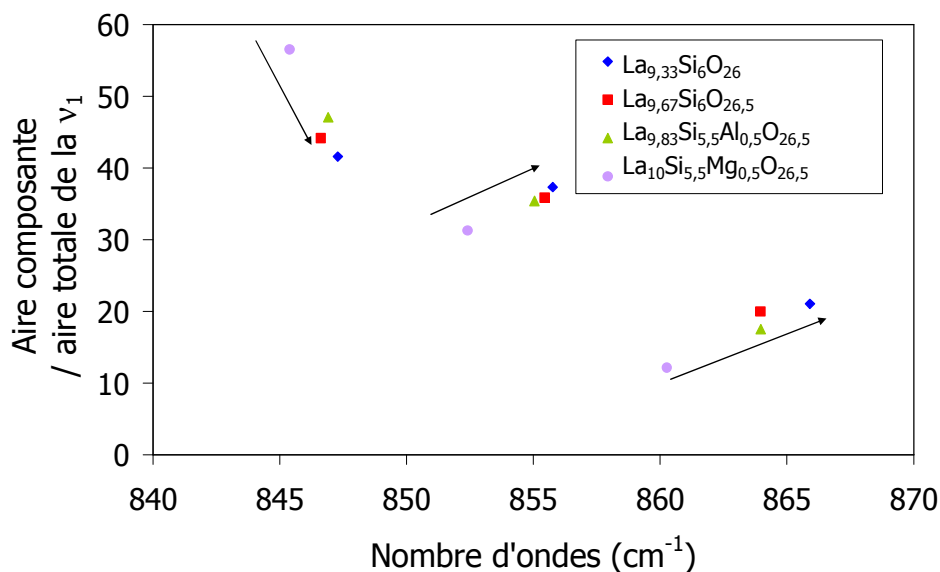


Figure IV-12 : Evolution de l'aire des contributions du mode de ν_1 avec la composition

Nous nous sommes ensuite intéressés aux modes externes de réseau, domaine spectral correspondant aux nombres d'ondes inférieurs 300 cm^{-1} (cf Figure IV-13).

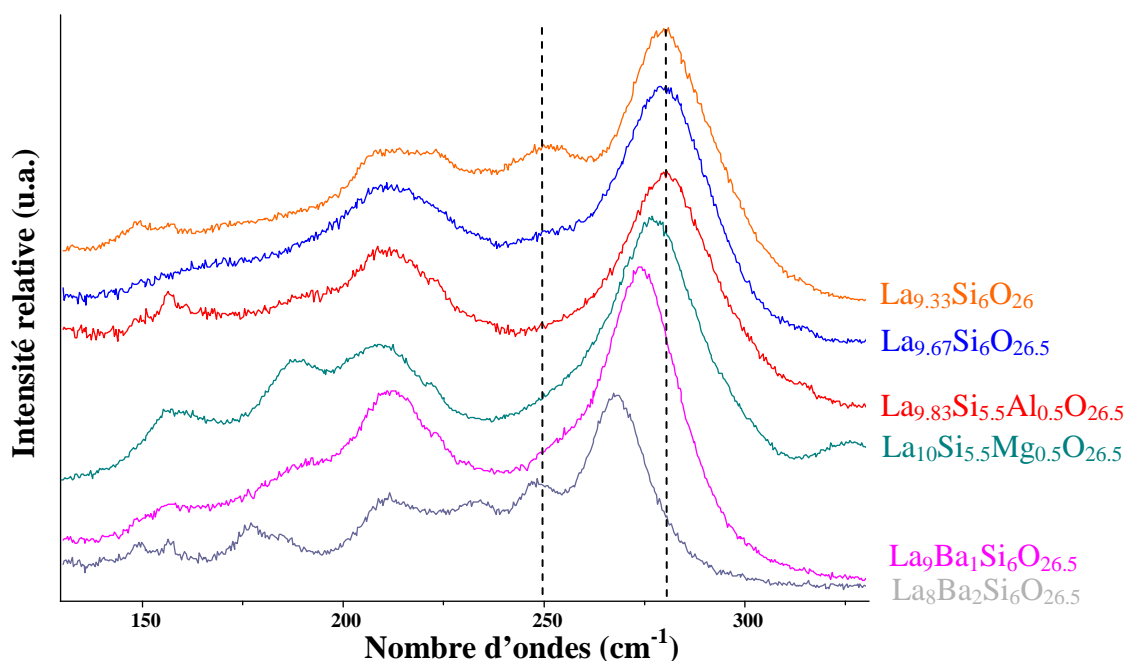


Figure IV-13 : Spectres de diffusion Raman de nos apatites pour le domaine spectral des modes externes de réseau

L'analyse de cette zone spectrale montre, pour tous les composés, une bande située à 250 cm^{-1} , bande préalablement remarquée par E. Bechade [106]. Une augmentation de la largeur de cette bande pour les composés en excès d'oxygène ($\delta = 0,5$) par rapport aux

composés stœchiométriques en oxygène est observée. Ceci est probablement dû au désordre créé par les oxygènes supplémentaires.

D'autre part, on peut remarquer un glissement de la bande située à 280 cm^{-1} (correspondant à une vibration La-O) vers les basses fréquences dans le cas des composés contenant du baryum. Ceci est probablement dû à une augmentation de la longueur moyenne de liaison La-O avec l'ajout de baryum (cf *Tableau IV-10*).

⇒ Conclusion : Cette analyse montre l'existence de groupements SiO_4 non équivalents, qui créent du désordre dans la structure. Il semble donc possible de relier directement l'existence de différents groupements SiO_4 aux taux de lacunes sur le site du lanthane.

2.3 Conclusion

Les analyses RMN et de spectroscopie Raman ont donc mis en évidence l'existence de tétraèdres SiO_4 non équivalents, c'est-à-dire ayant localement des environnements différents (pas de groupement Si_2O_7). La structure présente donc un désordre qui joue probablement un rôle dans le mécanisme de conduction. Afin d'étudier précisément ce mécanisme, une description précise de la structure est nécessaire. Celle-ci a été réalisée par diffraction des neutrons.

3 Etude structurale par diffraction des neutrons sur les différentes poudres d'apatites

3.1 Principe de la diffraction des neutrons

L'étude des oxyapatites silicatées de lanthane nécessite une très bonne connaissance de leur structure cristalline. La diffraction des neutrons s'avère être une méthode particulièrement adaptée à l'étude structurale de ces matériaux.

Les avantages de la diffraction des neutrons par rapport à la diffraction des rayons X proviennent de la différence d'interaction du rayonnement avec la matière. En effet, les neutrons interagissent avec les noyaux atomiques et non avec le nuage électronique comme les photons en diffraction des rayons X.

L'amplitude de diffusion par la matière est obtenue par transformée de Fourier du potentiel de diffusion et s'écrit :

$$A(\vec{Q}) = \sum_i b_i e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_i}$$

avec b_i la longueur de diffusion de l'atome i , \vec{R}_i sa position et \vec{Q} le vecteur de diffusion.

L'amplitude dépend donc de la longueur de diffusion b_i (et non de Z comme en diffraction des rayons X). Celle-ci est propre à chaque isotope et varie de façon irrégulière tout au long du tableau périodique. Typiquement, les valeurs obtenues pour les atomes constituant les apatites réalisées dans le cadre de cette thèse sont répertoriées dans le *Tableau IV-4*.

Elément (Z)	b_i (10^{-12} cm)
La (57)	0,824
Ba (56)	0,507
Ge (32)	0,818
Si (14)	0,415
Al (13)	0,345
O (8)	0,58

Tableau IV-4 : Longueur de diffusion des atomes rencontrés dans le cas des apatites [119]

Ceci se traduit souvent par :

- de forts contrastes entre atomes voisins dans le tableau périodique (par exemple, on a une bonne résolution entre La et Ba ce qui n'est pas le cas en diffraction des rayons X, où l'amplitude est proportionnelle à Z^2),
- la possibilité de distinguer les atomes légers qui sont difficilement observables avec les rayons X, du fait de leur faible nombre d'électrons. Cet avantage est particulièrement adapté à l'étude des ions oxyde dans la structure.

Un autre avantage des neutrons est leur très faible absorption par la matière qui conduit à une forte pénétration dans la plupart des matériaux. Cependant, du fait du faible flux de neutrons en comparaison des rayons X, des volumes d'échantillons de l'ordre de quelques cm^3 sont nécessaires.

3.2 Instrumentation

L'enregistrement des diagrammes de diffraction des neutrons sur poudre a été réalisé sur le diffractomètre haute résolution 3T2 du réacteur ORPHEE au laboratoire Léon Brillouin (CEA-Saclay) (cf *Figure IV-14*). Ce diffractomètre dispose d'une source de neutrons thermiques conventionnels et d'un monochromateur en Ge(335) permettant d'obtenir un faisceau monochromatique de longueur d'onde $\lambda=1,2251\text{\AA}$. Le temps d'acquisition d'un diagramme est en général d'une journée.

Le diffractomètre peut être équipé d'un cryostat (1,5K-300K) et d'un four pouvant atteindre 1200°C .

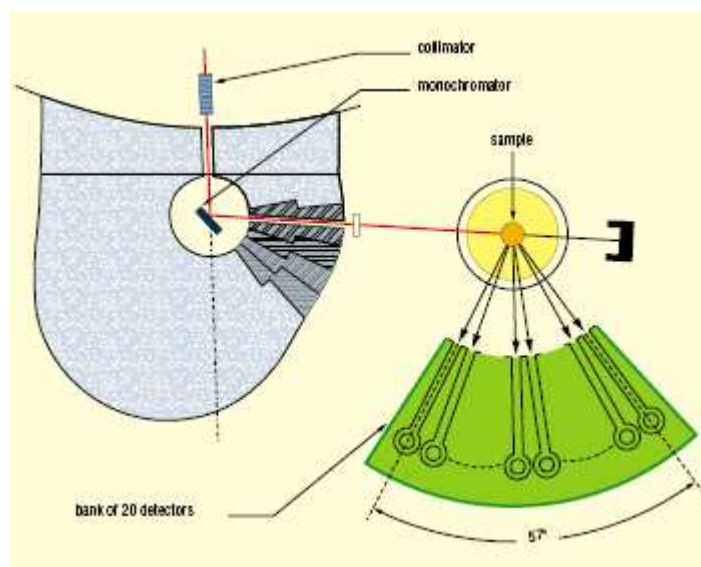


Figure IV-14 : Schéma du diffractomètre 3T2 [120]

3.3 Généralités concernant l'analyse des données

L'analyse des diagrammes de diffraction est réalisée à l'aide du logiciel Jana2000 [119]. La méthode utilisée pour l'affinement de la structure est basée sur la méthode de Rietveld. Elle consiste en la minimisation par moindres carrés d'une fonction M appelée résidu qui représente la différence entre l'intensité calculée (y_i^{calc}) et l'intensité observée (y_i^{obs}) :

$$M = \sum_i w_i (y_i^{obs} - y_i^{calc})^2 \text{ avec } w_i = 1/\sigma_i \text{ ou } \sigma_i \text{ représente l'écart type sur la mesure du}$$

taux de comptage.

La qualité d'un affinement est estimée par des « facteurs d'accord » qui permettent de comparer les mesures expérimentales et calculées. Les facteurs les plus employés sont les suivants :

$$- R_p = \frac{\sum_i |y_i^{obs} - y_i^{calc}|}{\sum_i y_i^{obs}}$$

$$- R_{wp} = \left[\frac{\sum_i w_i (y_i^{obs} - y_i^{calc})^2}{\sum_i w_i \cdot y_i^{obs2}} \right]^{1/2}$$

$$- \chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}, \text{ goodness of fit (gof)}, \text{ avec } R_{exp} \text{ (expected error) la valeur minimale de}$$

R_{wp} basée sur la statistique de comptage.

Les diagrammes expérimentaux comportent :

- *un fond continu*. Il peut être pris en compte de plusieurs façons. Il peut être décrit par interpolation polynomiale sur l'ensemble du diagramme ou bien par interpolation entre des points sélectionnés entre les pics de diffraction. Cette dernière solution a été choisie pour l'analyse de nos diagrammes. L'interpolation entre les points a été réalisée à l'aide d'un polynôme de Legendre de degré 5.

- *des raies de diffraction*. Le choix de la fonction de profil de ces raies est également un point essentiel de la simulation. Différentes fonctions sont utilisables : gaussienne, lorentzienne ou pseudo voigt... Ici, les profils de raies ont été décrits à l'aide d'une fonction pseudo-voigt. Il s'agit d'une combinaison linéaire entre une gaussienne et une lorentzienne : $pV(x) = \eta L(x) + (1 - \eta)G(x)$ avec $L(x)$ et $G(x)$ les composantes lorentzienne et gaussienne. De plus, une asymétrie de type Berar-Baldinozzi [121] a été prise en compte.

L'affinement des données se déroule en plusieurs étapes :

- la détermination de la résolution instrumentale. Elle est effectuée à partir d'un enregistrement dans les mêmes conditions expérimentales d'un échantillon étalon de type $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ (cubique, $I2_13$, n°199). Cette résolution est généralement décrite par un polynôme de Caglioti [122].

- l'affinement du profil des raies, du décalage de zéro, des paramètres de maille.
- l'affinement de la structure. Pour chaque atome, il est possible d'affiner la position (x, y, z), le taux d'occupation et les paramètres d'agitations thermiques (ADPs) qui

ont été choisis anisotropes (U_{ij}). Les erreurs obtenues sur les valeurs expérimentales ont été corrigées en prenant en compte le facteur de Berar [123].

3.4 Analyse structurale de l'apatite $La_{9,67}Si_6O_{26,5}$ à basses températures

Dans l'optique d'étudier la structure locale et l'existence possible d'un oxygène interstitiel, des données de diffraction des neutrons ont été collectées à basses températures (3K, 100K et 300K). Dans un premier temps, les données obtenues à 3K ont été affinées pour localiser précisément un site supplémentaire pour les ions oxyde, attendu dans l'apatite de composition $La_{9,67}Si_6O_{26,5}$ ($\delta=0,5$).

3.4.1 Affinement des données à 3K

3.4.1.1 Affinement initial

Un premier modèle structural de l'apatite n'incluant pas d'ion oxyde interstitiel [41] a été utilisé. La Figure IV-15 rappelle la structure de l'apatite décrite en utilisant le groupe d'espace $P6_3/m$.

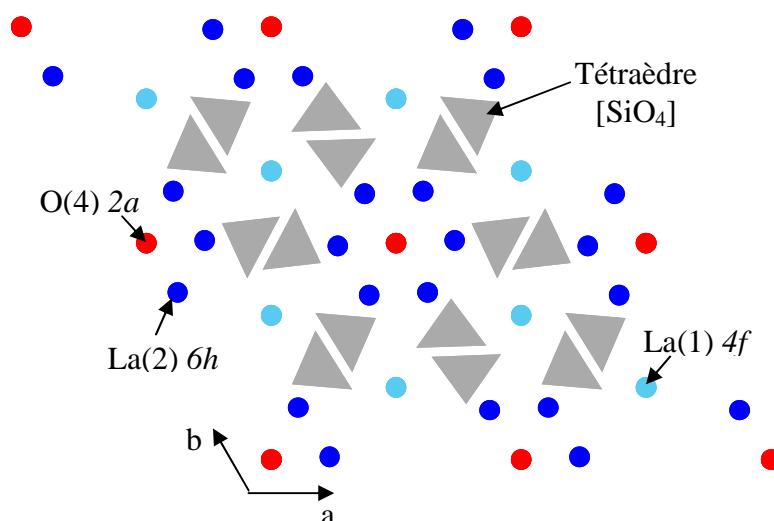


Figure IV-15 : Schéma de la structure de l'apatite dans le groupe d'espace $P6_3/m$

Les trois groupes d'espace permettant de décrire la structure apatite, $P6_3/m$ (n°176), $P6_3$ (n°173) et $P-3$ (n°147) ont été testés. Il n'existe pas de différence significative entre les facteurs d'accord obtenus. Cependant, le nombre de paramètres affinés, 40 pour $P6_3/m$ contre 64 pour $P6_3$ et $P-3$, ainsi que les corrélations entre les atomes sont plus faibles pour $P6_3/m$. C'est pourquoi, ce dernier groupe a été choisi pour décrire la structure. Les facteurs d'accord alors obtenus sont : $R_{obs}=2,11\%$, $R_{wobs}=2,11\%$, $R_p=2,34\%$, $R_{wp}=2,95\%$ et $R_{exp}=1,27\%$. Ils montrent un bon accord entre le diagramme expérimental et le diagramme calculé. Les paramètres d'affinement, les données structurales ainsi que les distances interatomiques

associées obtenus à ce stade sont regroupés dans les *Tableaux IV-5, IV-6 et IV-7, deuxième colonne*.

	3K	100K	300K
a (Å)	9,705(1)	9,707(1)	9,719(2)
c (Å)	7,1787(8)	7,1798(8)	7,185(2)
Sans O(5)			
R _{obs} /R _{wobs}	2,11/2,11	2,26/2,15	2,30/2,24
R _p /R _{wp}	2,34/2,95	2,36/2,94	2,29/2,88
Avec O(5)			
R _{obs} /R _{wobs}	2,03/1,91	2,22/2,03	2,23/2,00
R _p /R _{wp}	2,26/2,80	2,30/2,84	2,13/2,61

Tableau IV-5 : Paramètres d'affinement de l'apatite $La_{9,67}Si_6O_{26,5}$

	3K	3K	100K	300K
	Sans O(5)	Avec O(5) et O(4) splitté		
La(1), 4f, (1/3, 2/3, z)				
Occup	0,88(1)	0,88(1)	0,88	0,88
z	-0,0011(8)	-0,0011(7)	-0,0004(8)	-0,0001(2)
U ₁₁	0,004(1)	0,004(1)	0,005(1)	0,009(1)
U ₃₃	0,018(3)	0,017(2)	0,010(2)	0,022(2)
U _{equ}	0,011(1)	0,009(1)	0,010(1)	0,013(1)
La(2), 6h, (x, y, 1/4)				
x	0,2277(4)	0,2279(3)	0,2276(4)	0,2276(3)
y	-0,0122(4)	-0,0121(4)	-0,0123(4)	-0,0119(4)
U ₁₁	0,006(2)	0,005(1)	0,007(2)	0,011(1)
U ₂₂	0,002(1)	0,002(1)	0,003(1)	0,006(1)
U ₃₃	0,005(1)	0,006(1)	0,006(2)	0,010(1)
U ₁₂	0,000(1)	0,001(1)	0,002(1)	0,004(1)
U _{equ}	0,005(1)	0,004(1)	0,006(1)	0,009(1)
Si, 6h, (x, y, 1/4)				
x	0,4021(8)	0,4027(7)	0,4025(7)	0,4023(6)
y	0,3722(7)	0,3728(6)	0,3725(7)	0,3724(6)
U ₁₁	0,003(3)	0,003(2)	0,006(3)	0,008(2)
U ₂₂	0,010(3)	0,011(3)	0,010(3)	0,011(3)
U ₃₃	0,005(3)	0,002(2)	0,004(3)	0,006(2)
U ₁₂	0,002(3)	0,003(2)	0,004(3)	0,005(2)
U _{equ}	0,006(2)	0,005(2)	0,006(2)	0,009(2)
O(1), 6h, (x, y, 1/4)				
x	0,3236(6)	0,3232(5)	0,3233(6)	0,3237(5)
y	0,4851(7)	0,4848(6)	0,4852(7)	0,4856(6)
U ₁₁	0,018(3)	0,019(2)	0,022(3)	0,030(2)
U ₂₂	0,016(3)	0,017(3)	0,010(3)	0,026(3)
U ₃₃	0,013(3)	0,015(3)	0,016(4)	0,020(2)
U ₁₂	0,015(2)	0,017(2)	0,020(2)	0,025(2)
U _{equ}	0,013(2)	0,013(2)	0,015(2)	0,020(2)
O(2), 6h, (x, y, 1/4)				
x	0,5962(5)	0,5965(5)	0,5967(5)	0,5964(4)
y	0,4744(6)	0,4740(5)	0,4740(6)	0,4734(5)
U ₁₁	0,007(3)	0,008(2)	0,009(2)	0,012(2)
U ₂₂	0,006(2)	0,006(2)	0,006(2)	0,009(2)
U ₃₃	0,014(3)	0,014(3)	0,016(3)	0,021(3)
U ₁₂	0,001(2)	0,003(2)	0,003(2)	0,003(2)
U _{equ}	0,009(2)	0,010(2)	0,011(2)	0,015(2)
O(3), 12i, (x, y, z)				
x	0,3473(5)	0,3472(3)	0,3472(5)	0,3464(4)
y	0,2557(4)	0,2558(4)	0,2558(4)	0,2560(3)
z	0,0684(4)	0,0681(4)	0,0683(4)	0,0687(4)
U ₁₁	0,040(3)	0,040(2)	0,042(3)	0,049(2)
U ₂₂	0,011(2)	0,011(2)	0,012(2)	0,015(2)
U ₃₃	0,008(2)	0,008(1)	0,008(2)	0,011(1)
U ₁₂	0,015(2)	0,014(2)	0,014(2)	0,016(2)
U ₁₃	-0,013(2)	-0,012(2)	-0,013(2)	-0,015(1)
U ₂₃	-0,004(1)	-0,004(1)	-0,004(1)	-0,005(1)
U _{equ}	0,019(2)	0,020(2)	0,020(2)	0,025(2)
O(4), 2a, (0,0, 1/4)		O(4), 4e, (0,0,z)		
Occup	0,95(1)	Occup	0,40(1)	0,40(1)
U ₁₁	0,004(4)	z	0,282(2)	0,282(2)
U ₃₃	0,22(2)	U _{iso}	0,01	0,01
U _{equ}	0,081(7)			0,02
		O(5), 12i, (x, y, z)		
		Occup	0,057(3)	0,059(4)
		x	0,01(2)	-0,01(2)
		y	0,027(9)	-0,02(1)
		z	0,112(4)	0,113(5)
		U _{iso}	0,01	0,01
				0,02

Tableau IV-6 : Positions atomiques et paramètres d'agitation thermique (\AA^2) de l'apatite $\text{La}_{9,67}\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$

		3K	3K	100K	300K
		Sans O(5)	Avec O(5)		
La(1)	O(1) [x3]	2,489(6)	2,490(6)	2,484(6)	2,485(5)
	O(2) [x3]	2,544(6)	2,540(5)	2,542(6)	2,546(5)
	O(3) [x3]	2,841(6)	2,842(5)	2,844(5)	2,856(4)
La(2)	O(1)	2,758(8)	2,754(7)	2,756(7)	2,767(6)
	O(2)	2,507(6)	2,510(5)	2,512(6)	2,521(5)
	O(3) [x2]	2,605(5)	2,606(4)	2,608(5)	2,608(4)
	O(3) [x2]	2,470(4)	2,468(4)	2,469(4)	2,473(3)
	O(4)	2,272(4)	2,284(4) [x2]	2,283(4) [x2]	2,284(4) [x2]
	O(5)		2,3(2)	2,31(15)	2,38(16)
	O(5)		2,58(18)	2,45(16)	2,38(13)
	O(5)		2,62(12)	2,7(2)	2,7(2)
Si	O(1)	1,617(11)	1,617(10)	1,622(11)	1,622(9)
	O(2)	1,632(8)	1,630(7)	1,634(7)	1,632(6)
	O(3) [x2]	1,631(5)	1,635(4)	1,632(5)	1,631(4)
O(4)	La(2) [x3]	2,272(5)	2,284(4)	2,283(4)	2,284(4)
	O(4)		0,460(17)	0,462(10)	0,467(16)
	O(5) [x3]		0,80(5)	0,79(7)	0,82(7)
	O(5) [x3]		1,24(6)	1,24(5)	1,27(4)
	O(5) [x3]		2,38(4)	2,39(4)	2,36(4)
	O(5) [x3]		2,84(4)	2,85(4)	2,80(4)
O(5)	O(3)		2,91(19)	2,84(12)	2,78(11)
	O(3)		2,95(14)	>3	>3
	O(5) [x2]		0,4(3)	0,4(2)	0,5(2)
	O(5) [x2]		1,62(6)	1,64(6)	1,54(2)
	O(5)		1,67(7)	1,70(8)	1,61(9)
	O(5)		1,98(5)	1,96(6)	2,07(5)
	O(5) [x2] ⁱⁱ		2,03(8)	2,01(8)	2,12(9)

i) Les distances en italique correspondent à deux sites qui ne peuvent pas être simultanément occupés.

ii) L'affinement conduit une distance O(5)-O(5) sous estimée. A partir de la carte de densité de Fourier, la distance attendue est de 2,75Å.

Tableau IV-7 : Distances interatomiques sélectionnées (<3Å) pour l'apatite $La_{9,67}Si_6O_{26,5}$

Comme observé à température ambiante par A. Vincent [15], la densité nucléaire du site O(4), localisée au centre des canaux de conduction, est très allongée le long de la direction [001] comme indiqué par la valeur élevée du paramètre d'agitation thermique $U_{33} = 0,22(2) \text{ \AA}^2$. A basse température (3K), le désordre dynamique est très faible et une telle valeur de U_{33} ne peut s'expliquer que par un désordre statique par rapport à la position idéale (0, 0, 1/4). De plus, l'affinement de l'occupation de ce site conduit à un taux de lacunes de 5%.

Au contraire, le site du silicium présente une densité nucléaire très localisée avec des paramètres d'agitation thermique faibles. La distance moyenne Si-O est voisine de 1,62 Å. Cette valeur correspond bien à la somme des rayons ioniques du silicium (RI=0,26 Å) et de l'oxygène (RI=1,38 Å) [28]. Ces résultats confirment la rigidité des tétraèdres. Il est à noter que les oxygènes de ces tétraèdres présentent des agitations thermiques anisotropes ; celles-ci étant plus prononcées pour le site O(3) selon la direction [100].

Le site La(2) est complètement occupé, comme observé dans des études précédentes [15]. Par contre, des lacunes sont mises en évidence sur le site La(1), avec un taux d'occupation de celui-ci convergeant vers 0,88(1). D'après ce taux d'occupation, en assurant l'électroneutralité, la composition de l'échantillon serait $\text{La}_{9,52}\text{Si}_6\text{O}_{26,28}$ au lieu de $\text{La}_{9,67}\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$. Malgré un taux de lanthane plus faible que prévu, une surstœchiométrie en oxygène ($\delta=0,28$) est attendue. Toutefois, une première analyse de la carte de densité Fourier différence ne nous a pas permis de localiser un site supplémentaire.

A ce stade, afin de vérifier la possibilité d'introduire un nouvel atome d'oxygène dans la structure, nous avons recherché les volumes vides (cavités) existant dans la structure où celui-ci pourrait se localiser.

3.4.1.2 Recherche des cavités

La recherche des cavités a été réalisée, à l'aide du logiciel ATOMS, à partir de la position des atomes dans la structure (Tableau IV-6, colonne 2), sans tenir compte des phénomènes d'anisotropie et de désordre. La Figure IV-16 représente ces cavités. La cavité principale (de plus grande taille) est située dans le tunnel de conduction en (0,06, 0,10, 0) à des distances de 2,0(1) Å et 2,3(2) Å respectivement des sites O(4) et O(3). Une autre cavité, plus petite, est observée entre les tétraèdres en (0, 0,48, 0,50) à des distances respectives de 2,0(0) Å avec O(3) et 2,1(2) Å avec O(2).

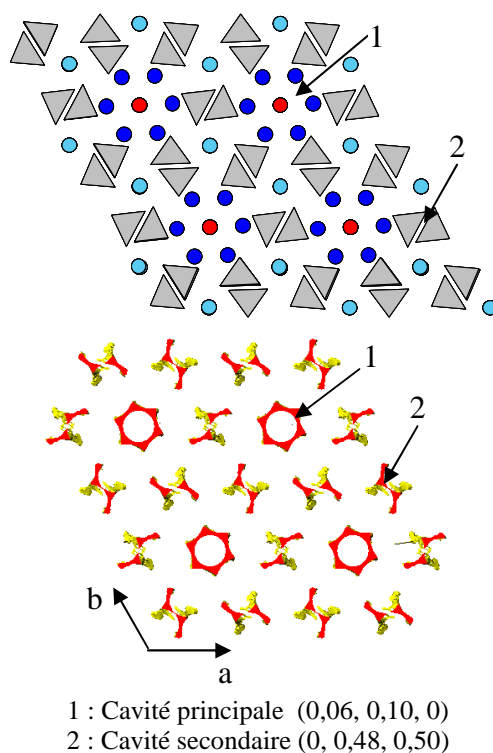


Figure IV-16 : Représentation des cavités possibles dans la structure de $\text{La}_{9,67}\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$

A ce stade, une nouvelle carte de densité de Fourier différence a été examinée, plus particulièrement aux positions calculées à l'aide des cavités. Une densité résiduelle maximale a été observée en $(-0,01, 0,04, 0,06)$, à proximité de la cavité principale. Elle est plus clairement mise en évidence en sommant la densité nucléaire sur z entre 0,02 et 0,10 afin d'améliorer le contraste (*Figure IV-17*).

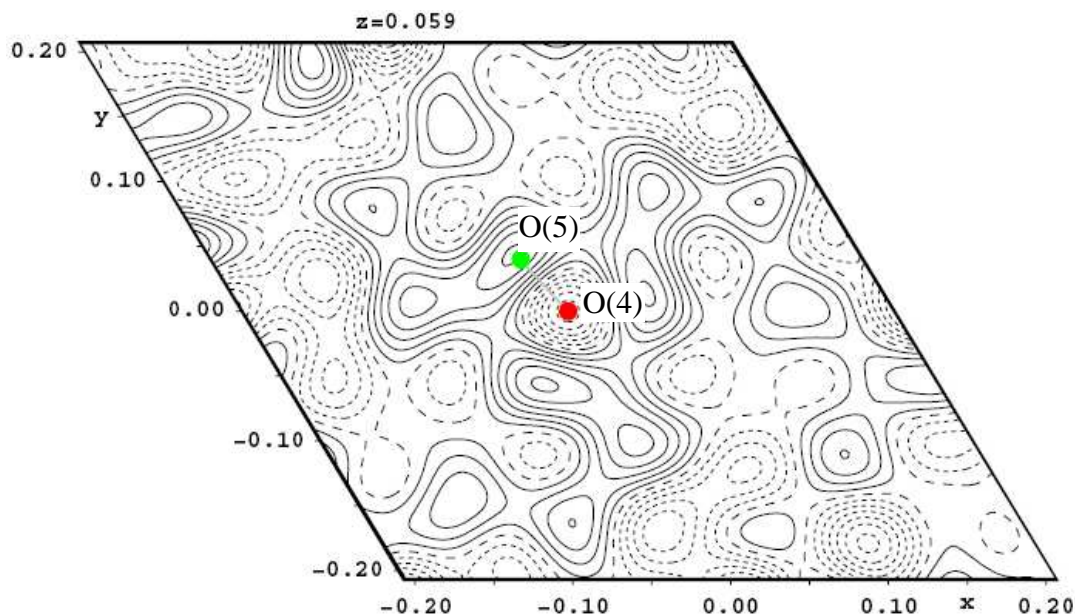


Figure IV-17: Carte de densité de Fourier différence en sommant de $z=0,02$ à $z=0,10$

Cette position est éloignée de celle des oxygènes des tétraèdres, le site anionique le plus proche étant O(3) à $2,74\text{\AA}$. En revanche, elle est voisine de O(4), à une distance de $1,47\text{\AA}$, ce qui exclut une occupation simultanée de ces deux sites. La distance entre deux pics, obtenus par symétrie suivant le miroir placé en z égal $1/4$, est de $2,75\text{\AA}$. Un site O(4) localisé au voisinage du miroir à $z=1/4$ peut donc être remplacé par deux sites en $z = 0,06$ et $z = 0,44$. Ces deux sites seront alors à $2,28\text{\AA}$ du O(4) suivant. Cette distance peut sembler trop courte compte tenu de la distance couramment admise entre deux oxygènes ($2,8\text{\AA}$). Cependant, comme mentionné précédemment, O(4) présente un désordre statique traduisant un écart à la position idéale. Un léger déplacement de ce site en dehors du miroir permettrait d'augmenter la distance interatomique et rendrait possible l'occupation de ces O(4) avec les sites supplémentaires. Un schéma du scénario possible est représenté *Figure IV-18*. Ce modèle a l'avantage d'accommoder la surstoéchiométrie en oxygène sans aucun problème de distance avec les atomes voisins et montre la possibilité d'un oxygène interstitiel dans la structure. Ce mécanisme est comparable au mécanisme de type push-pull proposé par E. Béchade et al. [93] par calcul atomistique et modèle de la valence.

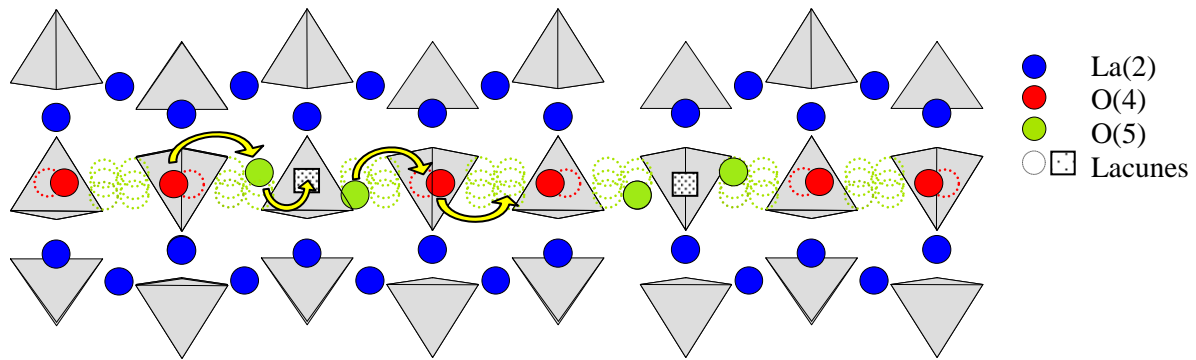


Figure IV-18 : Scénario de mécanisme de conduction proposé

3.4.1.3 Nouvel affinement intégrant O(5) et divisant O(4)

A partir des résultats précédents, les données ont été de nouveau affinées. La répartition de l'atome O(4) a été divisée dans un site 4e et l'excès d'oxygène a été introduit dans un site 12i en (-0,01, 0,04, 0,06). La somme des occupations des sites O(4) et O(5) a été fixée sur la base de la stœchiométrie en oxygène déterminée à partir de l'occupation cationique et de l'électroneutralité (c'est-à-dire $\delta=0,28$). Du fait des fortes corrélations existant pour ces deux atomes entre l'agitation thermique et l'occupation, l'affinement simultané de ces deux paramètres n'est pas possible. L'agitation thermique de ces deux sites a été fixée à $U_{\text{iso}}=0,01\text{\AA}$, valeur du même ordre de grandeur que le déplacement observé pour les autres atomes d'oxygène. Les résultats des affinements sont présentés dans les *Tableaux IV-5, IV-6 et IV-7*. Les facteurs d'accord obtenus sont meilleurs que précédemment.

Les positions des sites O(4) et O(5) convergent respectivement vers (0, 0, 0,282(2)) et (0,01(2), 0,027(9), 0,112(4)). Selon notre hypothèse, O(4) et O(5) ne peuvent pas être simultanément occupés. L'occupation du site O(5) ne peut donc pas être supérieure à deux fois le nombre de lacunes sur O(4). L'affinement conduit à 0,68 oxygène par maille en O(5) contre 1,60 en O(4) (soit un nombre de lacune de 0,4), ce qui est en bon accord avec notre scénario. Cependant, la coordonnée z de O(5) se décale vers 0,11 ce qui correspond à des distances O(5)-O(5) trop courtes pour permettre l'occupation simultanée des deux sites. Toutefois, avec une occupation aussi faible, l'incertitude sur la position reste importante. Comme le montre la carte de densité de Fourier différence, le site est probablement localisé à une valeur de z plus faible, ce qui permet l'occupation simultanée des deux sites et explique la surstœchiométrie. Avec un déplacement en $z=0,28$ pour le site O(4), les distances O(4)-O(5) deviennent réalistes.

3.4.2 Affinement des données à 100K et 300K

Le même modèle a été introduit dans l'affinement des données à 100 et 300K. Du fait de l'augmentation de l'agitation thermique avec la température, les paramètres de déplacements thermiques de O(4) et O(5) ont été fixés à $U_{iso}=0,02\text{\AA}$. Dans les deux cas, l'affinement conduit à un site O(5) dans la même position que précédemment (*Tableau IV-6*). Là encore, les facteurs d'accord, présentés dans le *Tableau IV-5*, sont légèrement meilleurs pour le modèle incluant O(5). Aucune modification significative de la structure avec la température n'a été mise en évidence.

⇒ En résumé :

- La recherche de cavités a clairement mis en évidence la possibilité d'introduire un atome d'oxygène dans la structure. La position de ces atomes a été confirmée par une carte de densité de Fourier différence en (-0,01, 0,04, 0,06).

- O(4) présente un déplacement thermique anisotrope dans la direction [001] qui peut être expliqué uniquement par un désordre statique autour du miroir localisé en $z=1/4$. Un léger déplacement de ce site en dehors du miroir est donc à considérer.

- Un scénario qui tient compte de la proximité des atomes voisins, avec des distances plausibles a pu être proposé. Deux sites interstitiels localisés en (-0,01, 0,04, 0,06) et (0,01, 0,05, 0,44) peuvent remplacer un O(4). Les occupations de O(4) et O(5) obtenues par affinement sont en bon accord avec cette condition. Compte tenu des distances entre atomes d'oxygène (cf *Figure IV-18*), il est possible de remplacer un O(4) sur trois par deux O(5). Ceci conduit à un taux maximum d'oxygène possible de 26,67, valeur proche de la stœchiométrie maximale couramment rencontrée dans les matériaux apatite (*paragraphe I.2.2.4*) et en bon accord avec notre étude de la solution solide dans le système $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

- Le site interstitiel (-0,01, 0,04, 0,06) a déjà été observé par d'autres auteurs. Pour deux compositions, $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_{5,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{26,25}$ à 300K [84] et $\text{La}_{9,85}\text{Sr}_{1,35}\text{Si}_6\text{O}_{26,32}$ à 4K [82]. Mais, ces auteurs n'ont pas pris en compte la possibilité de lacunes sur le site O(4) et ont supposé un réarrangement local dans la structure pour expliquer les distances interatomiques entre O(4) et O(5) trop courtes. Cette position interstitielle est aussi en accord avec la publication initiale de Samson et al. [23] qui mentionnait pour la composition $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$, un nombre significatif d'atomes du canal déplacés de la position idéale (0, 0, 1/4) vers une nouvelle position (0, 0, $\approx 0,38$) (c'est-à-dire par symétrie 0, 0, $\approx 0,12$).

⇒ En conclusion :

A partir de ce scénario, un chemin de diffusion plus réaliste peut être proposé. La diffusion des ions oxyde dans la structure peut se faire via les sites O(5) et O(4) par un mécanisme interstitiel/lacune selon la direction [001]. Plus précisément, un oxygène interstitiel O(5) est supposé se déplacer vers une lacune en position O(4) adjacente. Ce mouvement implique le déplacement de l'autre oxygène O(5), localisé de l'autre côté de la lacune, vers une nouvelle position interstitielle plus proche du O(4) suivant. Cet atome O(4) est alors déplacé vers une position interstitielle. De cette façon, les distances entre O(4) et O(5) restent supérieures à 2,5Å.

Afin de connaître l'évolution de la structure avec la température, la composition $\text{La}_9\text{Ba}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ a ensuite été étudiée aux températures de fonctionnement des piles SOFC.

3.5 Etude de la structure aux températures de fonctionnement des SOFC

Le but de cette étude est la compréhension de l'évolution de la structure à la température de fonctionnement des SOFC (par exemple l'évolution des distances interatomiques et du désordre). Des données de diffraction des neutrons ont donc été collectées à 20°C, 700°C, 800°C et 900°C sur une poudre d'apatite de composition $\text{La}_9\text{Ba}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$. Cette composition a été choisie du fait des bonnes propriétés de conduction rapportées dans la littérature et obtenues dans le Chapitre 3.

3.5.1 Bruit de fond

Les quatre diagrammes de diffraction sont présentés en *Annexe 8*. Ils montrent une modulation du bruit de fond qui s'amplifie avec la température. Cela a déjà été mis en évidence dans des conducteurs par ions oxyde [124].

Plus précisément, la diffusion des ions oxyde peut conduire à un désordre structural. L'intensité de diffusion élastique qui en découle peut être exprimée avec la formule de Debye : $I_{EDS} = 1 + 1/N \cdot \sum \sin(Q \cdot r_{ij}) / (Q \cdot r_{ij})$ avec N le nombre de paires d'atomes et $Q = 4\pi(\sin\theta)/\lambda$. La formule de Debye montre un premier maximum pour $Q_{\max} = (2\pi \cdot 1,23) \cdot d_m$ où d_m est une distance de corrélation de paires. L'intensité de bruit de fond en fonction de Q correspondant à l'apatite $\text{La}_9\text{Ba}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ est reportée *Figure IV-19*.

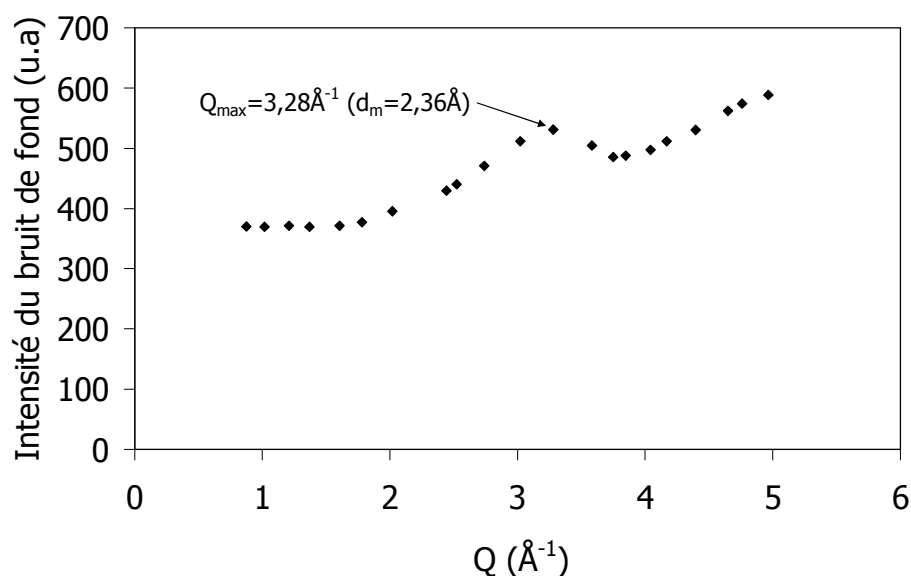


Figure IV-19 : Intensité du bruit de fond correspondant au diagramme de diffraction des neutrons de l'apatite $\text{La}_9\text{Ba}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ à 700°C en fonction de Q .

Un maximum est observé pour $Q_{\text{max}}=3,28\text{\AA}^{-1}$, ce qui conduit à une distance de corrélation de paire de $2,36\text{\AA}$. Cette valeur est caractéristique des distances O-O et conforte le désordre des ions oxyde dans la structure et par conséquent leur mobilité.

3.5.2 Affinement structural

Le modèle structural décrit dans le *paragraphe IV-2.4.3.1* a été introduit dans l'affinement des données de diffraction obtenues pour l'apatite $\text{La}_9\text{Ba}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$. Les déplacements thermiques de O(4) et O(5) ont été fixés à $U_{\text{iso}} = 0,02 \text{\AA}^2$ à température ambiante et $0,04 \text{\AA}^2$ à 700°C , 800°C et 900°C . Les résultats de l'affinement, les données structurales ainsi que les distances interatomiques associées sont regroupés dans les *Tableaux IV-8, IV-9 et IV-10*. Les diagrammes de diffraction des neutrons sont présentés en *Annexe 8*.

	20°C	700°C	800°C	900°C
a (Å)	9,743(1)	9,809(1)	9,825(2)	9,837(2)
c (Å)	7,2628(8)	7,304(1)	7,314(1)	7,322(1)
$R_{\text{obs}}/R_{\text{wobs}}$	1,76/1,45	2,75/1,81	3,19/1,94	3,89/2,17
$R_{\text{p}}/R_{\text{wp}}$	2,20/2,96	2,10/2,81	2,12/2,78	2,04/2,74

Tableau IV-8 : Paramètres d'affinement de l'apatite $\text{La}_9\text{Ba}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$

	20°C	700°C	800°C	900°C
La(1)/Ba(1), 4f, (1/3, 2/3, z)				
Occup	0,73(1)/0,25	0,73(1)/0,25	0,73(1)/0,25	0,73(1)/0,25
z	-0,0015(7)	-0,0002(8)	0,0002(9)	-0,001(1)
U ₁₁	0,009(2)	0,025(2)	0,025(2)	0,028(2)
U ₃₃	0,010(2)	0,023(3)	0,025(3)	0,028(4)
U _{equ}	0,009(1)	0,024(2)	0,025(2)	0,028(2)
La(2), 6h, (x, y, 1/4)				
x	0,2280(4)	0,2272(5)	0,2265(5)	0,2268(6)
y	-0,0117(5)	-0,0130(6)	0,0133(6)	-0,0131(7)
U ₁₁	0,009(2)	0,025(2)	0,024(3)	0,028(3)
U ₂₂	0,008(2)	0,023(2)	0,025(3)	0,027(3)
U ₃₃	0,012(2)	0,028(2)	0,027(2)	0,031(3)
U ₁₂	0,004(1)	0,013(2)	0,011(2)	0,013(3)
U _{equ}	0,010(1)	0,025(2)	0,026(2)	0,029(2)
Si, 6h, (x, y, 1/4)				
x	0,4005(8)	0,3998(9)	0,3998(9)	0,3994(1)
y	0,3717(7)	0,3732(8)	0,3729(9)	0,373(1)
U ₁₁	0,008(3)	0,026(4)	0,021(5)	0,026(6)
U ₂₂	0,004(3)	0,018(4)	0,021(5)	0,017(5)
U ₃₃	0,012(2)	0,022(4)	0,028(5)	0,026(6)
U ₁₂	0,005(3)	0,013(4)	0,011(4)	0,011(5)
U _{iso}	0,008(3)	0,021(3)	0,024(4)	0,023(4)
O(1), 6h, (x, y, 1/4)				
x	0,3199(6)	0,3211(7)	0,3236(8)	0,3243(9)
y	0,4817(7)	0,4827(7)	0,4849(9)	0,4849(9)
U ₁₁	0,025(3)	0,052(4)	0,057(5)	0,058(6)
U ₂₂	0,018(3)	0,037(4)	0,036(5)	0,042(6)
U ₃₃	0,024(4)	0,048(5)	0,045(6)	0,045(6)
U ₁₂	0,019(3)	0,036(4)	0,036(4)	0,040(5)
U _{equ}	0,019(3)	0,040(4)	0,040(4)	0,042(5)
O(2), 6h, (x, y, 1/4)				
x	0,5931(6)	0,5911(6)	0,5918(7)	0,5909(8)
y	0,4729(7)	0,4707(6)	0,4715(9)	0,471(1)
U ₁₁	0,010(2)	0,017(3)	0,022(4)	0,023(5)
U ₂₂	0,011(3)	0,033(4)	0,027(4)	0,033(5)
U ₃₃	0,026(3)	0,056(5)	0,059(6)	0,058(7)
U ₁₂	0,003(2)	0,007(3)	0,004(4)	0,006(4)
U _{equ}	0,017(2)	0,037(7)	0,039(4)	0,041(4)
O(3), 12i, (x, y, z)				
x	0,3449(5)	0,3432(6)	0,3437(6)	0,3440(7)
y	0,2556(4)	0,2576(5)	0,2582(6)	0,2588(7)
z	0,0705(5)	0,0717(5)	0,0722(6)	0,0735(7)
U ₁₁	0,035(3)	0,071(3)	0,075(4)	0,080(5)
U ₂₂	0,012(2)	0,035(3)	0,037(3)	0,038(4)
U ₃₃	0,015(2)	0,030(2)	0,033(2)	0,036(3)
U ₁₂	0,012(2)	0,026(3)	0,029(3)	0,031(4)
U ₁₃	-0,012(2)	-0,021(2)	-0,025(3)	-0,024(3)
U ₂₃	-0,005(1)	-0,011(2)	-0,012(2)	-0,014(2)
U _{equ}	0,020(2)	0,045(3)	0,048(3)	0,051(3)
O(4), 4e, (0,0,z)				
Occup	0,45(1)	0,45(1)	0,44(1)	0,45(1)
z	0,283(2)	0,287(3)	0,288(4)	0,291(4)
U _{iso}	0,02	0,04	0,04	0,04
O(5), 12i				
Occup	0,046(4)	0,047(5)	0,050(6)	0,043(7)
x	0,04(2)	0,02(2)	0,05(1)	0,04(2)
y	0,043(8)	0,053(9)	0,05(1)	0,05(1)
z	0,09(1)	0,09(1)	0,09(1)	0,09(2)
U _{iso}	0,02	0,04	0,04	0,04

Tableau IV-9 : Positions atomiques et paramètres d'agitation thermique (Å^2) de l'apatite $\text{La}_9\text{Ba}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$

		20°C	700°C	800°C	900°C
La(1)/Ba(1)	O(1) [x3]	2,523(5)	2,527(8)	2,523(8)	2,535(9)
	O(2) [x3]	2,568(6)	2,592(7)	2,595(8)	2,592(10)
	O(3) [x3]	2,877(5)	2,922(6)	2,924(7)	2,926(7)
La(2)	O(1)	2,738(8)	2,766(9)	2,785(11)	2,795(12)
	O(2)	2,530(7)	2,569(8)	2,575(9)	2,579(10)
	O(3) [x2]	2,610(5)	2,643(6)	2,657(7)	2,658(8)
	O(3) [x2]	2,503(4)	2,520(5)	2,525(6)	2,538(7)
	O(4) [x2]	2,293(5)	2,311(6)	2,311(7)	2,323(8)
	O(5)	<i>2,46(14)</i>	<i>2,24(11)</i>	<i>2,44(13)</i>	<i>2,32(10)</i>
	O(5)	<i>2,38(16)</i>	<i>2,68(15)</i>	<i>2,37(15)</i>	<i>2,6(2)</i>
	O(5)	<i>2,94(11)</i>	<i>2,93(9)</i>	>3	<i>2,98(15)</i>
Si	O(1)	1,617(12)	1,601(13)	1,612(15)	1,607(17)
	O(2)	1,622(8)	1,626(9)	1,634(10)	1,632(12)
	O(3) [x2]	1,631(5)	1,627(6)	1,626(7)	1,615(7)
O(4)	La(2) [x3]	2,293(5)	2,311(6)	2,311(7)	2,323(6)
	O(4)	0,48(2)	0,54(3)	0,56(4)	0,67(3)
	O(5) [x3]	<i>1,03(10)</i>	<i>1,04(8)</i>	<i>1,05(12)</i>	<i>1,01(12)</i>
	O(5) [x3]	<i>1,49(8)</i>	<i>1,54(8)</i>	<i>1,56(10)</i>	<i>1,57(12)</i>
	O(5) [x3]	2,24(8)	2,23(8)	2,24(10)	2,21(12)
	O(5) [x3]	2,72(7)	2,75(8)	2,79(10)	2,79(12)
	O(5) [x3]	2,72(7)	2,75(8)	2,79(10)	2,79(12)
O(5)	O(3)	2,64(11)	2,76(13)	2,55(10)	2,68(15)
	O(3)	2,96(9)	2,84(9)	2,94(11)	2,92(15)
	O(3)	>3	2,93(17)	>3	>3
	O(5) [x2]	<i>0,70(14)</i>	<i>0,8(2)</i>	<i>0,90(14)</i>	<i>0,8(2)</i>
	O(5) [x2]	<i>1,32(12)</i>	<i>1,32(13)</i>	<i>1,37(15)</i>	<i>1,33(18)</i>
	O(5)	<i>1,49(11)</i>	<i>1,54(11)</i>	<i>1,64(13)</i>	<i>1,54(16)</i>
	O(5)	<i>2,38(10)</i>	<i>2,41(11)</i>	<i>2,39(13)</i>	<i>2,41(16)</i>
	O(5) [x2]	2,48(11)	2,53(12)	2,56(13)	2,53(16)

i) Les distances en italique correspondent à deux sites qui ne peuvent pas être simultanément occupés.

Tableau IV-10 : Distances interatomiques sélectionnées ($<3\text{\AA}$) pour l'apatite $\text{La}_9\text{Ba}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$

Les facteurs d'accord montrent, là encore, que les diagrammes expérimentaux et les diagrammes calculés sont très proches.

Le site La(2) est une fois de plus complètement occupé par du lanthane. Le baryum se situe uniquement en site La(1). Le baryum a été considéré comme complètement inséré dans la structure en accord avec les résultats de microsonde de Castaing, son occupation a donc été fixée à 25% du site La(1). Sur le site La(1) des lacunes sont également mises en évidence. En prenant en compte ces occupations cationiques, la composition de l'échantillon serait $\text{La}_{8,92}\text{Ba}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,38}$ au lieu de $\text{La}_9\text{Ba}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$. On retrouve ici un taux d'oxygène légèrement inférieur à celui attendu, comme dans le cas de l'apatite $\text{La}_{9,67}\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$.

L'affinement structural conduit à un site interstitiel dans une position similaire et avec la même occupation que celle obtenue pour l'apatite non substituée $\text{La}_{9,67}\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$, quelle que soit la température. En prenant en compte l'incertitude (3σ), l'occupation du site O(5) est approximativement 2 fois supérieure au taux de lacunes sur O(4). Ceci corrobore notre scénario de conduction.

A première vue, aucune modification significative de la structure n'est observée lorsque la température augmente. Les distances Si-O évoluent peu avec la température. On peut noter, par contre, une augmentation des distances La-O (cf *Tableau IV-10*). L'atome La(1) est en

coordinance neuf, La(1)-O₉, formant un prisme trigonal tricappé [96]. Le tétraèdre SiO₄ partage l'arête O(2)-O(3) avec deux de ces polyèdres La(1)-O₉. En ce qui concerne l'atome La(2), il est en coordinance sept, La(2)-O₇, constituant une bipyramide pentagonale déformée. Un La(2)-O₇ partage l'arête O(3)-O(3) avec un tétraèdre SiO₄. Le volume et la sphéricité des polyèdres de coordination ont été étudiés en fonction de la température à l'aide du logiciel IVTON [125]. La sphéricité représente l'écart entre le centre géométrique du polyèdre et la position réelle de l'atome. Lorsque celle-ci est égale à 1, la position réelle correspond au centre géométrique.

Les *Figures IV-20 et IV-21* montrent leur évolution avec la température. La sphéricité des tétraèdres est maintenue lorsque la température augmente. Aucune évolution significative de leur volume n'est observée, confirmant de nouveau leur rigidité. A l'inverse, les polyèdres La(1)-O₉ et La(2)-O₇ se caractérisent par une diminution de la sphéricité, plus particulièrement pour La(1)-O₉. Il est intéressant de souligner que la dilatation thermique de la maille est principalement due à l'expansion thermique des polyèdres La(2)-O₇, constituant les canaux de conduction. Cette dilatation favorise probablement la diffusion des ions oxyde.

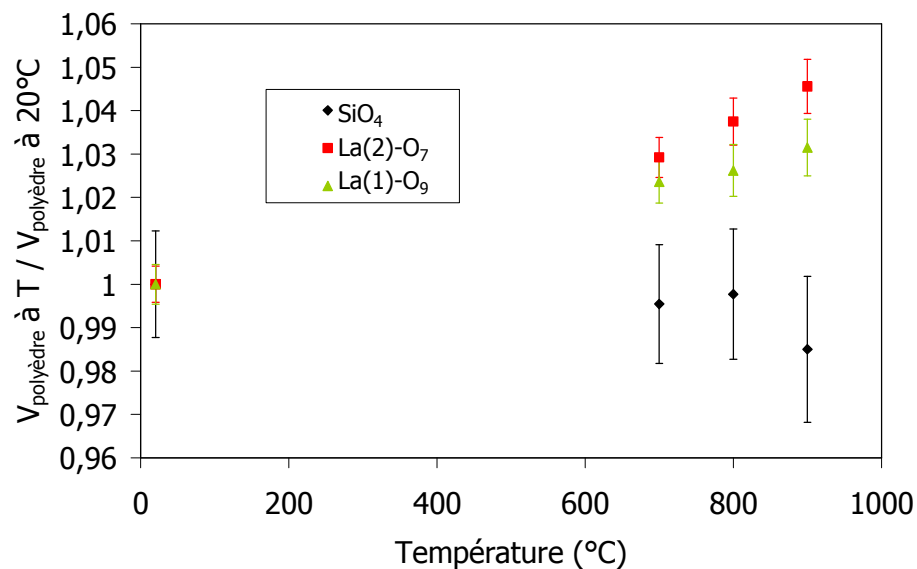


Figure IV-20 : Evolution du volume normalisé des polyèdres de coordination avec la température

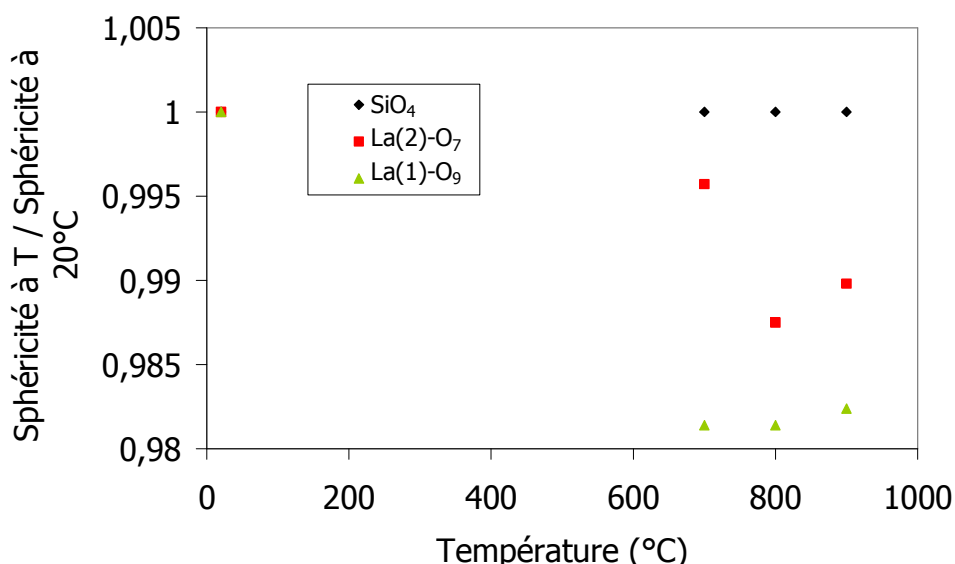


Figure IV-21 : Evolution de la sphéricité normalisée des polyèdres de coordination avec la température

⇒ Conclusion : la structure de l'apatite est stable aux températures de fonctionnement des SOFC et évolue peu. On note, cependant, une dilatation plus importante des polyèdres La(2)-O₇ avec la température, venant ainsi conforter l'hypothèse de diffusion des ions oxyde au sein des canaux de conduction. Cela n'exclut pas un rôle des tétraèdres, bien que rigides, dans le mécanisme de conduction. Afin de compléter l'étude de l'influence des tétraèdres dans le mécanisme de conduction (*paragraphe IV-2*), des données de diffraction des neutrons ont été collectées sur les apatites substituées sur le site du silicium La_{9,67}Si_{5,5}Ge_{0,5}O_{26,5} et La_{9,83}Si_{5,5}Al_{0,5}O_{26,5}.

3.6 Influence de la substitution sur le site du silicium

Le but de cette étude est d'identifier les modifications structurales induites par des substitutions sur le site du silicium afin de mieux comprendre le rôle des tétraèdres dans le mécanisme de conduction. Pour cela, dans ce paragraphe, nous avons choisi d'étudier des apatites substituées sur le site du silicium par Al³⁺ (RI[4] = 0,39 Å) et Ge⁴⁺ (RI[4] = 0,39 Å). Ces cations possèdent les mêmes rayons ioniques en coordination 4 (supérieurs à celui du silicium RI[4] = 0,26 Å), mais leur valence est différente. Des données de diffraction des neutrons ont été collectées sur poudre à température ambiante.

Le modèle structural, décrit précédemment, a été introduit dans l'affinement. Les paramètres de maille et les facteurs d'accord obtenus sont présentés dans le *Tableau IV-11*. Ces derniers montrent un bon accord entre les diagrammes expérimentaux et les diagrammes calculés.

	La_{9,67}Si₆O_{26,5}	La_{9,67}Si_{5,5}Ge_{0,5}O_{26,5}	La_{9,83}Si_{5,5}Al_{0,5}O_{26,5}
a (Å)	9,719(2)	9,725(2)	9,723(2)
c (Å)	7,185(2)	7,198(2)	7,197(2)
R _{obs} /R _{wobs}	2,23/2,00	1,83/1,89	2,55/2,49
R _p /R _{wp}	2,13/2,61	2,31/2,88	2,63/3,20

Tableau IV-11 : Paramètres d'affinement des apatites substituées sur le site du silicium

Les paramètres structuraux et distances associées sont regroupés dans les *Tableaux IV-12 et IV-13*.

Le germanium et l'aluminium se situent, comme attendu, sur le site du silicium. Ces cations ont été considérés comme complètement insérés dans la structure puisque nous ne les observons sous aucune autre forme. L'occupation de ce site cationique a donc été fixée à l'occupation théorique (90% silicium, 10% aluminium ou germanium).

	La_{0,67}Si₆O_{26,5}	La_{0,67}Si_{5,5}Ge_{0,5}O_{26,5}	La_{0,83}Si_{5,5}Al_{0,5}O_{26,5}
La(1), 4f, (1/3, 2/3, z)			
Occup	0,88(1)	0,94(1)	0,93(1)
z	-0,0001(2)	0,0005(8)	0,001(1)
U ₁₁	0,009(1)	0,017(1)	0,018(2)
U ₃₃	0,022(2)	0,027(2)	0,030(3)
U _{equ}	0,013(1)	0,020(1)	0,022(2)
La(2), 6h, (x, y, 1/4)			
x	0,2276(3)	0,2300(4)	0,2297(6)
y	-0,0119(4)	-0,0108(5)	-0,0109(7)
U ₁₁	0,011(1)	0,016(2)	0,012(3)
U ₂₂	0,006(1)	0,017(2)	0,017(3)
U ₃₃	0,010(1)	0,013(1)	0,013(3)
U ₁₂	0,004(1)	0,007(2)	0,004(2)
U _{equ}	0,009(1)	0,015(1)	0,015(2)
Si, 6h, (x, y, 1/4)			
x	0,4023(6)	0,4020(8)	0,4009(1)
y	0,3724(6)	0,3723(7)	0,3721(9)
U ₁₁	0,008(2)	0,013(3)	0,006(4)
U ₂₂	0,011(3)	0,017(3)	0,017(5)
U ₃₃	0,006(2)	0,013(3)	0,006(4)
U ₁₂	0,005(2)	0,001(3)	0,002(4)
U _{equ}	0,009(2)	0,017(3)	0,024(4)
O(1), 6h, (x, y, 1/4)			
x	0,3237(5)	0,3252(7)	0,3257(9)
y	0,4856(6)	0,4876(7)	0,4873(1)
U ₁₁	0,030(2)	0,039(4)	0,036(5)
U ₂₂	0,026(3)	0,030(4)	0,029(5)
U ₃₃	0,020(2)	0,020(3)	0,017(4)
U ₁₂	0,025(2)	0,027(3)	0,023(4)
U _{equ}	0,020(2)	0,025(3)	0,024(4)
O(2), 6h, (x, y, 1/4)			
x	0,5964(4)	0,5961(6)	0,5956(8)
y	0,4734(5)	0,4730(6)	0,4730(9)
U ₁₁	0,012(2)	0,015(3)	0,014(4)
U ₂₂	0,009(2)	0,014(3)	0,015(4)
U ₃₃	0,021(3)	0,028(3)	0,030(5)
U ₁₂	0,003(2)	0,005(2)	0,005(3)
U _{equ}	0,015(2)	0,020(2)	0,021(3)
O(3), 12i, (x, y, z)			
x	0,3464(4)	0,3461(5)	0,3463(7)
y	0,2560(3)	0,2553(4)	0,2554(6)
z	0,0687(4)	0,0692(4)	0,0694(6)
U ₁₁	0,049(2)	0,052(3)	0,052(4)
U ₂₂	0,015(2)	0,021(2)	0,022(3)
U ₃₃	0,011(1)	0,015(2)	0,015(2)
U ₁₂	0,016(2)	0,022(2)	0,023(3)
U ₁₃	-0,015(1)	-0,014(2)	-0,013(2)
U ₂₃	-0,005(1)	-0,005(1)	-0,005(2)
U _{equ}	0,025(2)	0,027(2)	0,027(3)
O(4), 4e, (0,0,z)			
Occup	0,40(1)	0,45(1)	0,45(1)
z	0,282(2)	0,20(2)	0,281(3)
U _{iso}	0,02	0,02	0,02
O(5), 12i			
Occup	0,057(4)	0,069(4)	0,046(5)
x	-0,00(2)	0,04(7)	0,02(2)
y	-0,03(1)	0,052(6)	0,03(1)
z	0,106(5)	0,097(6)	0,10(1)
U _{iso}	0,02	0,02	0,02

i) Les distances en italique correspondent à deux sites qui ne peuvent pas être simultanément occupés.

Tableau IV-12 : Positions atomiques et paramètres d'agitation thermique (\AA^2) des apatites substituées sur le site du silicium

		$\text{La}_{9,67}\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$	$\text{La}_{9,67}\text{Si}_{5,5}\text{Ge}_{0,5}\text{O}_{26,5}$	$\text{La}_{9,83}\text{Si}_{5,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{26,5}$
La(1)	O(1) [x3]	2,485(5)	2,475(7)	2,474(9)
	O(2) [x3]	2,546(5)	2,549(7)	2,555(9)
	O(3) [x3]	2,856(4)	2,860(5)	2,859(7)
La(2)	O(1)	2,767(6)	2,787(8)	2,789(12)
	O(2)	2,521(5)	2,506(7)	2,508(9)
	O(3) [x2]	2,608(4)	2,597(5)	2,597(7)
	O(3) [x2]	2,473(3)	2,477(4)	2,480(6)
	O(4) [x2]	2,284(4)	2,303(5)	2,301(7)
	O(5)	2,38(16)	2,28(6)	2,36(17)
	O(5)	2,38(13)	2,48(7)	2,5(2)
	O(5)	2,7(2)	2,95(4)	2,76(13)
Si	O(1)	1,622(9)	1,628(12)	1,615(17)
	O(2)	1,632(6)	1,635(8)	1,640(11)
	O(3) [x2]	1,631(4)	1,633(5)	1,630(7)
O(4)	La(2) [x3]	2,284(4)	2,303(5)	2,301(7)
	O(4)	0,467(16)	0,478(19)	0,49(3)
	O(5) [x3]	0,82(7)	0,99(4)	0,88(8)
	O(5) [x3]	1,27(4)	1,40(4)	1,31(8)
	O(5) [x3]	2,36(4)	2,32(4)	2,33(7)
	O(5) [x3]	2,80(4)	2,76(6)	2,77(7)
O(5)	O(3)	2,78(11)	2,64(5)	2,81(18)
	O(3)	>3	2,91(6)	>3
	O(5) [x2]	0,5(2)	0,79(7)	0,5(2)
	O(5) [x2]	1,54(2)	1,47(7)	1,50(12)
	O(5)	1,61(9)	1,67(6)	1,57(11)
	O(5)	2,07(5)	2,20(6)	2,13(10)
	O(5) [x2]	2,12(9)	2,34(6)	2,18(11)

Tableau IV-13 : Distances interatomiques sélectionnées (<3Å) pour les apatites substituées sur le site du silicium

Des lacunes de lanthane ont été mises en évidence sur le site La(1) (comme pour les compositions précédentes). Les taux d'occupations cationiques conduisent aux compositions : $\text{La}_{9,76}\text{Si}_{5,5}\text{Ge}_{0,5}\text{O}_{26,64}$. et $\text{La}_{9,72}\text{Si}_{5,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{26,33}$. On retrouve pour l'apatite contenant de l'aluminium un taux d'oxygène supplémentaire ($\delta=0,33$) similaire à celui obtenu pour les compositions précédentes. En revanche pour l'apatite au germanium, ce taux est supérieur au taux attendu, il reste cependant inférieur à la valeur limite de 0,67 attendue sur la base de notre mécanisme de conduction.

Afin de comparer ces résultats avec ceux correspondant à l'ajout de magnésium, n'ayant pas de données structurales concernant la composition $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,5}\text{Mg}_{0,5}\text{O}_{26,5}$, nous avons utilisé les données de la littérature relatives à la composition $\text{La}_{9,67}\text{Si}_{5,5}\text{Mg}_{0,5}\text{O}_{26}$ [22]. Il a alors été possible d'étudier l'évolution du volume et de la sphéricité des polyèdres avec le cation substituant (cf *Figures IV-22 et IV-23*).

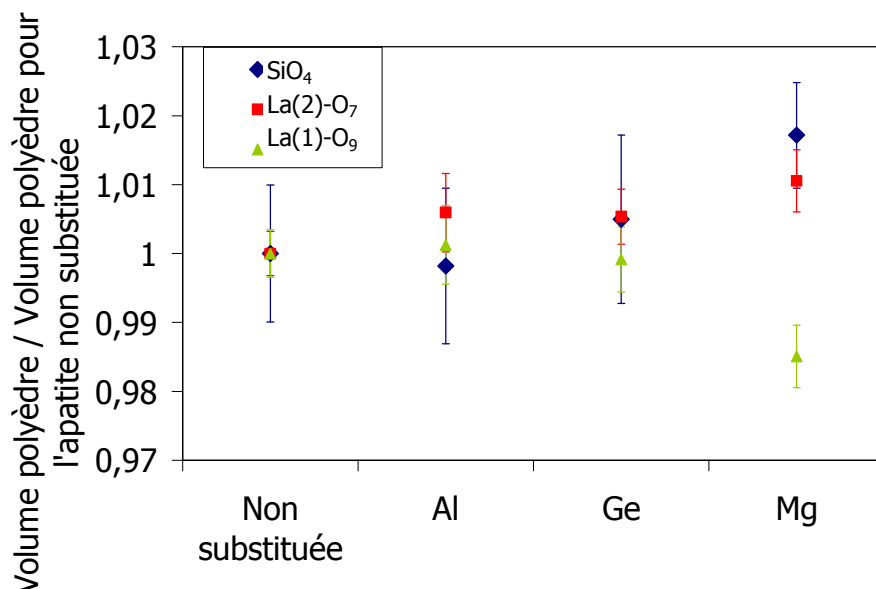


Figure IV-22 : Evolution du volume normalisé des polyèdres de coordination avec le substituant

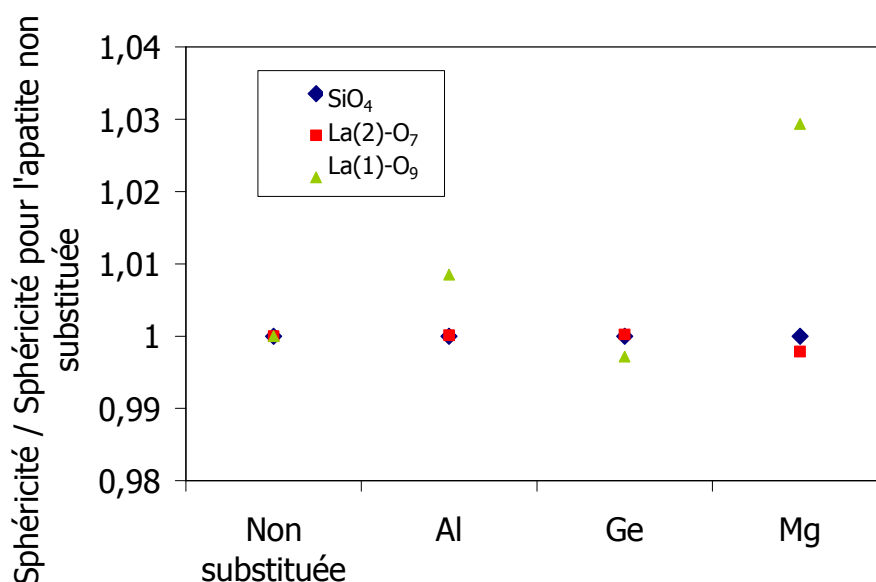


Figure IV-23 : Evolution de la sphéricité volume normalisée des polyèdres de coordination avec le substituant

On peut remarquer qu'il n'y a pas ou peu de modification du volume lors de l'insertion du germanium et de l'aluminium. En revanche, l'insertion de magnésium (de rayon ionique supérieur aux autres cations) provoque une contraction du polyèdre La(1)-O₉ et une légère augmentation du volume des polyèdres SiO₄ et La(2)-O₇. Concernant la sphéricité, elle est modifiée lors de l'insertion d'un cation de valence inférieure, principalement avec Mg²⁺.

⇒ Conclusion : L'insertion de Mg²⁺ induit de fortes distorsions (plus importantes que celles induites par l'aluminium et le germanium du fait de sa taille et de sa valence). Ceci est dû à la fois à sa valence deux fois inférieure à celle du silicium et à son rayon ionique (RI[4] = 0,57 Å). On peut alors proposer que le désordre, ainsi créé, est favorable à la conduction des

ions oxyde dans la structure et permet d'expliquer les bonnes valeurs de conductivité obtenues pour cette composition dans le chapitre précédent.

4 Conclusion

L'étude locale de la structure par RMN et spectroscopie Raman a montré l'existence de tétraèdres SiO_4 non équivalents, ce qui reflète un désordre dans la structure. Ce désordre est directement lié à la présence de défauts dans la structure, plus particulièrement aux lacunes sur le site du lanthane.

A partir de l'analyse des données de diffraction des neutrons à basse température, l'existence d'un site interstitiel O(5) localisé en (-0,01, 0,04, 0,06) a été confirmée. Ce site et la présence de lacunes sur le site O(4) permettent d'expliquer la surstoéchiométrie en oxygène. En effet, un ion oxyde en site O(4) peut être remplacé par deux ions en site O(5). Un mécanisme de conduction incluant des distances réalistes entre oxygènes voisins a été proposé. Il s'agit d'un mécanisme de diffusion des ions oxyde dans la structure de type interstitiel-lacune via les sites O(4) et O(5).

Lorsque la température augmente, une dilatation des polyèdres La(2)-O(7) et La(1)-O(9) est observée. On remarque la même évolution lorsque le silicium est partiellement substitué par du magnésium. Une dilatation des canaux La(2)-O(7) est probablement à l'origine de l'augmentation de la conductivité avec la température et l'insertion de magnésium in site Si.

Cette étude n'a pas permis d'expliquer le mécanisme de diffusion des ions oxyde perpendiculairement à l'axe des canaux. Cependant, du fait de la forte agitation thermique des ions oxyde constituant les tétraèdres SiO_4 , il est probable que des mécanismes d'échange entre les ions des canaux et des tétraèdres aient lieu, expliquant ainsi la diffusion de ces ions transversalement.

Conclusions et perspectives

L'objectif de cette thèse était la compréhension des mécanismes régissant les propriétés de conduction des silicates de lanthane de structure apatite, de formulation $\text{La}_{9,33+x}\text{Si}_6\text{O}_{26\pm\delta}$. A la lecture des travaux antérieurs, plusieurs paramètres ressortaient pour expliquer les différences de propriétés électriques observées suivant la composition de ces matériaux :

- la stœchiométrie en oxygène, en particulier la possibilité d'une surstœchiométrie,
- l'effet d'une substitution cationique sur le site du lanthane,
- l'effet d'une substitution cationique sur le site du silicium.

Afin d'étudier l'influence de ces paramètres, plusieurs compositions ont été préparées (chapitre 2). La synthèse à l'état solide, plus facile à mettre en œuvre, a été retenue. Les compositions $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$, $\text{La}_{9,5}\text{Si}_6\text{O}_{26,25}$, $\text{La}_{9,67}\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$, $\text{La}_{9,83}\text{Si}_6\text{O}_{26,75}$, $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ ont été préparées pour étudier l'influence de la stœchiométrie en oxygène. Seules trois compositions ont été obtenues pures. Suite aux travaux d'A. Vincent [15], les compositions $\text{La}_9\text{Ba}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ et $\text{La}_8\text{Ba}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$ ont été retenues pour l'étude de l'effet de la substitution cationique sur le site du lanthane. Enfin, les compositions $\text{La}_{9,5}\text{Si}_{5,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_{26,5}$, $\text{La}_{9,67}\text{Si}_{5,5}\text{Ge}_{0,5}\text{O}_{26,5}$, $\text{La}_{9,83}\text{Si}_{5,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{26,5}$, $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,5}\text{Mg}_{0,5}\text{O}_{26,5}$ ont été préparées afin d'étudier l'effet d'une substitution partielle sur le site du silicium. Des phases pures ont été obtenues dans tous les cas, à l'exception de la phase substituée au phosphore.

Le Chapitre 3 a permis de définir les performances électrochimiques des différents matériaux synthétisés ainsi que leur microstructure. Le facteur essentiel gouvernant les propriétés de conduction est la stœchiométrie en oxygène. La conductivité la plus élevée est obtenue pour $\delta=0,5$, ($1,1 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à 700°C pour $\text{La}_{9,67}\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$). Pour un taux d'oxygène supérieur, la formation de la phase La_2SiO_5 nuit probablement aux propriétés de conduction. La substitution du lanthane par du baryum permet d'augmenter la conductivité qui passe à $1,3 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à 700°C pour $\text{La}_9\text{Ba}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$. L'augmentation de la température de frittage de l'apatite $\text{La}_9\text{Ba}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ est favorable aux propriétés de conduction tant qu'elle n'induit pas de croissance exagérée des grains. Concernant les substitutions sur le site du silicium, à l'exception de la composition au phosphore qui n'était pas pure, des valeurs du même ordre de grandeur sont observées pour les phases partiellement substituées $\text{La}_{9,67}\text{Si}_{5,5}\text{Ge}_{0,5}\text{O}_{26,5}$, $\text{La}_{9,83}\text{Si}_{5,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{26,5}$, $1,2 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ et $1,1 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$, respectivement. En revanche, l'insertion de magnésium sur le site du silicium conduit à une augmentation des propriétés de conduction, la valeur maximale de conductivité obtenue à 700°C est $1,7 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$.

Le Chapitre 4 a été consacré à l'étude structurale du matériau dans le but de dégager un mécanisme de conduction. Les analyses RMN et de spectroscopie Raman ont montré qu'il existait des tétraèdres SiO_4 non équivalents dans la plupart des apatites. Ceux-ci sont le reflet d'un désordre dans la structure qui est probablement dû à l'existence de défauts (lacunes cationiques, oxygènes interstitiels). Les mesures de diffraction des neutrons à basse température ont permis de mettre en évidence l'existence d'un site interstitiel en $(-0,01, 0,04, 0,06)$. Celui-ci permet d'expliquer la surstœchiométrie en oxygène. A partir de ce résultat, un mécanisme de conduction de type « lacune – interstitiel » a pu être proposé. Les distances entre les atomes d'oxygène sont alors réalistes. Les analyses de diffraction des neutrons ont montré que la structure est stable à la température de fonctionnement des SOFC. Lors du chauffage, une dilatation des canaux est observée, la même dilatation est remarquée lorsque le silicium est partiellement substitué par du magnésium. Il est probable que, dans ces conditions, la diffusion des ions soit améliorée, ce qui conforte le fait que la conductivité s'effectue principalement selon l'axe c. D'autre part des distorsions structurales sont observées lors de la substitution du silicium par du magnésium, ceci est probablement à rapprocher des bonnes propriétés de conduction ionique obtenues.

Il est cependant à noter que ce mécanisme ne permet pas d'expliquer la conductivité selon les axes a et b qui est non négligeable. Pour tenter de la comprendre, des études structurales complémentaires sont envisagées. Des essais préliminaires en RMN de ^{17}O ont été réalisés à température ambiante sur des échantillons enrichis. Malheureusement, la résolution était insuffisante pour dégager les contributions des différents atomes d'oxygène (notamment l'oxygène interstitiel). Une étude en RMN 2D à haute température permettrait peut-être de détecter des échanges entre sites, notamment ceux correspondant aux tétraèdres. Du fait de la forte agitation thermique des ions oxyde des silicates, il est probable que des mécanismes d'échange entre les ions des canaux et des tétraèdres aient lieu à haute température, ce qui expliquerait les propriétés de conduction dans la direction perpendiculaire aux canaux. Une étude structurale sur monocristal permettrait une caractérisation plus fine, la difficulté reste la préparation de tels cristaux.

Actuellement, les valeurs de conductivité ionique obtenues à 700°C sont donc de l'ordre de $1 \text{ à } 2 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$, ce qui est encore insuffisant pour envisager l'utilisation de ce matériau en tant qu'électrolyte support. En revanche, le développement de ce matériau comme électrolyte mince est envisageable. La préparation de telles couches par des techniques sol-gel ou par pulvérisation cathodique (Physical Vapor Deposition PVD) est à l'étude. C'est l'objet du projet ADEME, CELLAPAC 160 dont l'objectif est le dépôt par PVD d'une couche mince d'apatite ($15\mu\text{m}$) sur une anode support.

Par ailleurs, la conductivité ionique de l'apatite est fortement anisotrope. En effet, la conductivité est supérieure d'un ordre de grandeur selon c par rapport aux axes a et b . Une orientation des grains selon l'axe c devrait permettre une forte amélioration de la conductivité. La voie d'amélioration la plus intéressante semble être la texturation et c'est donc vers cet axe de recherche que devront se poursuivre ces travaux.

Références

-
- [1] Steele B.C.H. and Heinzl A., *"Materials for fuel-cell technologies"*, Nature, **414**, 345-352, (2001)
- [2] Ivers-Tiffée E., Weber A. and Herbrist D., *"Materials and technologies for SOFC-components"*, Journal of European Ceramic Society, **21**, 1805-1811, (2001).
- [3] Kharton V. V., Marques F. M. B. and Atkinson A., *"Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review"*, Solid State Ionics, **174**, 135-149, (2004).
- [4] Fergus J.W., *"Electrolytes for solid oxide fuel cells"*, Journal of Powder Sources, **162**, 30-40, (2006)
- [5] Sun C. and Stimming U., *"Recent anode advances in solid oxide fuel cells"*, Journal of Powder Sources, (2007).
- [6] Mogensen M. and Skaarup S., *"Kinetic and geometric aspect of solid oxide fuel cell electrodes"*, Solid State Ionics, **86-88**, 1151-1160, (1996).
- [7] Chen K., Lü Z., Chen X., Ai N., Huang X., Du X. and Su W., *"Development of LSM-based cathodes for solid oxide fuel cells based on YSZ films"*, Journal of Powder Sources, (2007).
- [8] Haering C., Roosen A., Schichl H. and Schöller M., *"Degradation of the electrical conductivity in stabilised zirconia system. Part II : Scandia-stabilised zirconia"*, Solid State Ionics, **176**, 261-268, (2005)
- [9] Wincewicz K.C. and Cooper J.S., *"Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives"*, Journal of Powder Sources, **140**, 280-296, (2005)
- [10] Singhal S. C., *"Solid oxide fuel cells for stationnary, mobile, and military applications"*, Solid State Ionics, **152-153**, 405-410, (2002).
- [11] Abraham F., Boivin J.C., Mairesse G. and Nowogrocki G., *"The BIMEVOX series : A new family of high performances oxide ion conductors"*, Solid State Ionics, **40/41**, 934-937, (1990)
- [12] Lacorre P., Goutenoire F., Bohnke O., Retoux R. and Lalignat Y., *"Designing fast oxide-ion conductors based on $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ "*, Nature, **404**, 856-858, (2000).
- [13] Goodenough J.B., Ruiz-Diaz J.E. and Zhen Y.S., *"Oxide-ion conduction in $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ and $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{MO}_8$ ($M=\text{Ce}, \text{Hf}, \text{or Zr}$)"*, Solid State Ionics, **44**, 21-31, (1990)
- [14] Kramer S.A. and Tuller H.L., *"A novel titanate-based oxygen ion conductor : $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ "*, Solid State Ionics, **82**, 15-23, (1995)
- [15] Vincent A., *"Etude de nouveaux électrolytes pour applications aux piles à combustible de type SOFC"*, Thèse de l'Université François Rabelais de Tours, 30 juin 2006
- [16] Fleet M. E. and Liu X., *"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).
- [17] Carpena J. and Lacout J.-L., *"Des apatites naturelles aux apatites synthétiques"* L'Actualité Chimique, **2**, 3-9, (1997).

-
- [18] Carpena J., Audubert F., Bernache D., Boyer L., Donazzon B., Lacout J.-L. and Senamaud N., "Apatitic Waste Forms : Process Overview", Materials Research Society, **506**, 543-549, (1998).
- [19] Ouenzerfi R. E., Cohen-Adad M.-T., Goutaudier C. and Panczer G., "Uranium-doped brotholites $Ca_xLa_y(SiO_4)_{6-u}(PO_4)_uO_i:U$ synthesis, characterization and preliminary study of uranium diffusion", Solid State Ionics, **176**, 225-231, (2005).
- [20] Lambert S., Vincent A., Bruneton E., Beudet-Savignat S., Guillet F., Minot B. and Bouree F., "Structural investigation of $La_{9.33}Si_6O_{26}$ and $La_9AESi_6O_{26+\delta}$ -doped apatite-type lanthanum silicate ($AE=Ba, Sr$ and Ca) by neutron powder diffraction", Journal of Solid State Chemistry, **179**, 2591-2597, (2006).
- [21] Tolchard J. R., Sansom J. E. H., Islam M. S. and Slater P. R., "Structural studies of apatite-type oxide ion conductors doped with cobalt", Dalton Transactions, 1273-1280, (2005).
- [22] Kendrick E., Sansom J. E. H., Tolchard J. R., Islam M. S. and Slater P. R., "Neutron diffraction and atomistic simulation studies of Mg doped apatite-type oxide ion conductors", Faraday Discussions, **134**, 181-194, (2007).
- [23] Sansom J. E. H., Richings D. and Slater P. R., "A powder neutron diffraction study of oxide-ion-conducting apatite-type phases, $La_{9.33}Si_6O_{26}$ and $La_8Sr_2Si_6O_{26}$ ", Solid State Ionics, **139**, 205-210, (2001).
- [24] Ching W. Y., Xu Y. N. and Ouyang L., "Electronic Structure and Bonding I, Crystalline $Y_{10}(SiO_4)_6N_2$ ", Journal of American Ceramic Society, **86**, 1424-1426, (2003)
- [25] Nakayama S., Kageyama T., Aono H. and Sadaoka Y., "Ionic Conductivity of Lanthanoid Silicates, $Ln_{10}(SiO_4)_6O_3$ ($Ln=La, Nd, Sm, Gd, Dy, Y, Ho, Er$ and Yb)", Journal of Materials Chemistry, **5**, 1801-1805, (1995).
- [26] Nakayama S. and Sakamoto M., "Electrical Properties of New Type High Oxide Ionic Conductor $RE_{10}Si_6O_{27}$ ", Journal of European Ceramic Society, **18**, 1413-1418, (1998).
- [27] Flesche J., "Rare Earth Silicates with the Apatite Structure", Journal of Solid State Chemistry, **5**, 266-275, (1972).
- [28] Shannon R. D., "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides", Acta Cryst., **A32**, 751-767, (1976).
- [29] Nakayama S., Sakamoto M., Higuchi M., Kodaira K., Sato M., Kakita S., Suzuki T. and Itoh K., "Oxide Ionic Conductivity of Apatite Type $Nd_{9.33}(SiO_4)_6O_2$ Single Crystal", Journal of European Ceramic Society, **19**, 507-510, (1999).
- [30] Nakayama S., Sakamoto M., Higuchi M. and Kodaira K., "Ionic conductivities of apatite type $Nd_x(SiO_4)_6O_{1.5x-12}$ ($X=9.20$ and 9.33° single crystals", Journal of Materials Science Letters, **19**, (2000).
- [31] Nakayama S. and Higuchi M., "Electrical properties of apatite-type oxide ionic conductors $RE_{9.33}(SiO_4)_6O_2$ ($Re=Pr, Nd, Sm$) single crystals", Journal of Materials Science Letters, **20**, 913-915, (2001).
- [32] Higuchi M., Kodaira K. and Nakayama S., "Nonstoichiometry in apatite-type neodymium silicate single crystals", Journal of Crystal Growth, **216**, 317-321, (2000).

-
- [33] Higuchi M., Masubuchi Y., Nakayama S., Kikkawa S. and Kodaira K., "Single crystal growth and oxide ion conductivity of apatite-type rare-earth silicates", *Solid State Ionics*, **174**, 73-80, (2004).
- [34] Pivak Y. V., Kharton V. V., Yaremchenko A. A., Yakovlev S. O., Kovalevsky A. V., Frade J. R. and Marques F. M. B., "Phase relationships and transport in Ti-, Ce- and Zr- substituted lanthanum silicate systems", *Journal of European Ceramic Society*, **27**, 2445-2454, (2007).
- [35] Sansom J. E. H., Sermon P. A. and Slater P. R., "Synthesis and conductivities of Ti doped apatite-type phases $(La/Ba)_{10-x}(Si/Ge)_{6-y}Ti_yO_{26+z}$ ", *Solid State Ionics*, **176**, 1765-1768, (2005).
- [36] Shaula A. L., Kharton V. V., Waerenborgh J. C., Rojas D. P. and Marques F. M. B., "Oxygen ionic and electronic transport in apatite ceramics", *Journal of European Ceramic Society*, **25**, 2583-2586, (2005).
- [37] McFarlane J., Barth S., Swaffer M., Sansom J.E.H. and Slater P.R., "Synthesis and Conductivities of the Apatite-type systems, $La_{9.33}Si_{6-y}M_yO_{26+z}$ ($M = Co, Fe, Mn$) and $La_8Mn_2Si_6O_{26}$ ", *Ionics*, **8**, 149-154, (2002)
- [38] Slater P. R. and Sansom J. E. H., "The synthesis and characterisation of new apatite-type oxide ion conductors", *Solid State Phenomena*, **90-91**, 195-200, (2003).
- [39] Beaudet-Savignat S., Vincent A., Lambert S. and Gervais F., "Oxide ion conduction in Ba, Ca and Sr doped apatite-type lanthanum silicates", *Journal of Materials Chemistry*, **17**, 2078-2087, (2007).
- [40] Najib A., Sansom J. E. H., Tolchard J. R., Slater P. R. and Islam M. S., "Doping strategies to optimise the oxide ion conductivity in apatite-type ionic conductors", *The Royal Society of Chemistry*, 3106-3109, (2004).
- [41] Masubuchi Y., Higuchi M., Takeda T. and Kikkawa S., "Oxide ion conduction mechanism in $RE_{9.33}(SiO_4)_6O_2$ and $Sr_2RE_8(SiO_4)_6O_2$ ($RE=La, Nd$) from neutron powder diffraction", *Solid State Ionics*, **177**, 263-268, (2006).
- [42] Arikawa H., Nishiguchi H., Ishihara T. and Takita Y., "Oxide ion conductivity in Sr-doped $La_{10}Ge_6O_{27}$ apatite oxide", *Solid State Ionics*, **136-137**, 31-37, (2000).
- [43] Schroeder L. W. and Mathew M., "Cation ordering in $Ca_2La_8(SiO_4)_6O_2$ ", *Journal of Solid State Chemistry*, **26**, 383-387, (1978).
- [44] Blasse G., "Influence of Local Charge Compensation on Site Occupation and Luminescence of Apatites", *Journal of Solid State Chemistry*, **14**, 181-184, (1975).
- [45] Sato M., Kono Y., Ueda H., Uematsu K. and Toda K., "Bulk and grain boundary ionic conduction in lithium rare earth-silicates " $LiLnSiO_4$ " ($Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy$)", *Solid State Ionics*, **83**, 249-256, (1996).
- [46] Emirdag-Eanes M., Pennington W. T. and Kolis J. W., "Synthesis, structural characterization, and magnetic properties of $NaRe(GeO_4)_6O_2$ ($RE= Nd, Pr$)", *Journal of Alloys and Compounds*, **366**, 76-80, (2004).

-
- [47] Takahashi M., Uematsu K., Ye Z.-G. and Sato M., "Single-Crystal Growth and Structure Determination of a New Oxide Apatite, $\text{NaLa}_9(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2$ ", *Journal of Solid State Chemistry*, **139**, 304-309, (1998).
- [48] Abram E. J., Sinclair D. C. and West A. R., "A novel enhancement of ionic conductivity in cation-deficient apatite $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ", *Journal of Materials Chemistry*, **11**, 1978-1979, (2001).
- [49] Takeda T., Itagaki Y., Aono H. and Sadaoka Y., "Preparation and characterization of $\text{Ln}_{9.33+x/3}\text{Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_{26}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}$ and Sm) with apatite-type structure and its application to a potentiometric O_2 gas sensor", *Sensors and Actuators*, **B 115**, 455-459, (2006).
- [50] Kahlenberg V. and Krüger H., "LaAlSiO₅ and apatite-type $\text{La}_{9.71}(\text{Si}_{0.81}\text{Al}_{0.19}\text{O}_4)_6\text{O}_2$ -the crystal structures of two synthetic lanthanum aluminosilicates", *Solid State Sciences*, **6**, 553-560, (2004).
- [51] Shaula A. L., Kharton V. V. and Marques F. M. B., "Oxygen ionic and electronic transport in apatite-type $\text{La}_{10-x}(\text{Si},\text{Al})_6\text{O}_{26+\delta}$ ", *Journal of Solid State Chemistry*, **178**, 2050-2061, (2005).
- [52] Mineshige A., Nakao T., Kobune M., Yazawa T. and Yoshioka H., "Electrical properties of $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ -based oxides", *Solid State Ionics*, (2008).
- [53] Chafi S., Madani A., Boussetta H., Roux C. and Hammou A., "Electrical properties of Al-doped oxyapatites at intermediate temperature", *Journal of Powder Sources*, **177**, 464-469, (2008).
- [54] Sansom J. E. H., Tolchard J. R., Slater P. R. and Islam M. S., "Synthesis and structural characterisation of apatite-type phases $\text{La}_{10-x}\text{Si}_6\text{O}_{26-z}$ doped with Ga", *Solid State Ionics*, **167**, 17-22, (2004).
- [55] Slater P. R., Sansom J. E. H. and Tolchard J. R., "Development of Apatite-Type Oxide Ion Conductors", *The Chemical Record*, **4**, 373-384, (2004).
- [56] Sansom J.E.H., Kendrick E., Tolchard J.R., Islam M.S. and Slater P.R., "A comparison of the effect of rare earth vs Si site doping on the conductivities of apatite-type rare earth silicates", *Journal of Solid State Electrochemistry*, **10**, 562-568, (2006)
- [57] Dantsker I.A., Teterskii A.V., Fursina A.A., Savvin S.N., Stefanovich S.Y., Turova N.Y. and Lazoryak B.I., "Electrical Properties of Heterovalently Doped Apatite-Like Oxosilicates", *Bulletin of the Russian Academy of Sciences*, **71**, 1179-1182, (2007)
- [58] Yoshioka H. and Tanase S., "Magnesium doped lanthanum silicate with apatite-type structure as an electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells", *Solid State Ionics*, **176**, 2395-2398, (2005).
- [59] Yoshioka H., "Enhancement of Ionic Conductivity of Apatite-Type Lanthanum Silicates Doped With Cations", *Journal of American Ceramic Society*, **90**, 3099-3105, (2007)
- [60] Yoshioka H., Nojiri Y. and Tanase S., "Ionic conductivity and fuel cell properties of apatite-type lanthanum silicates doped with Mg and containing excess oxide ions", *Solid State Ionics*, **in press**, (2008)

-
- [61] Abram E. J., Kirk C. A., Sinclair D. C. and West A. R., "*Synthesis and characterisation of lanthanum germanate-based apatite phases*", *Solid State Ionics*, **176**, 1941-1947, (2005).
- [62] Leon-Reina L., Martin-Sedeno M. C., Losilla E. R., Cabeza A., Martinez-Lara M., Bruque S., Marques F. M. B., Sheptyakov D. V. and Aranda M. A. G., "*Crystalchemistry and Oxide Ion Conductivity in the Lanthanum Oxygermanate Apatite Series*", *American Chemical Society*, **15**, 2099-2108, (2003).
- [63] Sansom J. E. H., Hildebrandt L. and Slater P. R., "*An Investigation of the Synthesis and Conductivities of La-Ge-O Based Systems*", *Ionics*, **8**, (2002).
- [64] Berastegui P., Hull S., Garcia F. J. and Grins J., "*A Structural Investigation of $La_2(GeO_4)O$ and Alkaline-Earth-Doped $La_{9.33}(GeO_4)_6O_2$* ", *Journal of Solid State Chemistry*, **168**, 294-305, (2002).
- [65] Sansom J. E. H. and Slater P. R., "*Oxide ion conductivity in the mixed Si/Ge apatite type phases $La_{9.33}Si_{6-x}Ge_xO_{26}$* ", *Solid State Ionics*, **167**, 23-27, (2004).
- [66] Nakayama S., Higuchi Y., Kondo Y. and Sakamoto M., "*Effects of cation- or oxide ion-defect on conductivities of apatite-type La-Ge-O system ceramics*", *Solid State Ionics*, **170**, 219-223, (2004).
- [67] Sansom J. E. H., Najib A. and Slater P. R., "*Oxide ion conductivity in mixed Si/Ge-based apatite type systems*" *Solid State Ionics*, **175**, 353-355, (2004).
- [68] Tolchard J.R., Sansom J.E.H., Slater P.R. and Islam M.S., "*Effect of Ba and Bi doping on the synthesis and sintering of Ge-based apatite phases*", *Journal of Solid State Electrochemistry*, **8**, 668-673, (2004)
- [69] Zhang H., Li F., Jin J., Wang Q. and Sun Y., "*Synthesis and characterization of (Mg, Al)-doped apatite type lanthanum germanate*", *Solid State Ionics*, **179**, 1024-1028, (2008)
- [70] Panteix P. J., "*Synthèse et caractérisation de conducteurs ioniques à structure apatitique*", Thèse de l'Université de Limoges, 19 octobre 2005.
- [71] Leon-Reina L., Losilla E. R., Matinez-Lara M., Bruque S. and Aranda M. A. G., "*Interstitial oxygen conduction in lanthanum oxy-apatite electrolytes*", *Journal of Materials Chemistry*, **14**, 1142-1149, (2004).
- [72] Bouhaouss A., Laghzizil A., Bensaoud A., Ferhat M., Lorent G. and Livage J., "*Mechanism of ionic conduction in oxy and hydroxyapatite structures*", *International Journal of Inorganic Materials*, **3**, 743-747, (2001).
- [73] Panteix P. J., Bechade E., Julien I., Abelard P. and Bernache-Assollant D., "*Influence of anionic vacancies on ionic conductivity of silicated rare earth apatites*", *Materials Research Bulletin*, **43**, 1223-1231, (2008).
- [74] Nakao T., Mineshige A., Kobune M., Yazawa T. and Yoshioka H., "*Chemical stability of $La_{10}Si_6O_{27}$ and its application to electrolytes for solid oxide fuel cells*", *Solid State Ionics*, (2008).

-
- [75] Brisse A., "*Caractérisation électrochimique de matériaux céramiques à microstructure contrôlée pour Piles à Combustible SOFC fonctionnant à température réduite*", Université Joseph Fourier-Grenoble, le 26 septembre 2006
- [76] Yoshioka H., "*Oxide ion conductivity of apatite-type lanthanum silicates*", *Journal of Alloys and Compounds*, **408-412**, 649-652, (2006)
- [77] Toporov N. A., and Bondar I. A., *Uch, Zap, Kazan, Gos, Univ*, **5**, 739-744, (1961)
- [78] Tao S.W. and Irvine J.T.S., "*Synthesis and Ionic Conduction of Apatite-Type Materials*", *Ionics*, **6**, 389-396, (2000)
- [79] Bonhomme C., "*Elaboration par coulage en bande et étude d'une cellule SOFC fonctionnant à 700°C*", Université de Limoges, le 22 mai 2008.
- [80] Tao S. and Irvine J. T. S., "*Preparation and characterisation of apatite-type lanthanum silicates by a sol-gel process*", *Materials Research Bulletin*, **36**, 1245-1258, (2001).
- [81] Tolchard J. R., Islam M. S. and Slater P. R., "*Defect chemistry and oxygen ion migration in the apatite-type materials $La_{9.33}Si_6O_{26}$ and $La_8Sr_2Si_6O_{26}$* ", *Journal of Materials Chemistry*, **13**, 1956-1961, (2003).
- [82] Leon-Reina L., Porras-Vasquez J. M., Losilla E. R., Sheptyakov D. V., Llobet A. and Aranda M. A. G., "*Low temperature crystal structures of apatite oxygen-conductors containing interstitial oxygen*", *Dalton Transactions*, 2058-2064, (2007).
- [83] Leon-Reina L., Losilla E. R., Martinez-Lara M., Bruque S., Llobet A., Sheptyakov D. V. and Aranda M. A. G., "*Interstitial oxygen in oxygen-stoichiometric apatites*", *Journal of Materials Chemistry*, **15**, 2489-2498, (2005).
- [84] Leon-Reina L., Porras-Vasquez J. M., Losilla E. R. and Aranda M. A. G., "*Interstitial oxide positions in oxygen-excess oxy-apatites*", *Solid State Ionics*, **177**, 1307-1315, (2006).
- [85] Leon-Reina L., Porras-Vasquez J. M., Losilla E. R. and Aranda M. A. G., "*Phase transition and mixed oxide-proton conductivity in germanium oxy-apatites*", *Journal of Solid State Chemistry*, (2007).
- [86] Leon-Reina L., Losilla E. R., Martinez-Lara M., Martin-Sedeno M. C., Bruque S., Nunez P., Sheptyakov D. V. and Aranda M. A. G., "*High Oxide Ion Conductivity in Al-Doped Germanium Oxyapatite*", *Chemical Materials*, **17**, 596-600, (2005).
- [87] Kendrick E., Islam M. S. and Slater P. R., "*Investigation of the structural changes on Zn doping in apatite-type oxide ion conductor $La_{9.33}Si_6O_{26}$: A combined neutron diffraction and atomistic simulation study*", *Solid State Ionics*, **177**, 3411-3416, (2007).
- [88] Matsushita Y., Roushown A., Izumi F., Kitazawa H. and Yashima M., "*Ionic path in oxygen-ionic conductor $La_{9.70}(Si_{5.8}Mg_{0.2})O_{26.35}$* ", *Acta Cryst.*, **A63**, s218, (2007).
- [89] Pramana S.S., Klooster W.T. and White T.J., "*Framework 'interstitial' oxygen in $La_{10}(GeO_4)_5-(GeO_5)O_2$ apatite electrolyte*", *Acta Cryst.*, **B63**, 597-602, (2007)
- [90] Shaula A.L., Kharton V.V., Waerenborgh J.C., Rojas D.P., Tsipis E.V., Vyshatko N.P., Patrakev M.V. and Marques F.M.B., "*Transport properties and Mössbauer spectra of*

-
- Fe-substituted La_{10-x}(Si,Al)₆O₂₆ apatites*", Materials Research Bulletin, **39**, 763-773, (2004)
- [91] Kendrick E., Islam M.S. and 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)
- [92] Ali R., Yashima M., Matsushita Y., Yoshioka H., Ohoyama K. and Izumi F., "*Diffusion Path of Oxide Ions in an Apatite-Type Ionic Conductor La_{9,69}(Si_{5,70}Mg_{0,30})O_{26,24}*", Chemical Materials, **20**, 5203-5208, (2008)
- [93] Bechade E., Masson O., Iwata T., Julien I., Fukuda K., Thomas P. and Champion E., "*Diffusion Path and Conduction Mechanism of Oxide Ions in Apatite-Type Lanthanum Silicates*", Chemistry of Materials, **in press**, (2009)
- [94] Sansom J. E. H., Tolchard J. R., Islam M. S., Apperley D. and Slater P. R., "*Solid state ²⁹Si NMR study of apatite-type oxide ion conductors*", Journal of Materials Chemistry, **16**, 1410-1413, (2006).
- [95] Okudera H., Masubuchi Y., Kikkawa S. and Yoshiasa A., "*Structure of oxide ion conducting lanthanum oxyapatite, La_{9,33}(SiO₄)₆O₂*", Solid State Ionics, **176**, 1473-1478, (2005).
- [96] Iwata T., Fukuda K., Béchade E., Masson O., Julien I., Champion E. and Thomas P., "*Structural change of oxide-ion-conducting lanthanum silicate on heating from 295 to 1073 K*", Solid State Ionics, **178**, 1523-1529, (2007)
- [97] Nakajima T., Nishio K., Ishigaki T. and Tsuchiya T., "*Preparation and Electrical Properties of Ln_x(SiO₄)₆O_{1.5x-12} with Apatite Structure*", Journal of Sol-Gel Science and Technology, **33**, 107-111, (2005).
- [98] Celerier S., Laberty C., Ansart F., Lenormand P. and Stevens P., "*New chemical route based on sol-gel process for the synthesis of oxyapatite La_{9,33}Si₆O₂₆*", Ceramics International, **32**, 271-276, (2005).
- [99] Celerier S., Laberty-Robert C., Ansart F., Calmet C. and Stevens P., "*Synthesis by sol-gel route of oxyapatite powders for dense ceramics: Applications as electrolytes for solid oxide fuel cells*", Journal of European Ceramic Society, **25**, 2665-2668, (2005).
- [100] Changan T., Junliang L., Cuijing G., Jun C., Tongxiang C. and Yanwei Z., "*Auto-combustion synthesis of apatite-type La_{9,33}Ge₆O₂₆ ultrafine powder and its characterization*", Journal of Alloys and Compounds, (2007)
- [101] Chesnaud A., Dezanneau G., Estournès C., Bogicevic C., Karolak F., Geiger S. and Geneste G., "*Influence of the synthesis route and composition on electrical properties of La_{9,33+x}Si₆O_{26+3x/2}*", Solid State Ionics, (2008)
- [102] Rodriguez-Reyna E., Fuentes A.F., Maczka M., Hanuza J., Boulahya K. and Amador U., "*Structural, microstructural and vibrational characterization of apatite-type lanthanum silicates prepared by mechanical milling*", Journal of Solid State Chemistry, **179**, 522-531, (2006)
- [103] Rendon-Angeles J. C., Yanagisawa K., Ishizawa N. and Oishi S., "*Conversion of Calcium Fluorapatite into Calcium Hydroxyapatite under Alkaline Hydrothermal Conditions*", Journal of Solid State Chemistry, **151**, 65-72, (2000).

-
- [104] Masubuchi Y., Higuchi M., Katase H., Takeda T., Kikkawa S., Kodaira K. and Nakayama S., "Oxide ion conduction in $Nd_{9.33}(SiO_4)_6O_2$ and $Sr_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$ single crystals grown by floating zone method", *Solid State Ionics*, **166**, 213-217, (2004).
- [105] Higuchi M., Katase H., Kodaira K. and Nakayama S., "Float zone growth and characterization of $Pr_{9.33}(SiO_4)_6O_2$ and $Sm_{9.33}(SiO_4)_6O_2$ single crystals with apatite structure", *Journal of Crystal Growth*, **218**, 282-286, (2000).
- [106] Bechade E., "Nouveaux Matériaux de Structure Apatite : Synthèse, Structure et Mécanismes de conduction", Thèse de l'Université de Limoges, 24 novembre 2008
- [107] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press INC, 68th Edition.
- [108] Lioudakis S., Katsigiannis G. and Lymperopoulou T., "Ash properties of *Pinus halepensis* needles treated with diammonium phosphate", *Thermochimica Acta*, **45**, 136-146, (2007)
- [109] M. E. Huntelaar M. E. and Cordfunke E. H. P., "The ternary-system $BaSiO_3$ - $SrSiO_3$ - SiO_2 ", *Journal of Nuclear Materials*, **201**, 250-253, (1993).
- [110] Guillard F., « Densification de carbures de silicium et de zirconium par un procédé innovant : le « Spark Plasma Sintering » (SPS) », Thèse de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, 18 décembre 2006.
- [111] Petricek V., Dusek M. and Palatinus L., "*Jana2000. The crystallographic computing system*", Institute of Physics, Praha, Czech Republic (2000).
- [112] Iwata T., Bechade E., Fukuda K., Masson O., Julien I., Champion E. and Thomas P., "Lanthanum- and Oxygen-Deficient Crystal Structures of Oxide-Ion Conducting Apatite-Type Silicates", *Journal of American Ceramic Society*, **91**(11), 3714-3720, (2008).
- [113] Chesnaud A., Dezanneau G., Estournès C., Bogicevic C., Karolak F., Geiger S. and Geneste G., "Influence of the synthesis route and composition on electrical properties of $La_{9.33+x}Si_6O_{26+3x/2}$ ", *Solid State Ionics*, (2008)
- [114] Haussonne J.-M., H.-H. Kaush, J. L. Barton, P. Bowen, C. P. Carry, "*Traité des matériaux 16 : Céramiques et verres*", PPUR presses polytechniques, 2005
- [115] El Barhmi A., "*Etude des relations microstructure conductivité électrique dans les céramiques à base de zircone*", Thèse de l'Université de Grenoble, 1979
- [116] Mägi M., Lippmaa E., Samoson A., Engelhardt G. and Grimmer A.R., "Solid-State High-Resolution Silicon-29 Chemical Shifts in Silicates", *Journal of Physical Chemistry*, **88**, 1518-1522, (1984)
- [117] Kenneth J. D., MacKenzie J. D., Smith M. E., "*Multinuclear solid-state NMR of inorganic materials*", Pergamon Elsevier Science, (2002)
- [118] Lucazeau G., Sergent N., Pagnier T., Shaula A., Kharton V. and Marques F.M.B., "Raman spectra of apatites: $La_{10-x}Si_6-y(Al,Fe)_yO_{26+\delta}$ ", *Journal of Raman Spectroscopy*, **38**, 21-33, (2007)

-
- [119] Petricek V., Dusek M. and Palatinus L., "*Jana2000. The crystallographic computing system*", Institute of Physics, Praha, Czech Republic (2000).
- [120] www-llb.cea.fr
- [121] Berar J.F. and Baldinozzi G., "*Modeling of line-shape asymmetry in powder diffraction*", *Journal of Applied Crystallography*, **26**, 128-129, (1993)
- [122] Guinebretière R., "Diffraction des rayons X sur des échantillons polycristallins", Hermès Science, Lavoisier (2002).
- [123] Berar J.F. and Lelann P., "*E.S.D's Estimated Probable Obtained in Rietveld Refinements with Local Correlations*", *Journal of Applied Crystallography*, **24**, 1-5, (1991)
- [124] Vannier R.N., Abraham F., Nowogrocki G. and Mairesse G., "*New Structural and Electrical Data on Bi Mo Mixed oxides with a Structure Based on $[Bi_{12}O_{14}]_{inf}$ Columns*", *Journal of Solid State Chemistry*, **142**, 294-304, (1999).
- [125] Balic-Zunic T., Vickovic I., *Acta Crystallographia*, A29, 305, (1996).

Annexes

Les références associées au annexes sont regroupées page 211

ANNEXE 1 : Les différents électrolytes envisagés dans le cadre de la réduction de la température de fonctionnement des SOFC

- **La zircone scandiée (SSZ)**

La zircone ZrO_2 , de structure fluorine, est de symétrie monoclinique à température ambiante. Elle est caractérisée par deux transitions structurales en température : la première à $1170^\circ C$ correspond au passage de la symétrie monoclinique à la symétrie quadratique et la seconde à $2370^\circ C$ correspond à la stabilisation de la forme haute température cubique. Une stabilisation de la forme cubique est possible à température ambiante par substitution partielle du zirconium par un cation tel que l'yttrium ou le calcium.

Parmi les différents systèmes binaires, c'est $Sc_2O_3-ZrO_2$ qui conduit à la conductivité la plus élevée, par exemple $\sigma_{750^\circ C} = 7 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ pour 10ScSZ selon Haering et al. [1]. Les propriétés de ces matériaux se dégradent après un recuit à $1000^\circ C$ pour les basses concentrations en scandium (inférieures à 10% mol) [1, 2]. Le dopage par certains cations tels que Bi [3], Y [4], Mn [5] permet l'augmentation des propriétés de conduction et la stabilisation de la structure cubique. Par exemple, la conductivité de 10SCSZ dopée par 2% molaire de Bi_2O_3 est de $0,18 \text{ S.cm}^{-1}$ à $600^\circ C$ [3].

- **Les gallates de lanthane**

Les gallates de lanthane, de la famille des perovskites $LaGaO_3$, possèdent une conductivité ionique plus élevée que la zircone yttrée [8]. Dans ces matériaux, le lanthane peut être partiellement substitué par Sr, Ca, Ba ou par des éléments terres rares tels que Nd ou Sm. De même, le Ga peut être en partie remplacé par Mg, In, Al, Zn [6-7]. Les compositions les plus citées sont $La_xSr_{1-x}Ga_yMg_{1-y}O_3$ ($x \sim 0,9$, $y \sim 0,8$) (LSGM) et $La_xSr_{1-x}Ga_yMg_{1-y-z}Co_zO_3$ ($x \sim 0,8$, $y \sim 0,8$, $z \sim 0,085$) (LSGMC) avec respectivement une conductivité de $7,69 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ et $1,20 \times 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ à $700^\circ C$ [8].

Pourtant, ces matériaux présentent des inconvénients : la réduction et la volatilisation du gallium sous faibles pressions partielles d'oxygène [2, 9], la formation de phases secondaires stables au cours de l'élaboration telles que $La_4Ga_2O_9$, le coût élevé du gallium, une réactivité significative avec le nickel contenu dans l'anode sous atmosphère réductrice [10-11].

- **La cérine dopée ($Ce_xA_{1-x}O_y$ avec $A=Gd, Sm, Y, Ca$)**

Les électrolytes en cérine dopée, de structure fluorine, présentent une conductivité ionique supérieure à celle de la zircone yttrée [12]. Dopées avec le gadolinium (GDC), le samarium (SDC), l'yttrium (YDC) ou le calcium (CDC), la conductivité peut atteindre respectivement à 700°C : $7,30 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ pour GDC, $2,01 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ pour YDC, $1,30.10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ pour CDC [13]. Ces matériaux ont également l'avantage d'avoir un coût de fabrication plus faible que les électrolytes de type gallates de lanthane.

Cependant ces matériaux subissent une réduction partielle de Ce^{4+} en Ce^{3+} sous l'atmosphère réductrice de l'anode pour des températures inférieures à 600°C [9, 14, 15, 16]. Cela implique une conductivité électronique de type n pouvant donner lieu à des courts circuits électriques et une fissuration de l'échantillon due à l'expansion de la maille cristalline. La phase de réduction a été décrite par Mogensen et al [17].

- **Les phases à base d'oxyde de bismuth [8, 18, 19, 20, 21]**

Les phases à base de Bi_2O_3 dopée forment une classe intéressante de matériaux avec un vaste domaine de solutions solides avec d'autres oxydes métalliques, ayant une conductivité ionique élevée.

Les plus citées sont les BIMEVOX (Bismuth, MEtal ion, Vanadium, OXide) avec par exemple $\sigma_{700^\circ C} = 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ pour $Bi_2V_{1,9}Cu_{0,1}O_{5,35}$. Cependant, les désavantages sont nombreux :

- instabilité thermodynamique en atmosphère réductrice,
- volatilisation de l'oxyde de bismuth,
- activité corrosive élevée,
- faible résistance mécanique.

C'est pourquoi les applications de ces matériaux en tant qu'électrolytes pour SOFC sont considérablement limitées.

- **Les LaMoX**

Les LaMox sont des matériaux dérivés des molybdates de lanthane $La_2Mo_2O_9$, qui ont la particularité de posséder deux formes cristallines distinctes, α à basse température et β au-delà de 580°C. La forme cubique β est légèrement désordonnée et conduit à une augmentation de la conductivité d'environ deux ordres de grandeur pour atteindre $6 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à 800°C. Ces bonnes performances électrochimiques sont expliquées par le mécanisme de conduction

proposé par Lacorre et al. appelé LPS (Lone-Pair Substitution), substitution de paires libres d'électrons [22].

Toutefois, les LaMox ont un nombre de transport électronique inférieur à 0,01 uniquement sous atmosphère oxydante et pour des températures faibles. La part de conductivité électronique augmente avec la température et la diminution de P_{O_2} [23, 24]. Actuellement ces matériaux sont étudiés en tant que matériaux d'anodes.

- **Les phases perovskite et brownmillerite dérivées de $Ba_2In_2O_5$**

La structure de la brownmillerite $A_2B_2O_5$ est formée de couches alternées de type perovskite BO_6 et de couches de tétraèdres BO_4 . Ces phases possèdent une conductivité ionique élevée à température modérée, sous atmosphère sèche et faible p_{O_2} [23, 25]. Cependant, sous atmosphère oxydante, la conductivité devient mixte, ionique et électronique de type p. De plus, au-delà de $900^\circ C$, une transition de phase entraîne une augmentation brutale de la conductivité électronique [26]. Du fait de l'instabilité des céramiques de type $Ba_2In_2O_5$ sous atmosphère humide, de leur réactivité avec le CO_2 et de leur facilité à se réduire, l'utilisation de ces matériaux en tant qu'électrolyte pour SOFC semble inenvisageable.

- **Les composés pyrochlores [23, 27, 28]**

La structure pyrochlore $A_2B_2X_7$ est formée d'un réseau tridimensionnel d'octaèdres (B_2X_6) mettant en commun leurs sommets et constituant l'ossature de la structure. Les composés stœchiométriques en cations, de type $Gd_2Ti_2O_7$ et $Gd_2Zr_2O_7$, conduisent aux valeurs de conductivité les plus élevées. A ce jour, la conductivité ionique la plus élevée a été obtenue pour la composition $Gd_{2-x}Ca_xTi_2O_{7-\delta}$. Cependant sous atmosphère réductrice, la part de conductivité électronique devient non négligeable.

Annexe 2 : Techniques de caractérisations

- **Analyse de répartition granulométrique**

La répartition granulométrique des poudres (taille et fréquence statistique en fonction de la taille) a été mesurée à l'aide d'un granulomètre laser (*Cilas-Alcatel HR 850*). Son principe de fonctionnement se base sur la diffraction et la diffusion d'un faisceau laser par des particules. La poudre est introduite dans une cuve équipée d'ultrasons contenant de l'eau ainsi qu'un défloculant (CE64) permettant la dispersion. La mesure est réalisée dans une fenêtre d'analyse en quartz. Les diamètres d_{10} , d_{50} et d_{90} obtenus correspondent respectivement au diamètre en dessous duquel on trouve 10%, 50% et 90% des particules.

- **Surface spécifique**

La mesure de la surface spécifique est réalisée selon la méthode de Brunauer, Emmet et Teller (BET) à l'aide d'un analyseur commercial *Micromeritics ASAP 2010*. Cette méthode est basée sur les phénomènes d'adsorption en monocouche d'un gaz (azote) à la surface d'une poudre. Elle consiste à mesurer, à une température donnée et dans un certain domaine de pression relative P/P_0 (P_0 est la pression de vapeur saturante et P la pression d'équilibre du gaz), le volume V d'azote adsorbé à la surface d'une poudre de masse connue. Le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption obtenu ($V=f(P/P_0)$) permet de déterminer la surface spécifique du matériau. Pour ces mesures, les échantillons sont préalablement dégazés à 250°C sous vide secondaire. La surface spécifique est évaluée à partir de 8 points de mesure du domaine linéaire d'adsorption, avec une incertitude relative de 5%.

- **Densité pycnométrique**

Les mesures sont effectuées à l'aide d'un pycnomètre à hélium (*Micromeritics Accupyc 1330*). Cet appareil permet, par introduction d'hélium dans la porosité ouverte, de mesurer le volume réel d'un échantillon pulvérulent de masse connue et d'en déduire ainsi sa masse volumique.

- **Analyses chimiques élémentaires**

Le dosage des éléments est réalisé par spectrométrie de masse et spectrométrie à source plasma inductif (*ICP-MS Thermoelectron Serie X7 et ICP-AES Horiba Jorvin Yvon Modèle Activa*). Ces techniques permettent la détection et le dosage simultané de près de 70 éléments

du tableau périodique, à des concentrations allant de quelques ppm au pourcentage. Pour ce type d'analyse, la poudre doit préalablement être mise en solution dans de l'acide nitrique concentré et chauffée par micro-ondes de 10 min à 150°C

- **Analyses thermogravimétrique et thermique différentielle**

L'analyse thermique différentielle s'appuie sur la mesure de la chaleur pouvant être dégagée ou adsorbée lors des transformations physico-chimiques. Elle consiste à mesurer au cours d'un traitement thermique la différence de température entre un échantillon et un témoin thermiquement inerte. L'analyse thermogravimétrique quant à elle, permet de suivre l'évolution de la masse de l'échantillon au cours du traitement thermique.

Les mesures sont réalisées à l'aide d'un appareillage *Setaram TAG 2400*.

- **Analyse des « gaz » CO₂ et H₂O**

Cette méthode repose sur le suivi les émissions de CO₂ et H₂O au cours d'un traitement thermique. L'analyse consiste à faire subir un traitement thermique à un échantillon placé sur une nacelle en quartz, sous atmosphère inerte (balayage de N₂) ou oxydante (balayage d'O₂). Lors du chauffage, du CO, CO₂, H₂ et H₂O peuvent se former. Le courant d'azote ou d'oxygène entraîne les composés gazeux vers un catalyseur chauffé à 750°C, permettant d'assurer l'oxydation totale des gaz de combustion. La détection des gaz est assurée par des cellules infrarouges spécifiques au CO₂ et H₂O. L'appareil utilisé est un analyseur *LECO RC-612* qui est en cours de validation. Des problèmes d'étalonnage en température ont été mis en évidence.

- **Analyse par diffraction des rayons X**

Pour évaluer la qualité des échantillons, des analyses par diffraction des rayons X à température ambiante permettent de déterminer la pureté des phases et la structure cristalline. Deux appareils ont été utilisés pour l'acquisition des diffractogrammes :

- un diffractomètre Siemens D5000 qui utilise la radiation du cobalt et équipé d'un détecteur PSD Braun.
- un diffractomètre PANalytical X-pertPro, utilisant la longueur d'onde K α 1 du cuivre ($\lambda_{Cu}=1,5406\text{\AA}$) équipé d'un monochromateur avant au germanium et d'un détecteur PiXel.

Les diagrammes ont été traités à l'aide des logiciels EVA et JANA2000.

- **Densité hydrostatique**

La mesure de densité hydrostatique repose sur le principe de la poussée d'Archimède. A partir de la mesure de la masse sèche M_S , de la masse humide M_H et de la masse immergée M_{PO} , il est possible de calculer la densité de l'échantillon selon l'équation :

$$d = \frac{M_S}{M_H - M_{PO}} \times d_{eau}$$

Cette méthode permet également d'accéder aux taux de porosité totale, ouverte et fermée de la céramique.

La balance utilisée est une Mettler AE 200 précise à 0,1 mg.

- **Dilatométrie**

Cette analyse est effectuée à l'aide d'un dilatomètre vertical [*Setaram Setsys Evolution 2400*]. Il permet de suivre la variation linéaire de dimension d'un échantillon jusqu'à 1700°C sous atmosphère contrôlé (par exemple l'air sec). La technique se base sur une mesure électromagnétique de la position d'un palpeur posé sur l'échantillon. Les échantillons sont des pastilles compactes d'un diamètre de 7 mm et d'une épaisseur d'environ 4 mm.

- **Microscopie électronique à balayage**

Le principe du microscope électronique à balayage (*LEO 435VPI*) résulte de l'interaction d'un faisceau d'électron avec la surface d'un échantillon. Il est constitué d'une enceinte sous vide secondaire dans laquelle les électrons sont produits par effet thermoélectrique à partir d'un filament de tungstène porté à haute température. Ces électrons sont extraits et accélérés par un champ électrique compris entre 10 et 50kV. Des bobines électromagnétiques composent l'optique de focalisation. Le balayage de la surface de l'échantillon est assurée par des bobines de déflexion alimentées par une source électrique en dent de scie.

L'échantillon émet à son tour des électrons secondaires, rétrodiffusés, Auger, et photons X. L'utilisation d'un détecteur adapté permet de reconstituer une image de surface. Les électrons secondaires ont une faible énergie cinétique et sont très sensibles à la topographie de l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés de forte énergie offrent des images ayant une faible profondeur de champ mais un contraste chimique plus important.

Pour observer la microstructure des échantillons massifs, ceux-ci ont été préalablement polis miroir et attaqués chimiquement à l'acide chlorhydrique bouillant. L'échantillon est ensuite recouvert d'une couche d'or conductrice déposée par pulvérisation cathodique.

- **Microsonde de Castaing**

La microsonde de Castaing permet de déterminer la composition chimique élémentaire locale (volume irradié d'environ $1\mu\text{m}^3$). Les électrons sont accélérés sous une haute tension de 20 kV et le courant de faisceau varie de 1 à 60 nA. Les interactions électrons/matière génèrent, entre autres, des rayons X caractéristiques des éléments constitutifs des matériaux. La composition chimique élémentaire des grains est mesurée en mode ponctuel. Pour ce type d'analyse, les matériaux sont préalablement enrobés dans une résine époxy avant d'être polis jusqu'à une granulométrie inférieure au micron. Une fine couche de carbone est déposée à la surface des échantillons de manière à évacuer les charges électriques apportées par le faisceau d'électrons primaires. L'appareil utilisé est un *Cameca SX50*, équipé de quatre spectromètres à dispersion de longueur d'onde (WDS).

- **Microscopie électronique à transmission (MET)**

La microscopie électronique en transmission est une technique « optique » basée sur le principe de l'interaction des électrons avec la matière. Elle permet d'atteindre des grossissements allant jusqu'à $\times 5\,000\,000$.

Les investigations MET ont été effectuées en utilisant un microscope JEOL 2100F (MET-FEG). Les images en champ clair ont été enregistrées à l'aide d'une camera CCD 2kx2k. De plus, il est équipé d'un microanalyseur EDS, renseignant sur la composition chimique de l'échantillon.

Pour l'observation au microscope électronique en transmission, l'échantillon doit être suffisamment mince. Un découpage minutieux de l'échantillon puis un amincissement ionique sont nécessaires.

Annexe 3 : Caractéristiques des pastilles frittées

- Frittage traditionnel

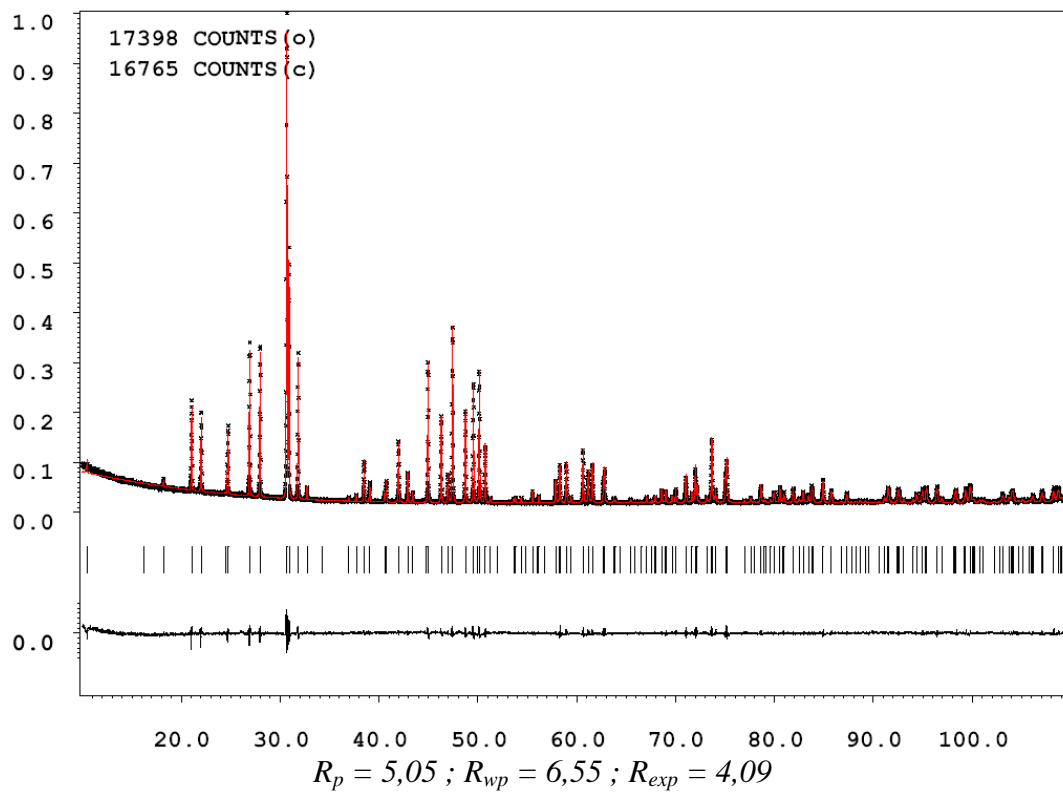
Composition	Température de frittage (°C)	Durée (h)	Densité relative (%)	Phase détectée (DRX)
La _{9,33} Si ₆ O ₂₆	1625	0,5	97,1	Apatite (Fiche JCPDS : 00-049-0443)
La _{9,5} Si ₆ O _{26,25}	1625	0,5	96,7	Apatite
La _{9,67} Si ₆ O _{26,5}	1625	0,5	97,4	Apatite
	1625	2,5	97,2	Apatite
	1625	5	97,6	Apatite
	1675	0,5	97,3	Apatite
La _{9,83} Si ₆ O _{26,75}	1625	0,5	?	Apatite La ₂ SiO ₅ (Fiche JCPDS : 00-040-0234)
La ₁₀ Si ₆ O ₂₇	1625	0,5	?	Apatite La ₂ SiO ₅
La ₉ Ba ₁ Si ₆ O _{26,5}	1550	0,5	96,7	Apatite
	1575	0,5	97,7	Apatite
	1600	0,5	98,4	Apatite
	1625	0,5	98,0	Apatite
	1650	0,5	98,0	Apatite
	1675	0,5	98,0	Apatite
La ₈ Ba ₂ Si ₆ O ₂₆	1625	0,5	95,2	Apatite
La _{9,5} Si _{5,5} P _{0,5} O _{26,5}	1625	0,5	?	Apatite La ₂ O ₃ (Fiche JCPDS : 01-071-5408) La ₃ PO ₇ (Fiche JCPDS : 00-049-1023)
				La _{9,67} Si _{5,5} Ge _{0,5} O _{26,5}
La _{9,83} Si _{5,5} Al _{0,5} O _{26,5}	1625	0,5	97,9	Apatite
La ₁₀ Si _{5,5} Mg _{0,5} O _{26,5}	1625	0,5	98,0	Apatite
La ₁₀ Si _{5,5} Mg _{0,5} O _{26,5}	1675	0,5		
La _{9,8} Si _{5,7} Mg _{0,3} O _{26,4}	1625	0,5	98,7	Apatite

- Frittage SPS

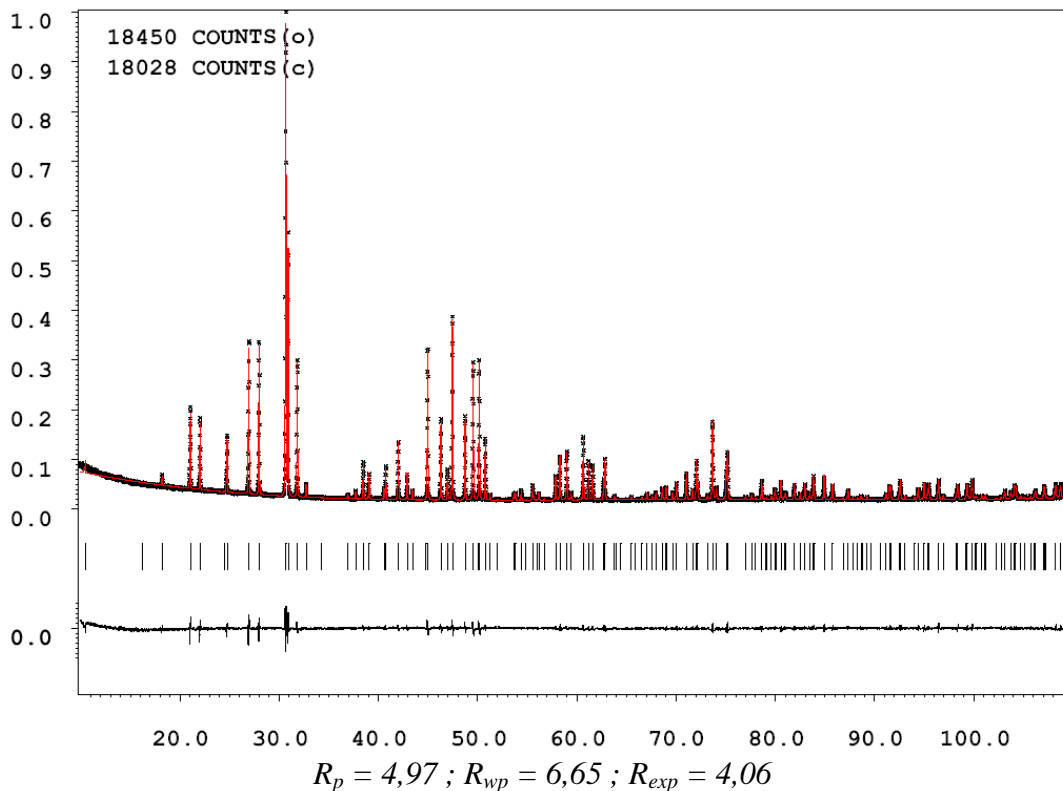
Composition	Température de frittage (°C)	Durée (min)	Densité relative (%)	Phase détectée (DRX)
La _{9,67} Si ₆ O _{26,5}	1500	3	?	Apatite La ₂ SiO ₅
La _{9,67} Si ₆ O _{26,5}	1550	3	En cours d'analyse	
La _{9,67} Si ₆ O _{26,5}	1600	3		
La _{9,67} Si ₆ O _{26,5}	1650	3		
La ₁₀ Si _{5,5} Mg _{0,5} O _{26,5}	1500	3		
La ₁₀ Si _{5,5} Mg _{0,5} O _{26,5}	1600	3		

Annexe 4 : Diagrammes de diffraction des rayons X des poudres d'apatites

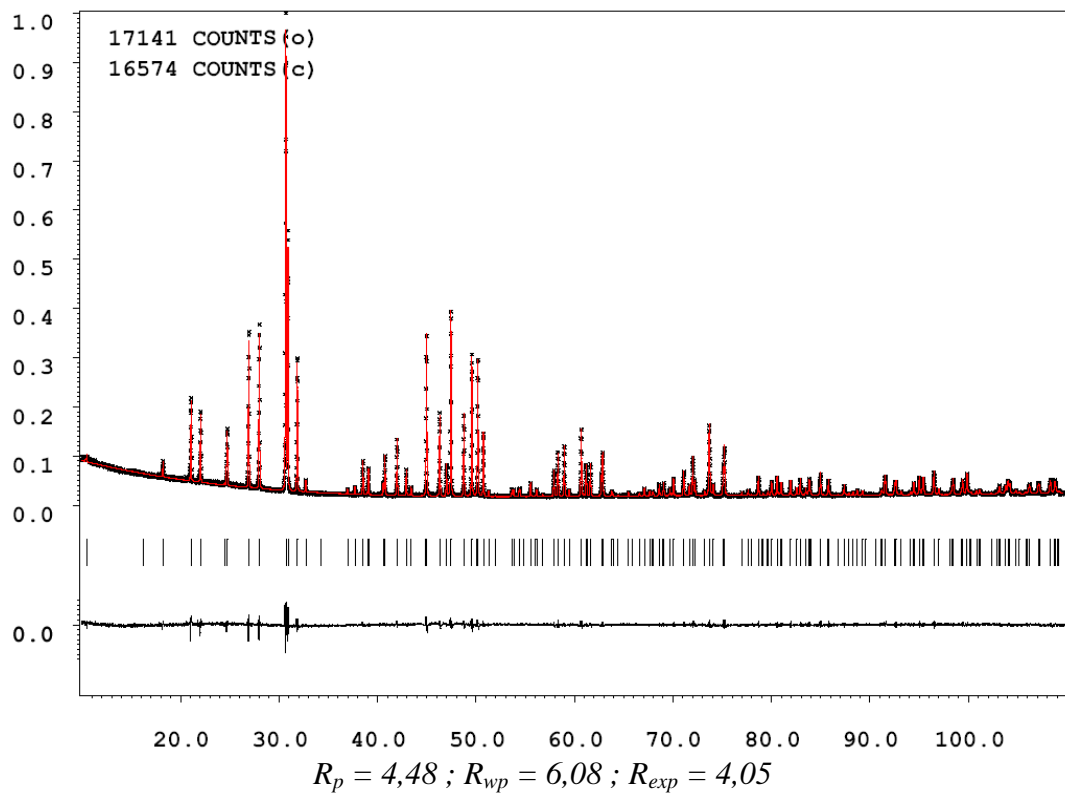
- La_{9,33}Si₆O₂₆



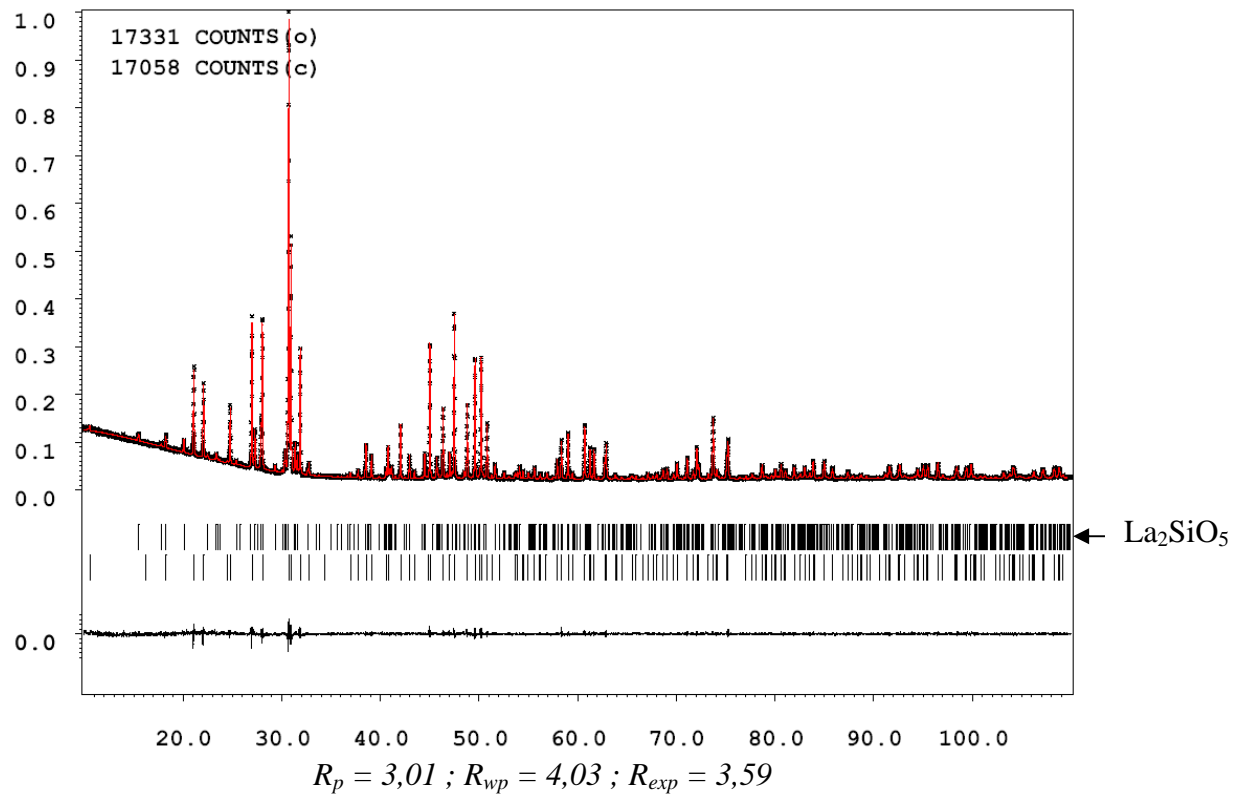
- La_{9,5}Si₆O_{26,25}



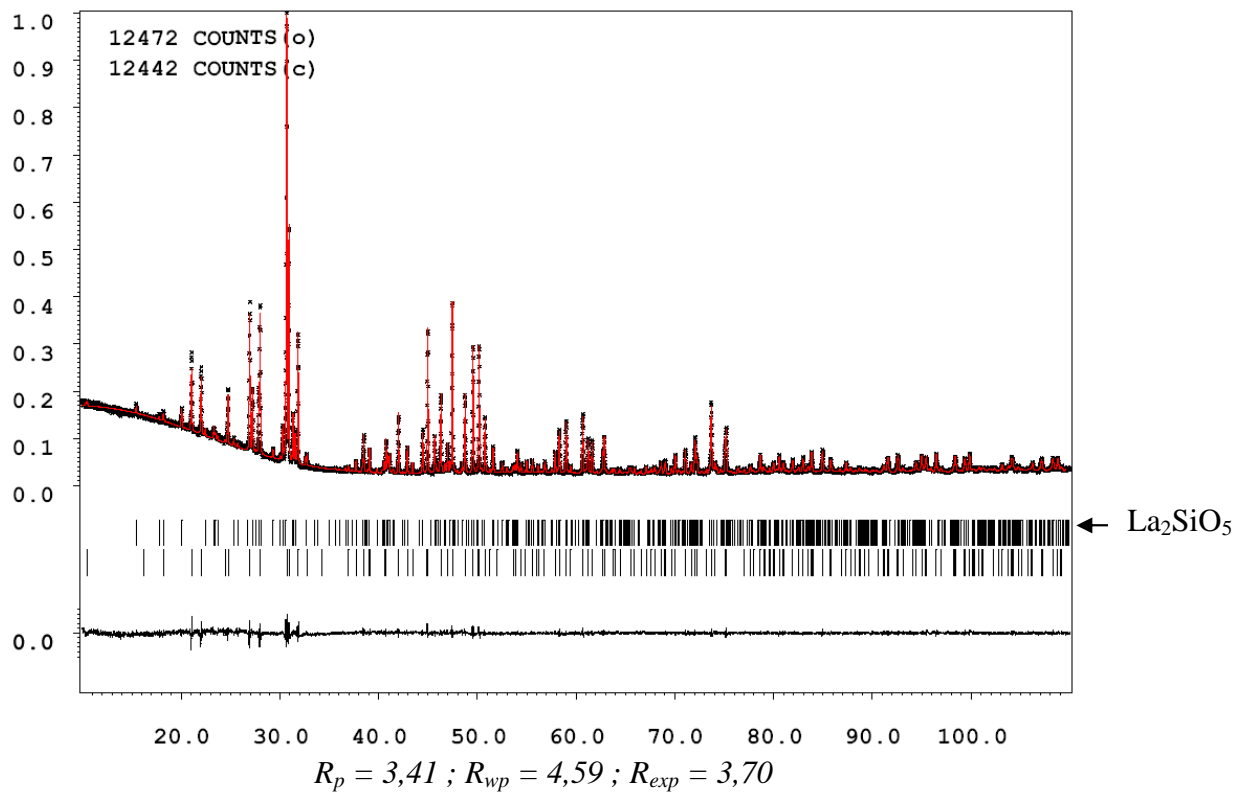
• **La_{9,67}Si₆O_{26,5}**



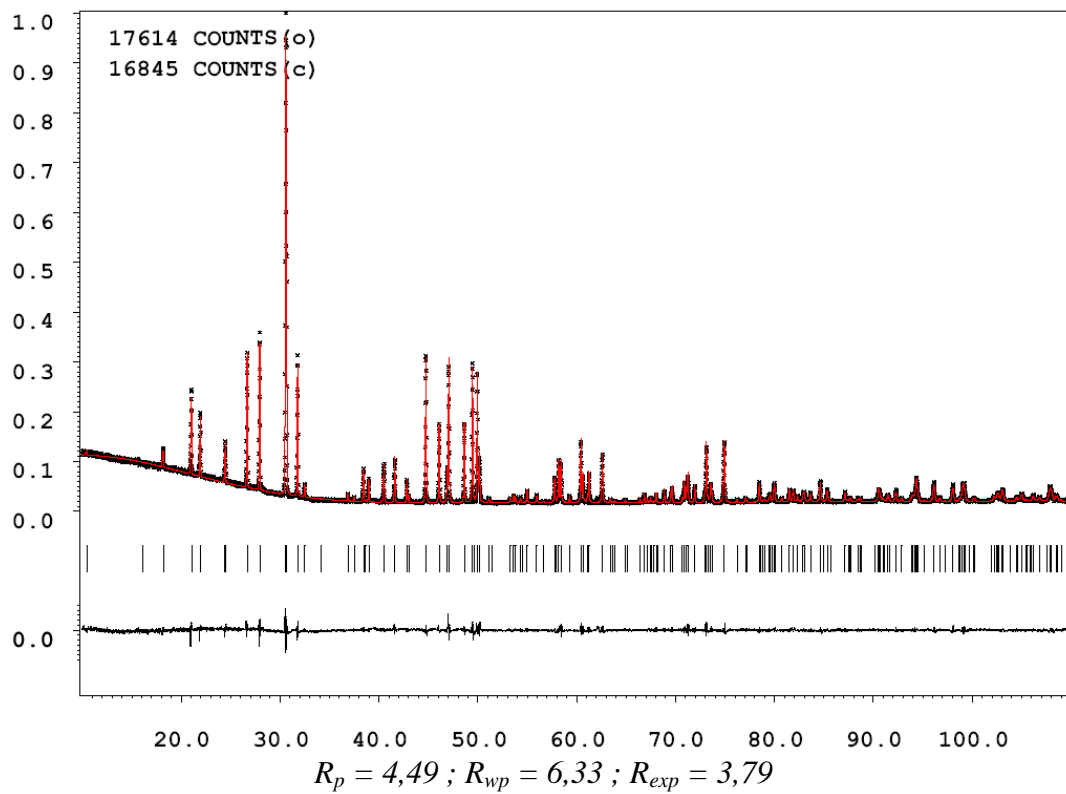
• **La_{9,83}Si₆O_{26,75}** ; phase secondaire La₂SiO₅



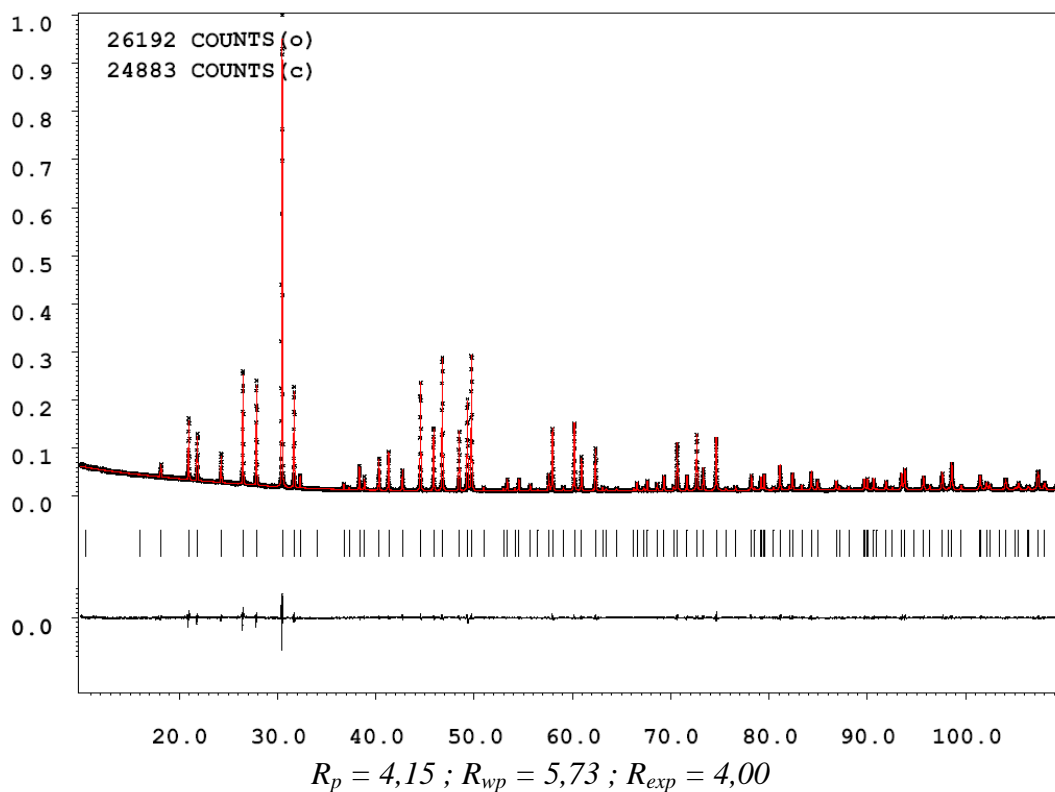
- $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$; phase secondaire La_2SiO_5



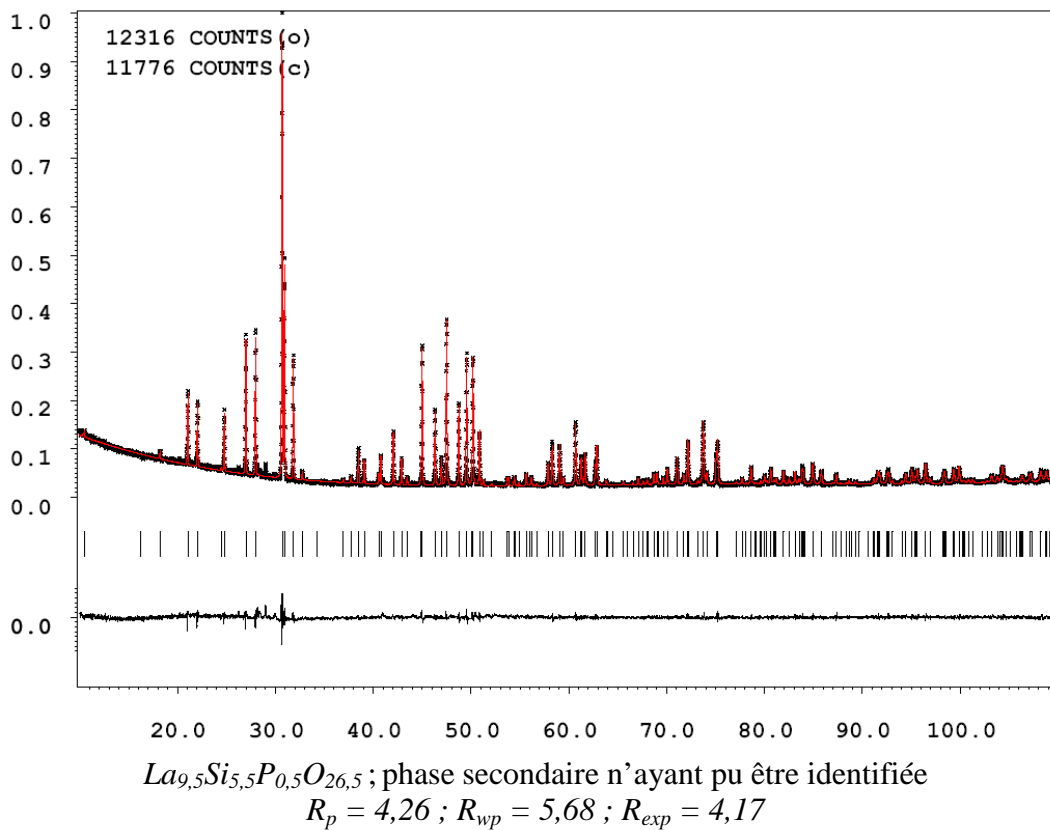
- $\text{La}_9\text{Ba}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$



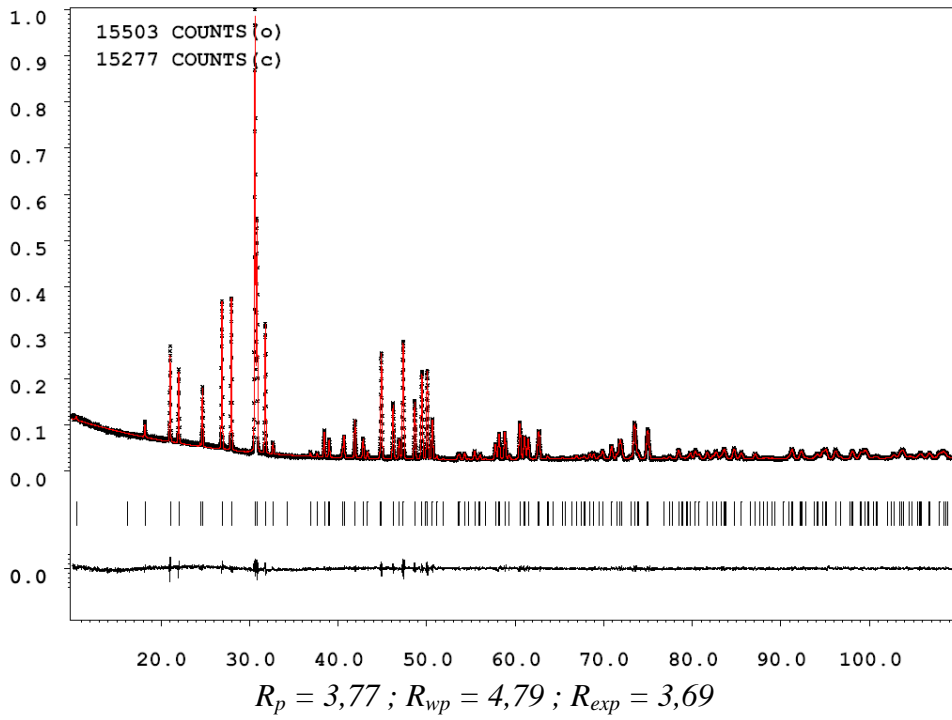
- **La₈Ba₂Si₆O₂₆**



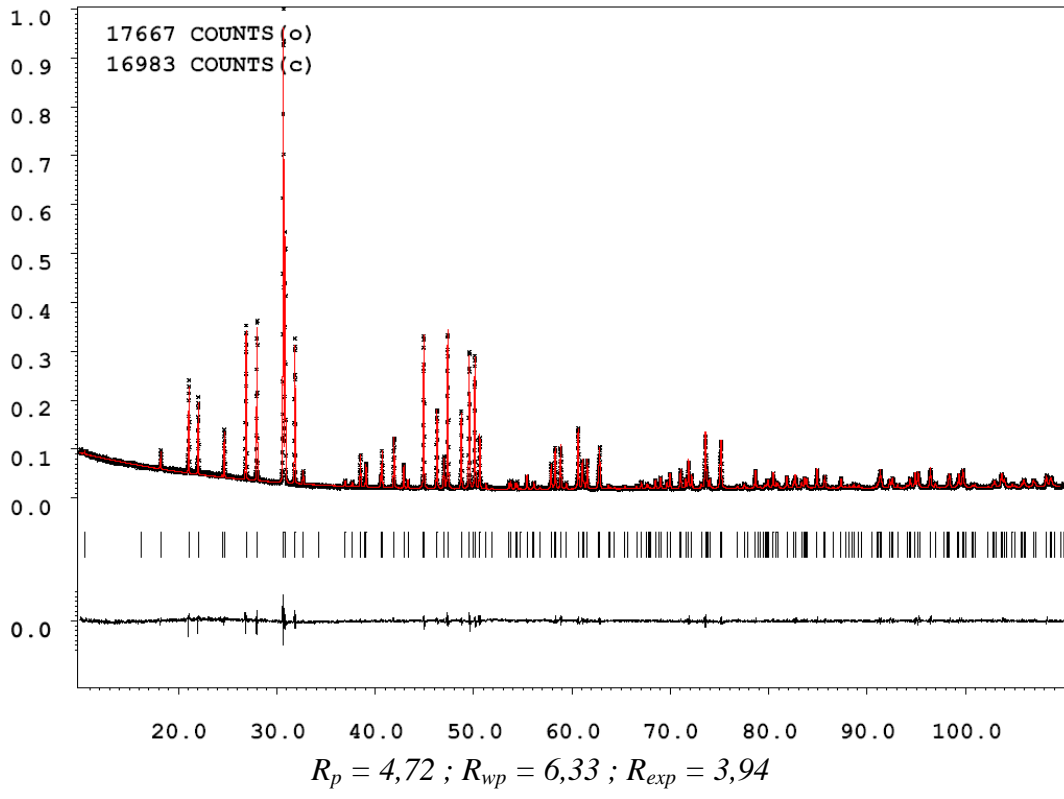
- **La_{9,5}Si_{5,5}P_{0,5}O_{26,5}**; phase secondaire n'ayant pu être identifiée



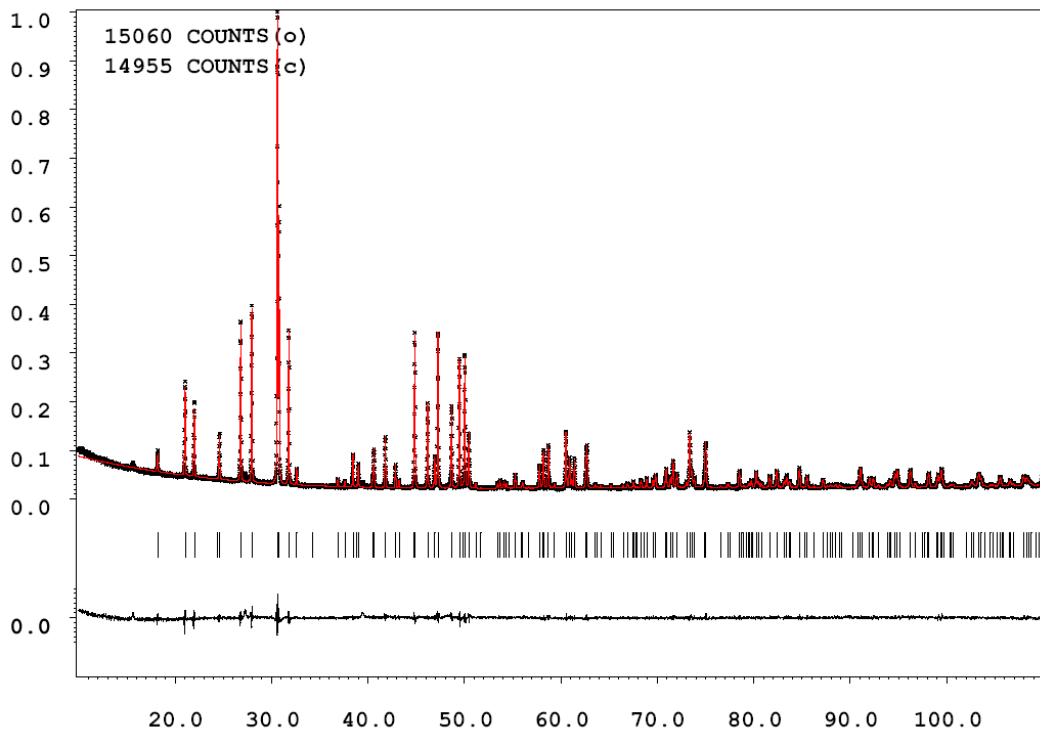
- $\text{La}_{9,67}\text{Si}_{5,5}\text{Ge}_{0,5}\text{O}_{26,5}$



- $\text{La}_{9,83}\text{Si}_{5,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{26,5}$

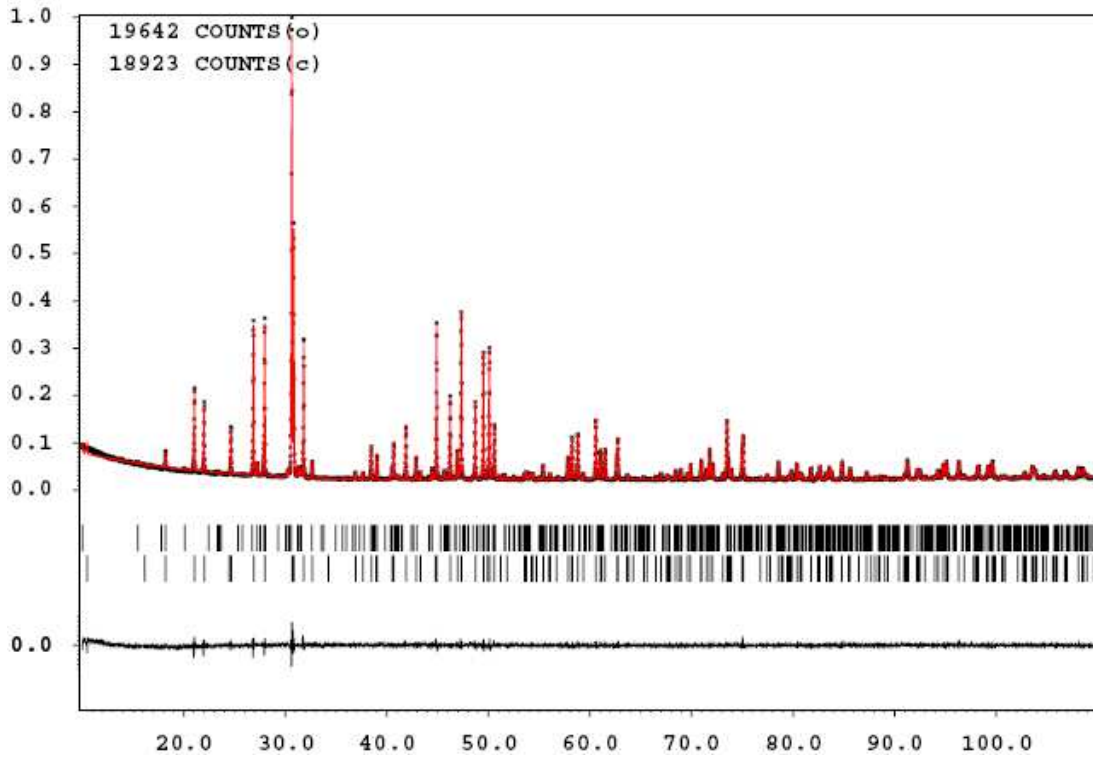


• $\text{La}_{10}\text{Si}_{5.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_{26.5}$



$$R_p = 4,19 ; R_{wp} = 5,60 ; R_{exp} = 3,53$$

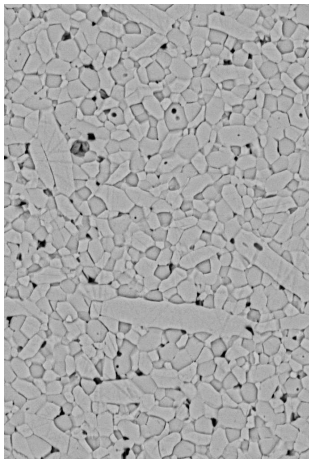
• $\text{La}_{9,8}\text{Si}_{5,7}\text{Mg}_{0,3}\text{O}_{26,4}$; phase secondaire La_2SiO_5



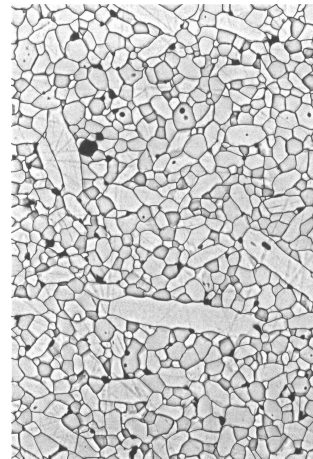
$$R_p = 4,29 ; R_{wp} = 5,64 ; R_{exp} = 3,74$$

Annexe 5 : Traitement des images

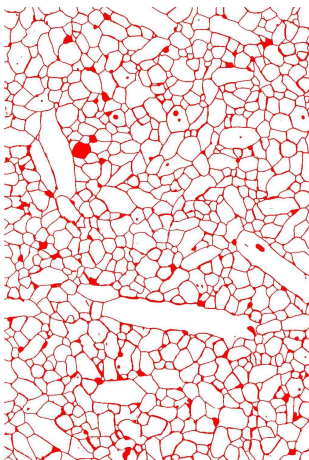
Afin d'extraire les paramètres morphologiques des grains (diamètre de Feret par exemple), les images, obtenues par microscopie électronique à balayage, ont été analysées à l'aide du logiciel ImageJ. Pour cela, les images doivent tout être binarisées de manière à séparer les grains des joints de grains. Tout d'abord, le contraste des images initiales (a) étant insuffisant pour permettre de séparer correctement les grains des joints de grains, ces derniers ont été accentués manuellement (b). L'image a ensuite été numérisée et binarisée (c). La dernière étape consiste à extraire la porosité (d), afin de permettre l'analyse de la taille des grains.



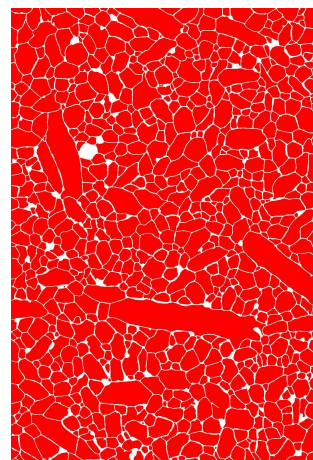
(a) Image initiale



(b) Image avec accentuation des contours manuelle



(c) Image binarisée



(d) Image finale

Annexe 6 : Spectroscopie Raman

• 1. Expérimentation

Les enregistrements des spectres ont été effectués à l'aide d'une installation de spectrométrie Raman multicanal. Elle comporte :

⇒ *le spectromètre DILOR XY800* muni :

- de trois réseaux de diffraction holographiques plans formant les trois étages de 800 mm de focale chacun. Les deux premiers peuvent être montés en configuration additive pour la haute résolution (triple additif) ou en configuration soustractive constituant le prémonochromateur (filtre optique). Le rayonnement dispersé est envoyé vers le détecteur multicanaux.

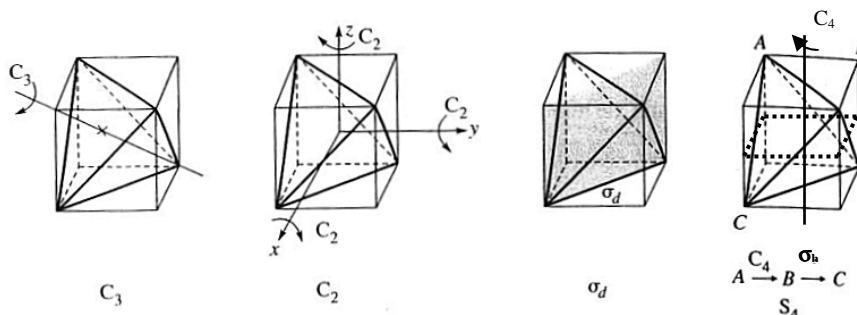
- de la détection CCD (charge coupled device) refroidie à l'azote liquide,
- des deux platines porte échantillons, l'une autorisant les analyses macroscopiques et le microscope pour les analyses microscopiques,
- du dispositif confocal couplé au microscope autorisant l'imagerie spectrale,
- de l'électronique de commande
- et du dispositif d'acquisition et de traitement des données par le logiciel LABSPEC.

⇒ *le laser à krypton ionisé Spectra Physics*, permettant l'irradiation des échantillons.

Pour nos échantillons, nous avons utilisé la configuration prémonochromateur-spectrographe la platine macroscopique et la radiation située à 647,1 nm du laser avec une faible puissance (3 à 4 mW à l'échantillon). Aucune dégradation des échantillons n'a été constatée. Quatre accumulations de quelques secondes ont été réalisées pour chaque domaine spectral. Le domaine exploré va de quelques cm^{-1} à 1300 cm^{-1} .

• **2. Modes de vibrations dans le cas des tétraèdres SiO₄**

L'entité SiO₄ possède la symétrie tétraédrique : cette molécule appartient donc au groupe ponctuel **T_d**. Les éléments de symétrie du groupe **T_d** sont présentés sur la Figure ci-dessous :



La table de caractère de ce groupe est la suivante :

T_d	E	8C ₃	6σ _d	6S ₄	3C ₂		
A ₁	+1	+1	+1	+1	+1		$\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}$
A ₂	+1	+1	-1	-1	+1		
E	+2	-1	0	0	+2		$(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} - 2\alpha_{zz}, \alpha_{xx} - \alpha_{yy})$
F ₁	+3	0	-1	+1	-1	(R _x , R _y , R _z)	
F ₂	+3	0	+1	-1	-1	(T _x , T _y , T _z)	$(\alpha_{xy}, \alpha_{yz}, \alpha_{xz})$

T_d	E	8C ₃	3C ₂	6S ₄	6σ _d
N _R	5	2	1	1	3
θ	2π	2π/3	π	π/2	2π
2cosθ + 1	3	0	-1		
2cosθ - 1				-1	1
$\chi_v = (N_R - 2)(2\cos\theta + 1)$	9	0	1		
$\chi_v = (N_R)(2\cos\theta - 1)$				-1	1
g _i χ _v	9	0	3	-6	18

La relation donnant le nombre de représentation irréductibles est :

$$n_{irr} = \frac{1}{g} \sum_R g_i \chi_v \chi_R^*$$

On obtient pour le tétraèdre :

$$n(A_1) = 1/24(9x_1 + 0x_1 + 3x_1 - 6x_1 + 18x_1) = 1$$

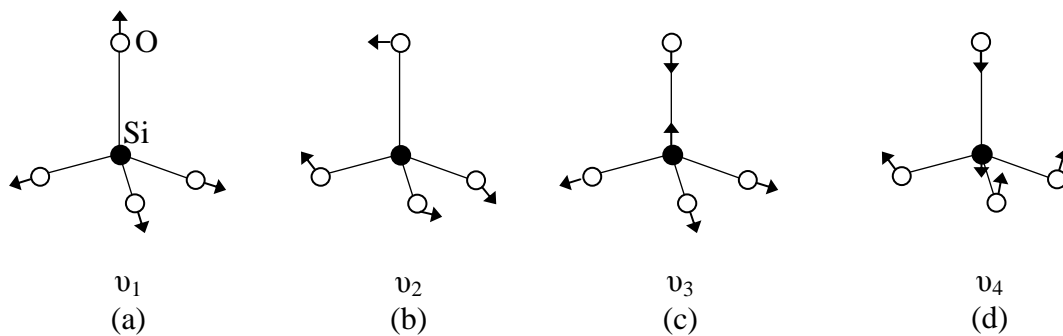
$$n(A_2) = 1/24(9x_1 + 0x_1 + 3x_1 + 6x_1 - 18x_1) = 0$$

$$n(E) = 1/24(9x_2 - 0x_1 + 3x_2 + 6x_0 + 18x_0) = 1$$

$$n(F_1) = 1/24(9x_3 + 0x_0 - 3x_1 - 6x_1 - 18x_1) = 0$$

$$n(F_2) = 1/24(9x_3 + 0x_0 - 3x_1 + 6x_1 + 18x_1) = 2$$

Ceci conduit à $\Gamma_v = 1 A_1 + 1 E + 2 F_2$. Nous retrouvons bien les 9 modes de vibration ($3N-6$) car les espèces E et F sont respectivement doublement et triplement dégénérées. Ils correspondent aux mouvements d'élongation et de déformations angulaires suivants :



Tous ces modes sont actifs en diffusion Raman car leurs représentations irréductibles comportent toutes une composante du tenseur de polarisabilité (l'activité en diffusion Raman étant liée à la variation du tenseur de polarisabilité).

• **3. Modes de vibrations dans le cas de l'apatite $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$**

Pour notre apatite $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ les corrélations à prendre en considération sont les suivantes :

- pour les modes internes dus aux ions SiO_4^{4-} :

Groupe moléculaire de SiO_4^{4-}	Groupe de Site	Groupe facteur
T_d	C_s	C_{6h}
v_1 — A_1	A' A''	A_g $\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
v_2 — A_2		B_g
v_2 — E		E_{1g} $(\alpha_{yz}, \alpha_{xz})$
v_2 — F_1		E_{2g} $(\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xy})$
v_3, v_4 — F_2		A_u T_z
		B_u
		E_{1u} (T_x, T_y)
		E_{2u}

- et pour les modes externes de réseaux dus aux différents ions :

SiO_4^{4-} et La(2) en 6h(m)	Groupe de Site	Groupe facteur
	C_s	C_{6h}
	A' A''	A_g $\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
		B_g
T_x, T_y, R_z		E_{1g} $(\alpha_{yz}, \alpha_{xz})$
		E_{2g} $(\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xy})$
		A_u T_z
		B_u
T_z, R_x, R_y		E_{1u} (T_x, T_y)
		E_{2u}

(Seuls les modes de translation sont à prendre en considération pour le lanthane)

La(1) en 4f(3)	Groupe de Site C ₃	Groupe facteur C _{6h}
	A T _z E T _x , T _y	A _g $\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$ B _g E _{1g} $(\alpha_{yz}, \alpha_{xz})$ E _{2g} $(\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xy})$ A _u T _z B _u E _{1u} (T_x, T_y) E _{2u}

Pour simplifier le dénombrement, nous allons considérer la position moyenne de l'Oxygène mobile O4, représentée par le site 2a($\bar{6}$) de symétrie C_{3h}.

O4 en 2a($\bar{6}$)	Groupe de Site C _{3h}	Groupe facteur C _{6h}
	A' A" T _z E' (T _x , T _y) E''	A _g $\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$ B _g E _{1g} $(\alpha_{yz}, \alpha_{xz})$ E _{2g} $(\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xy})$ A _u T _z B _u E _{1u} (T_x, T_y) E _{2u}

Ceci conduit au dénombrement suivant :

Pour les modes internes :

$$v_1(A_1) \rightarrow A' \rightarrow 1 A_g + 1 B_u + 1 E_{2g} + 1 E_{1u}$$

$$v_2(E) \rightarrow A' + A'' \rightarrow 1 A_g + 1 B_g + A_u + 1 B_u + 1 E_{1g} + 1 E_{2g} + 1 E_{1u} + 1 E_{2u}$$

$$v_3(F_2) \rightarrow 2 A' + 1 A'' \rightarrow 2 A_g + 2 B_u + 2 E_{2g} + 2 E_{1u} + 1 A_u + 1 B_g + 1 E_{1g} + 1 E_{2u}$$

$$v_4(F_2) \rightarrow 2 A' + 1 A'' \rightarrow 2 A_g + 2 B_u + 2 E_{2g} + 2 E_{1u} + 1 A_u + 1 B_g + 1 E_{1g} + 1 E_{2u}$$

Les modes internes sont donc:

$$6A_g + 3B_g + 3E_{1g} + 6E_{2g} + 3A_u + 6B_u + 6E_{1u} + 3E_{2u}.$$

Et pour les modes externes de réseau :

$$3R(\text{SiO}_4^{4-}) \rightarrow A' + 2 A'' \rightarrow 1 A_g + 1 B_u + 1 E_{2g} + 1 E_{1u} + 2 A_u + 2 B_g + 2 E_{1g} + 2 E_{2u}$$

$$3T(\text{SiO}_4^{4-}) \rightarrow 2A' + 1 A'' \rightarrow 2 A_g + 2 B_u + 2 E_{2g} + 2 E_{1u} + 1 A_u + 1 B_g + 1 E_{1g} + 1 E_{2u}$$

$$3T(\text{La1}) \rightarrow A + E \rightarrow A_g + A_u + B_g + B_u + E_{1g} + E_{2g} + E_{1u} + E_{2u}$$

$$3T(\text{La2}) \rightarrow 2 A_g + 2 B_u + 2 E_{2g} + 2 E_{1u} + 1 A_u + 1 B_g + 1 E_{1g} + 1 E_{2u}$$

$$3T(\text{O4}) \rightarrow A'' + E' \rightarrow B_g + A_u + E_{2g} + E_{1u}.$$

Soit pour les modes externes de réseau en retranchant les 3 modes acoustiques $A_u + E_{1u}$:

$$6A_g + 6B_g + 5E_{1g} + 7E_{2g} + 5A_u + 6B_u + 6E_{1u} + 5E_{2u}.$$

Globalement les 123 modes de vibration attendus sont :

$$\Gamma_v = 12 A_g + 9 B_g + 8 E_{1g} + 13 E_{2g} + 8A_u + 12 B_u + 12 E_{1u} + 8 E_{2u}$$

Annexe 7 : Résonance magnétique nucléaire

• Différents types d'interaction

Dans le cas de la RMN des solides, il existe quatre types d'interactions :

- *L'interaction de déplacement chimique* ($\sim 10^3$ - 10^4 Hz). Elle trouve son origine dans l'interaction entre B_0 et le nuage électronique du noyau. Le champ magnétique créé par cette interaction s'ajoute à B_0 et le noyau subit l'influence du champ résultant. La fréquence de résonance associée, ν , s'exprime de la façon suivante : $\nu = \nu_0(1-\sigma)$, où ν_0 est la fréquence de Larmor du noyau et σ la constante d'écran. Le déplacement chimique est ensuite déduit de la fréquence de résonance par la relation suivante : δ (ppm) = $(\nu - \nu_{\text{ref}}) / \nu_{\text{ref}} * 10^6$ où ν_{ref} est la fréquence de résonance d'un composé référence.

- *L'interaction dipolaire* ($\sim 10^3$ - 10^4 Hz). Il s'agit du couplage par l'espace entre les moments magnétiques de deux noyaux. Elle dépend directement de la distance entre les deux noyaux et des rapports gyromagnétiques des noyaux impliqués

- *L'interaction de couplage scalaire* (couplage J) (< 100Hz). Elle traduit l'interaction entre spins nucléaires liés chimiquement.

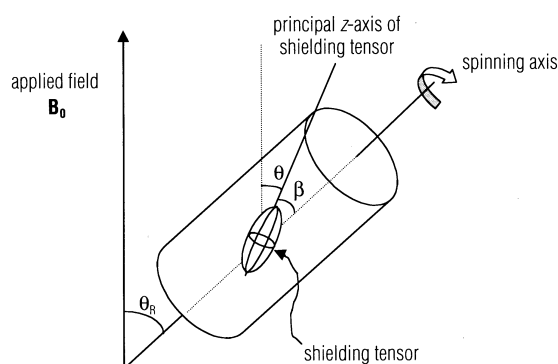
- *L'interaction quadripolaire* ($\sim 10^6$ Hz). Cette interaction est présente pour les noyaux de spin nucléaire supérieur à $1/2$. Ces noyaux sont appelés noyaux quadripolaires et représentent environ $3/4$ des noyaux à spin non nul. Ces noyaux possèdent un moment quadripolaire électrique (noté eQ), provenant d'une répartition non sphérique des charges du noyau. Ce moment interagit avec le gradient de champ électrique (eq), provenant de la distribution des charges des électrons, et donne naissance à l'interaction quadripolaire. Cette interaction est non négligeable par rapport à l'effet Zeeman ($\sim 10^8$ Hz) et son traitement nécessite un développement au second ordre, qui est . Ce dernier terme est inversement proportionnel à B_0 et l'utilisation de hauts champs permet de minimiser son effet.

Toutes ces interactions possèdent une partie isotrope et une partie anisotrope qui dépend de l'orientation des cristallites par rapport au champ B_0 . En RMN des liquides, les mouvements browniens des molécules moyennent à zéro la partie anisotrope des interactions. Ce moyennage n'intervient pas à l'état solide et les spectres de poudres sont larges et mal résolus. Des analyses résolues peuvent être obtenues en utilisant la technique de la rotation à l'angle magique (MAS). L'échantillon est alors contenu dans un cylindre que l'on anime d'un mouvement de rotation. L'axe de rotation est repéré par un angle θ_R que fait ce dernier avec le

champ B_0 . La partie anisotrope des interactions est alors modulée par un terme dépendant de l'angle θ_R : $(3\cos^2\theta-1)$. Un réglage judicieux de l'angle θ_R à une valeur de 54.74° permet d'annuler le terme est de moyennner ainsi à zéro la partie anisotrope des interactions. Les spectres réalisés dans ces conditions présentent des raies fines desquelles une information chimique peut être facilement obtenue. Il est à noter que la technique de la rotation à l'angle magique présente deux limitations :

- un moyennage complet de la partie anisotrope n'est réalisée que si la vitesse de rotation est supérieure à l'amplitude de l'interaction. Dans le cas contraire, le signal isotrope est accompagné de signaux supplémentaires que l'on appelle bandes de rotation. Ces signaux sont situés de part et d'autre du signal isotrope et l'écart entre deux signaux correspond à la vitesse de rotation utilisée.

- la technique de la rotation à l'angle magique ne permet pas un moyennage complet de l'interaction quadripolaire (cf Figure ci-dessous). Il reste alors une dépendance à l'orientation (terme du second ordre) qui induit la présence de résonances dissymétriques. L'effet de l'interaction au second ordre peut être limité par l'emploi de champ magnétique intense. Il existe également d'autres techniques de RMN à 2 dimensions (MQ-MAS, ST-MAS) qui permettent d'atteindre la haute résolution pour ce type de noyau.



Le noyau ^{29}Si , spin $1/2$, présente une faible sensibilité due à une faible abondance naturelle et les acquisitions nécessiteront donc de longs temps d'expérience. Le noyau ^{27}Al est un noyau quadripolaire, les spectres seront donc soumis à l'interaction quadripolaire. La bonne sensibilité du noyau ^{27}Al permet d'enregistrer des spectres de bonne qualité dans des temps d'expériences raisonnables. L' ^{17}O est un noyau qui combine les deux inconvénients présentés ci-dessus : une faible abondance naturelle et un caractère quadripolaire. Ce noyau est donc difficile à analyser par RMN. Il s'agira de contourner le problème de l'abondance

naturelle en enrichissant les échantillons en ^{17}O . Le montage permettant cet enrichissement sera décrit dans un prochain chapitre. Les analyses des noyaux quadripolaires seront effectuées à très haut champ (18.8 T) afin de limiter l'effet de l'interaction quadripolaire au second ordre.

- **Expérimentations**

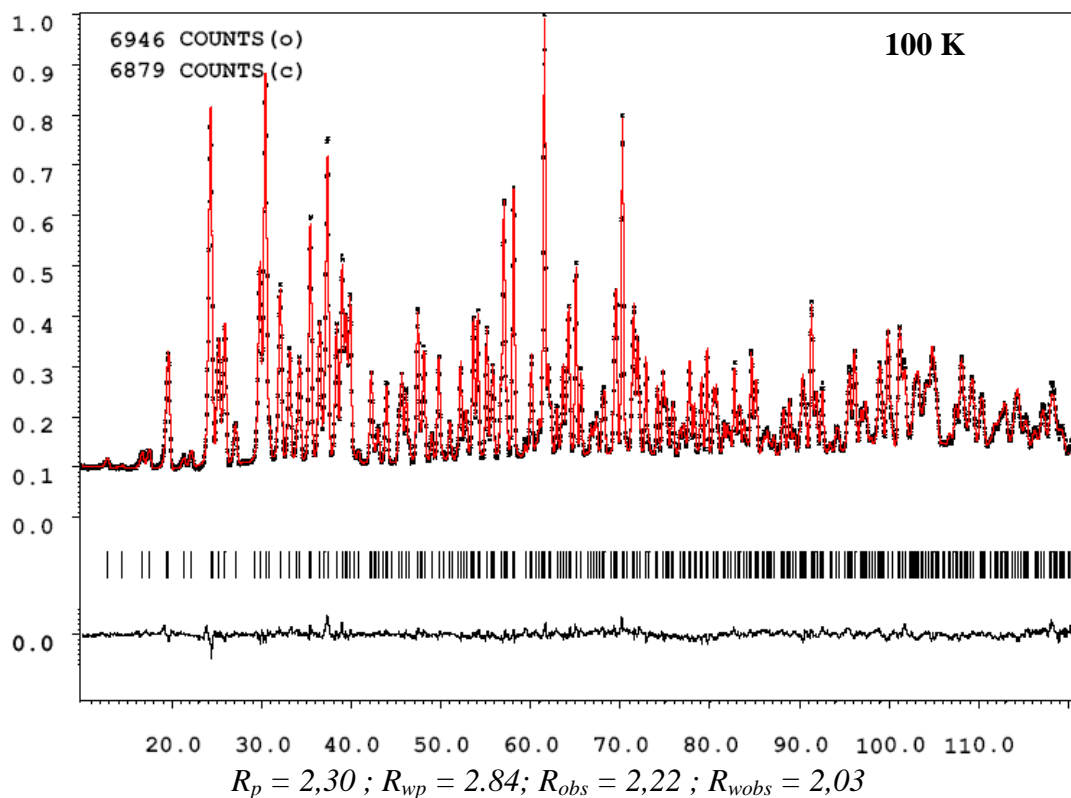
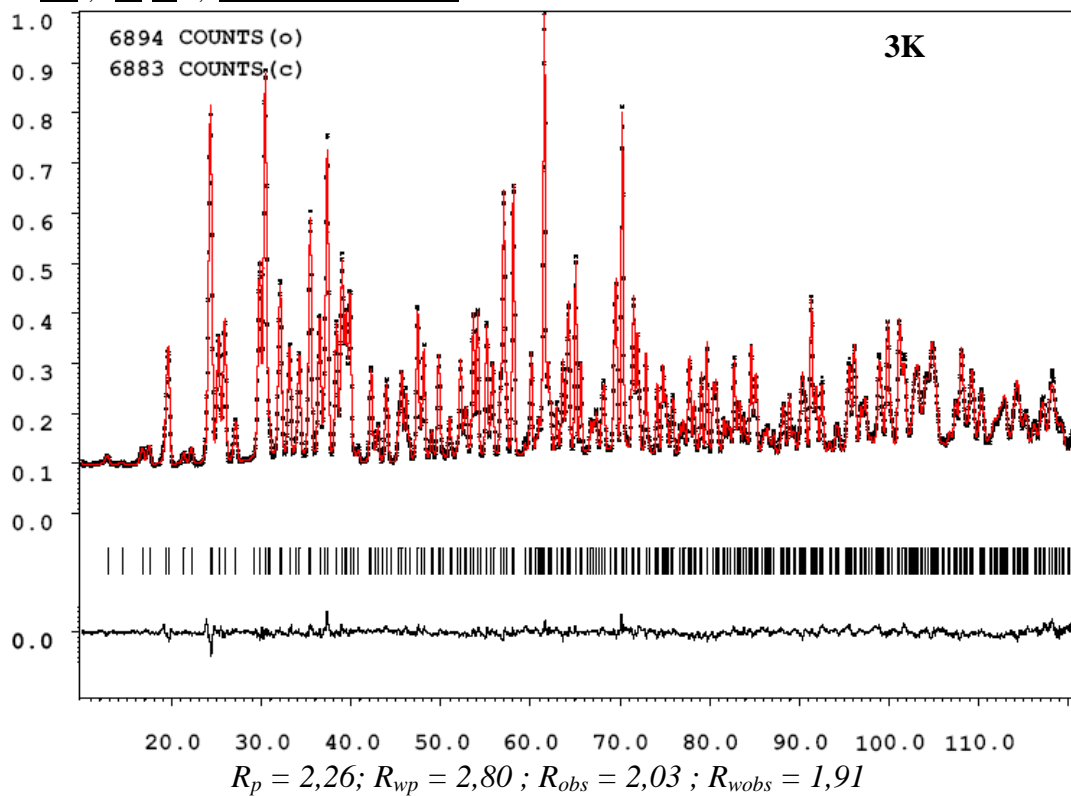
Trois types de mesures RMN ont été réalisés : ^{29}Si , ^{27}Al , ^{17}O

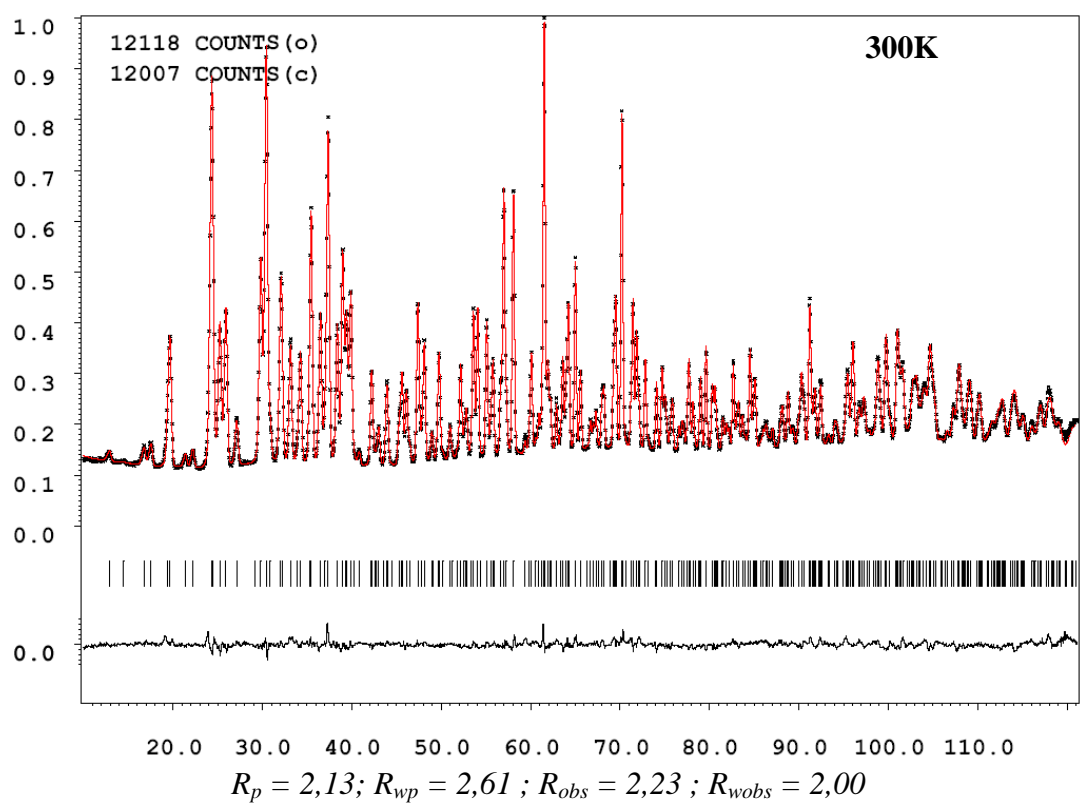
- Les mesures en ^{29}Si sont effectuées à 9,4 T (fréquence de Larmor de 79,49 MHz) avec 256 ou 512 scans. Les rotors utilisés ont un diamètre de 7 mm et une vitesse de rotation de 5 kHz. Les expérimentations sont réalisées avec un pulse de 5 μs (soit un angle de 90°) et un temps de relaxation de 300 s. Les déplacements chimiques sont référencés par rapport à une solution de TMS.

-Les analyses en ^{27}Al ont été réalisées à 18.8 T (fréquence de Larmor de 208.57 MHz). Les paramètres d'acquisition sont les suivants : 1024 scans, un temps de relaxation de 1 s et un pulse de 1 μs correspondant à un angle de 30° . Les déplacements chimiques ont été référencés par rapport à une solution de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

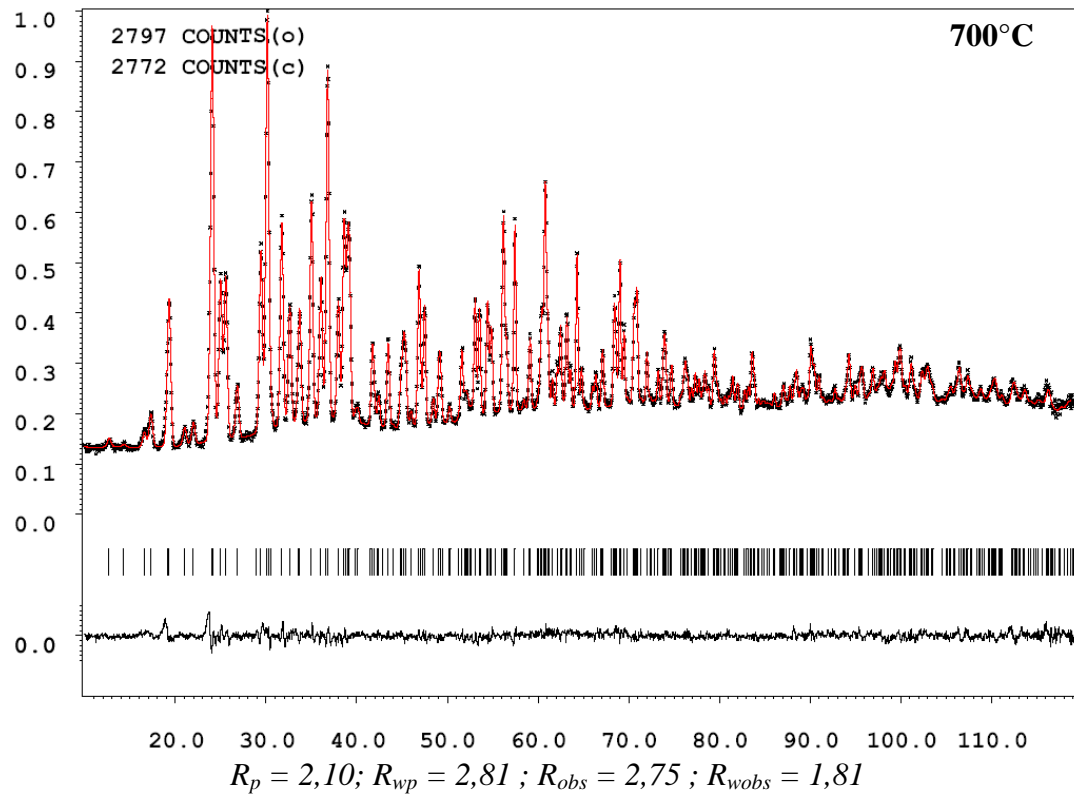
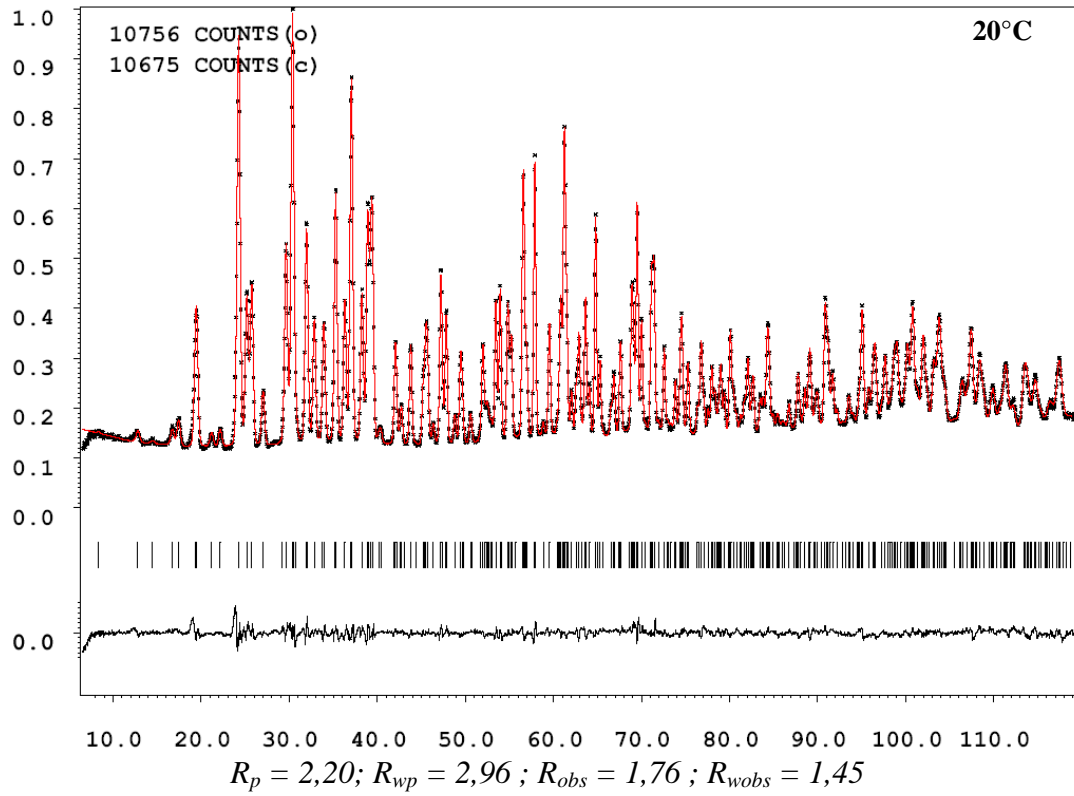
Annexe 8 : Diagrammes de diffraction des neutrons des poudres d'apatites

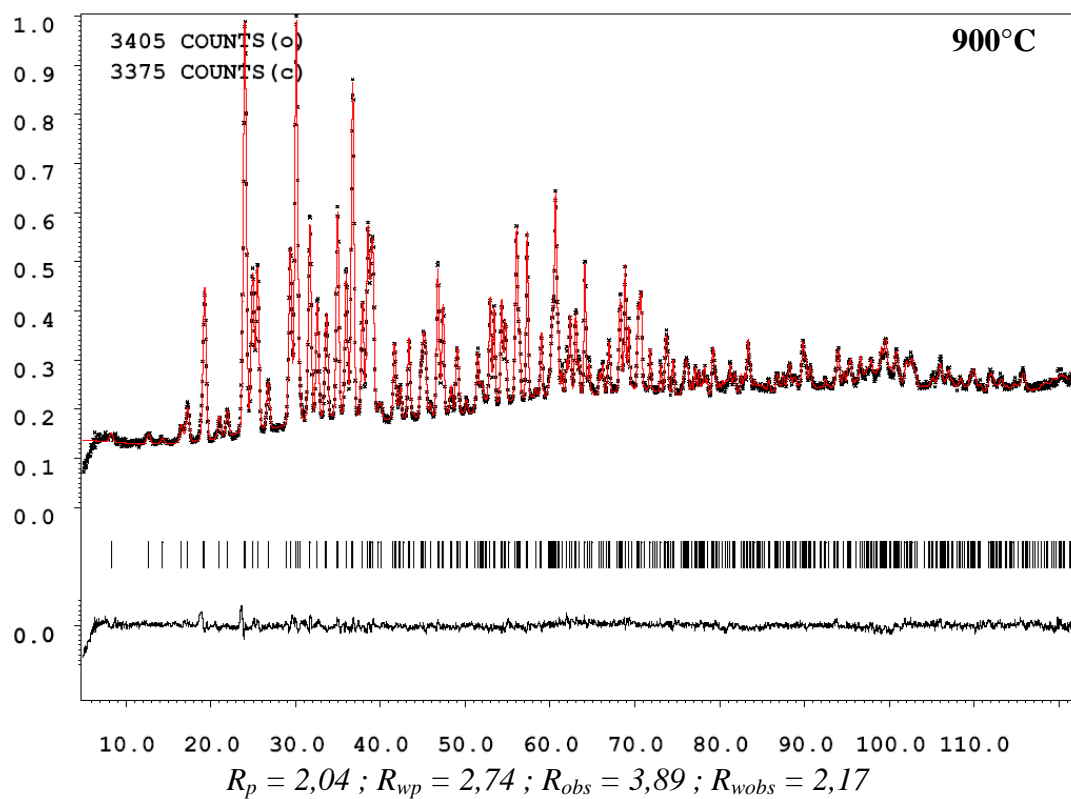
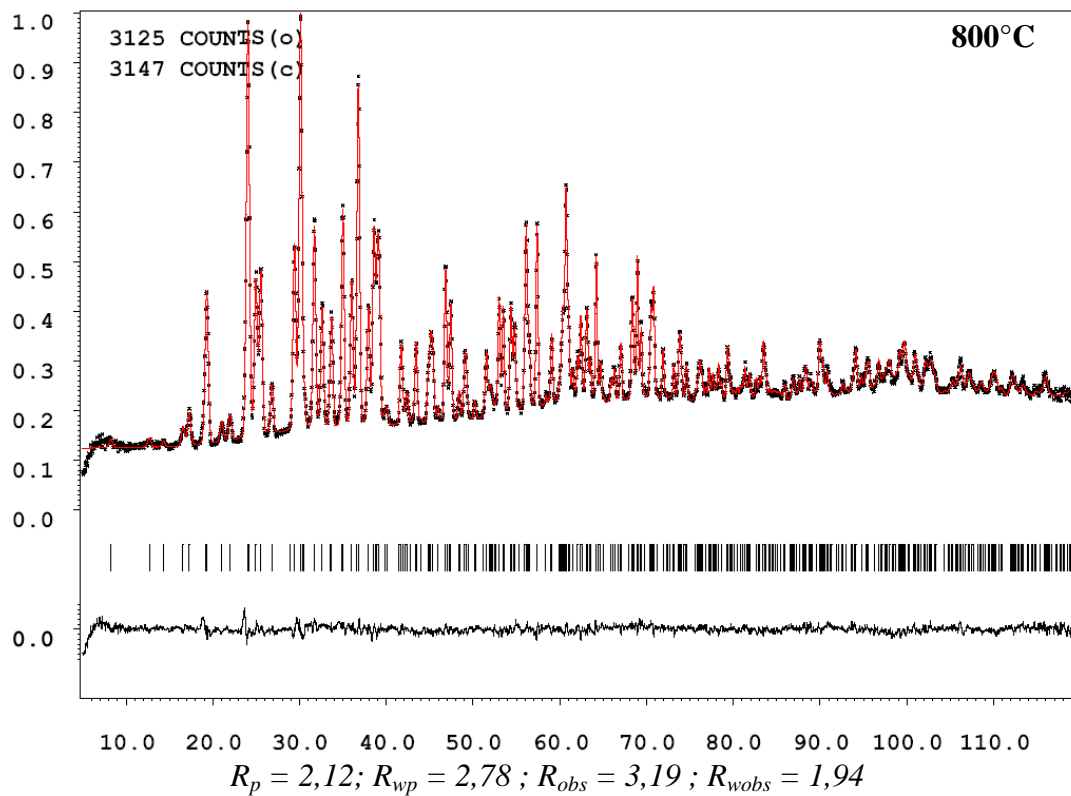
- La_{9,67}Si₆O_{26,5} (3K, 100K, 300K)



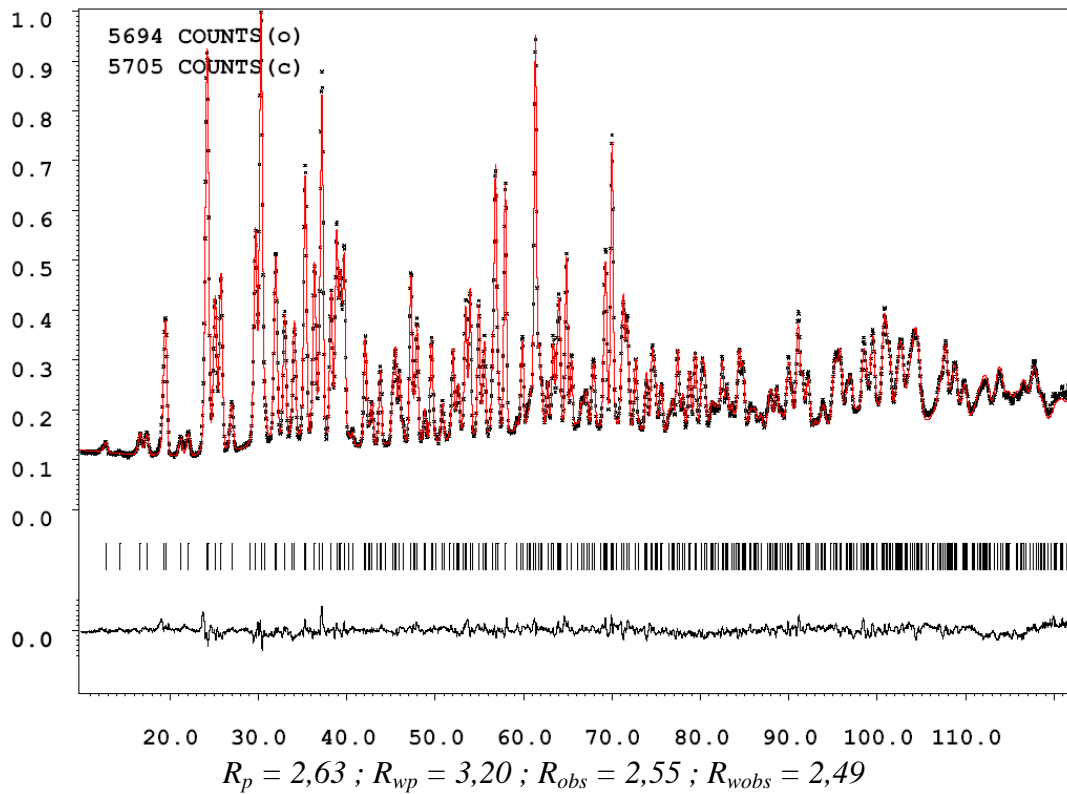


• **La₉Ba₁Si₆O_{26,5} (20°C, 700°C, 800°C, 900°C)**

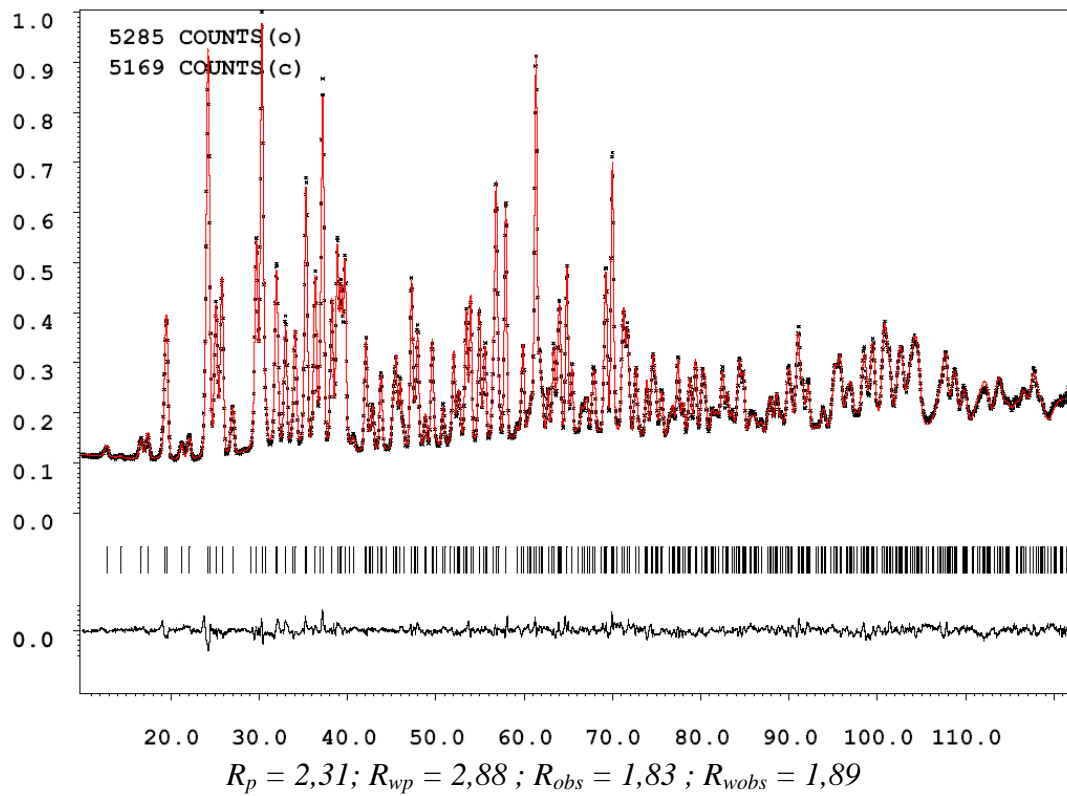




• **La_{9,83}Si_{5,5}Al_{0,5}O_{26,5} (300K)**



• **La_{9,67}Si_{5,5}Ge_{0,5}O_{26,5} (300K)**



Références associées aux Annexes

- [1] Haering, C., et al., “*Degradation of the electrical conductivity in stabilised zirconia system. Part II : Scandia-stabilised zirconia*”,. Solid State Ionics, **176**, 261-268, (2005)
- [2] Badwal S. P. S., “*Stability of solid oxide fuel cell components*” Solid State Ionics, **143**, 39-46, (2001).
- [3] Sarat, S., N. Sammes, and A. Smirnova, “*Bismuth oxide doped scandia-stabilized zirconia electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells*”, Journal of Powder Sources, **160**, 892-896, (2006)
- [4] Politova, T.I. and J.T.S. Irvine, “*Investigation of scandia-yttria-zirconia system as an electrolyte material for intermediate temperature fuel cells-influence of yttria content in system $(Y_2O_3)_x(Sc_2O_3)_{(11-x)}(ZrO_2)_{89}$* ”, Solid State Ionics, **168**,. 153-165, (2004)
- [5] Lei, Z. and Q. Zhu, “*Phase transformation and low temperature sintering of manganese oxide and scandia co-doped zirconia*”,. Materials Letters, 61, 1311-1314 (2007)
- [6] Ishihara T., Matsuda H. and Takita Y., “*Effects of rare-earth cations doped for La site on the oxide ionic conductivity of LaGaO₃-based perovskite type oxide*” Solid State Ionics, **79**, 147-151, (1995).
- [7] Ahmad-Khanlou A., Tiez F. and Stöver D., “*Material properties of $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.9+x}Mg_{0.1}O_{3-\square}$ as function of Ga content*” Solid State Ionics, **135**, 543-547, (2000).
- [8] Wincewicz K.C. and Cooper J.S., “*Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives*”, Journal of Powder Sources, **140**, 280-296, (2005)
- [9] Ivers-Tiffée E., Weber A. and Herbstritt D., “*Materials and technologies for SOFC-components*”, Journal of European Ceramic Society, **21**, 1805-1811, (2001)
- [10] Haile S. M., “*Materials for fuel cells*” Materials Today, **6**, 24-29, (2003).
- [11] Zhang X., Ohara S., Maric R., Mukai K., Fukui T., Yoshida H., Nishimura M., Inagaki T. and Miura K., “*Ni-SDC cermet anode for medium-temperature solid oxide fuel cell with lanthanum gallate*” Journal of Powder Sources, **83**, 170-177, (1999).
- [12] Kuharungrong, S., “*Ionic conductivity of Sm, Gd, Dy and Er-doped ceria*. Journal of Powder Sources, **171**, 506-510, (2007).
- [13] Singhal S. C., “*Solid oxide fuel cells for stationnary, mobile, and military applications*” Solid State Ionics, **152-153**, 405-410, (2002).
- [14] Atkinson A., “*Chemically-induced stresses in gadolinium-doped ceria solid oxide fuel cell electrolytes*” Solid State Ionics, **95**, 249-258, (1997).
- [15] Steele B. C. H., “*Materials for IT-SOFC stacks - 35 years R&D: the inevitability of gradualness?*” Solid State Ionics, **134**, 3-20, (2000).

-
- [16] Steele B. C. H. and Heinzl A., "*Materials for fuel-cell technologies*" Nature, **414**, 345-352, (2001).
- [17] M. Mogensen, N.M. Sammes, G.A. Tompsett, Solid State Ionics, **129**, 63 (2000).
- [18] Kharton V.V., Marques F.M.B. and Atkinson A., "*Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review*", Solid State Ionics, **174**, 135-149, (2004)
- [19] Sammes N. M., Tompsett G. A., Näfe H. and Aldinger F., "*Bismuth Based Oxide Electrolytes - Structure and Ionic Conductivity*" Journal of European Ceramic Society, **19**, 1801-1826, (1999).
- [20] Pirovano, C., et al., "*Impedance study of the microstructure dependence of the electrical properties of BIMEVOXes*", Solid State Ionics, **176**, 2079-2083, (2005)
- [21] Abraham F., Boivin J.C., Mairesse G. and Nowogrocki G., "*The BIMEVOX series : A new family of high performances oxide ion conductors*", Solid State Ionics, **40/41**, 934-937, (1990)
- [22] Lacorre P., Goutenoire F., Bohnke O., Retoux R. and Laligant Y., "*Designing fast oxide-ion conductors based on $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$* " Nature, **404**, 856-858, (2000).
- [23] Kharton, V.V., F.M.B. Marques, and A. Atkinson, "*Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review*", Solid State Ionics, **174**, 135-149, (2004)
- [24] Marozau I. P., Shaula A. L., Kharton V. V., Vyshatko N. P., Viskup A. P., Frade J. R. and Marques F. M. B., "*Transport properties and thermal expansion of $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ -based solid electrolytes*" Materials Research Bulletin, **40**, 361-371, (2005).
- [25] Kobayashi, T., et al., "*Electric property of mixed conductor $\text{BaIn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$* ", Solid State Ionics, **177**, 1743-1746, (2006)
- [26] Schober T., "*Protonic conduction in $\text{BaIn}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$* " Solid State Ionics, **109**, 1-11, (1998).
- [27] Pirzada M., Grimes R. W., Minervini L., Maguire J. F. and Sickafus K. E., "*Oxygen migration in $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ pyrochlores*" Solid State Ionics, **140**, 201-208, (2001).
- [28] Kramer, S.A. and H.L. Tuller, "*A novel titanate-based oxygen ion conductor : $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$* ", Solid State Ionics, **82**, 15-23, (1995)

Résumé :

Cette thèse a pour objet l'élaboration et la caractérisation d'oxyapatites silicatées de lanthane, matériaux potentiellement utilisables comme électrolyte pour piles à combustible à oxyde solide. Des poudres et céramiques denses d'apatites de stœchiométries en oxygène et de compositions (substitutions) différentes ont été élaborées par réaction à l'état solide à haute température. Il ressort que quelle que soit la composition, le paramètre principal qui gouverne les propriétés de conduction est la stœchiométrie en oxygène. La conductivité atteint $1,7 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à 700°C pour la composition $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,5}\text{Mg}_{0,5}\text{O}_{26,5}$.

La combinaison d'analyses spectroscopiques (Diffusion Raman, Résonance Magnétique Nucléaire) et de diffraction des neutrons a permis de définir un mécanisme de conduction des ions oxyde dans la structure. L'existence d'un site interstitiel localisé dans les canaux de la structure apatite en $(-0,01, 0,04, 0,06)$ est confirmée. Un chemin de diffusion des ions oxyde de type « lacune - interstitiel » est proposé le long de l'axe c . Ce mécanisme semble facilité par le déplacement des tétraèdres situés à la périphérie du canal.

Mots clés : Pile à combustible, électrolytes solides, apatite, silicates de lanthane, conduction ionique, diffraction des neutrons, chemin de diffusion

Abstract :

This work is devoted to the elaboration and the characterisation of apatite type lanthanum silicates as new electrolyte for SOFC fuel cells. Apatite powders and dense ceramics with different oxygen stoichiometries and compositions (substitutions) were prepared by high temperature solid state reaction. Whatever the composition, we can conclude that the key parameter which governs the conduction properties is the oxygen stoichiometry. The conductivity reaches $1.7 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ at 700°C for the $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,5}\text{Mg}_{0,5}\text{O}_{26,5}$ composition.

By combining Raman spectroscopy, NMR and neutron diffraction, an oxide ion conduction mechanism was deduced. The existence of an interstitial site located at $(-0.01, 0.04, 0.06)$ was confirmed. This allows to propose a realistic oxygen diffusion pathway through this interstitial site along the c axis. Moreover, this mechanism seems to be facilitated by the displacement of tetrahedra located at the periphery of the oxide channels.

Keywords: Fuel cell, solid electrolyte, apatite, lanthanum silicates, ionic conductivity, neutron diffraction, diffusion pathway.