

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED SEDDIK BEN YAHIA - JIJEL

N° d'ordre :.....
Série :.....



FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

THÈSE

PRESENTEE POUR OBTENIR LE GRADE DE

Docteur en Sciences

Spécialité : Génie des Procédés

Option : Génie des Matériaux

Par :

Assia SAOUDEL

THEME

***Etude de l'effet du dopage sur quelques propriétés d'un
électrolyte solide de structure apatite***

Soutenue publiquement le: 03/10 / 2021.

Devant le Jury:

Président : N. BOUNAR

Pr. Univ. M^{ed} Seddik Ben yahia -Jijel

Rapporteur : A. AMIRA

Pr. Univ. M^{ed} Seddik Ben yahia- Jijel

Examineurs : M. HAMIDOUCHE

Pr. Univ. Ferhat Abbas- Sétif 1

Z. OULI

Pr. Univ. Des Frères Mentourie-

Constantine 1

.....
Thèse réalisée au sein du Laboratoire des Interactions Matériaux Environnement (LIME)
BP 98 Ouled Aissa, 18000 Jijel, Univ. Jijel, Algérie

Remerciements

Tous mes remerciements vont tout premièrement à Dieu, le tout puissant, pour la volonté la santé et la patience qu'il m'a donnés pour terminer cette thèse.

Ces travaux de thèse ont été réalisés au laboratoire d'étude sur les interactions matériaux-environnement (LIME), université mohamed seddik ben yahia de Jijel, et au Laboratoire Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS) de l'Université Lille1.

Je tiens à remercier mon encadreur Mr. Abderrezak. AMIRA, Professeur à l'université de Jijel, pour avoir accepté de m'encadrer, pour sa disponibilité, ses conseils et discussions. Je le remercie aussi pour sa gentillesse et sa grande patience qui ont permis la réalisation de ce travail

Mes remerciements vont ensuite aux Jury de ma thèse, Mr. Nedjmeddine. BOUNAR, Professeur de l'université mohamed seddik ben yahia de Jijel, de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

Je tiens à remercier également messieurs:

Mohamed. HAMIDOUCHE professeur de l'université de Sétif 1 et Zeineddine. OUILI professeur de l'université de Constantine 1 pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être les examinateurs de cette thèse.

J'adresse mes sincères remerciements au Professeur Rose-Noëlle Vannier pour m'avoir accueilli dans son laboratoire Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS) de l'Université Lille1.

Je remercie vivement Mr. Kamel RIDA, professeur à l'université mohamed seddik ben yahia de Jijel pour ses conseils et son aide durant les années de doctorat.

Je remercie également Mme. Farida BOUREMMAD, professeure à l'université mohamed seddik ben yahia de Jijel et la directrice de laboratoire de recherche d'étude sur les interactions matériaux-environnement (LIME), pour ses efforts pour le bon fonctionnement du laboratoire.

Un grand merci à l'ensemble des chercheurs doctorants de laboratoire de recherche LIME.

Je tiens à remercier aussi tous mes collègues, avec qui j'ai vécu de bons moments et qui par leurs conseils, soutien et encouragements m'ont permis de bien concrétiser ce travail. Plus particulièrement, S. AOUKA, S. BELKHIR, S. AMIRA,...

J'adresse mes plus sincères remerciements à ma famille et en particulier ma mère, et mon père qui m'ont toujours soutenu et encouragé au cours de la réalisation de cette thèse de doctorat.

Merci à tous !

Sommaire

Sommaire	I
Liste des figures	V
Liste des tableaux.....	IX
Introduction générale	1

Chapitre I : Généralités sur les piles à combustibles

I.1. Introduction.....	5
I.2. Généralités sur Les à combustible (PAC)	5
I.3. Les piles à combustible à oxyde solide (SOFC).....	6
I.3.1. Principe de fonctionnement.....	7
I.3.2. Propriétés requises et matériaux classiquement utilisés pour un fonctionnement entre 800 et 1000°C.....	8
I.3.2.1. Les électrodes.....	8
➤ L'anode (électrode à combustible).....	8
➤ La cathode.....	8
I.3.2.2. L'électrolyte.....	9
I.3.2.3. Electrolytes envisagés dans le cadre de la diminution de la température de fonctionnement.....	9
1- Les structures dérivées de la fluorine.....	10
➤ Les oxydes dérivés de la zircone.....	10
➤ Les oxydes dérivés de la Céline.....	11
➤ Les oxydes de bismuth.....	11
2- Les structures dérivées de la pérovskite.....	12
3- Les apatites.....	13
I.4. Les grandes technologies de la SOFC.....	13
I.4.1. La structure tubulaire.....	13
I.4.2. La structure planaire.....	14
I.4.3. La structure monolithique.....	14
I.4.4. La structure plane radiale.....	15
I.5. Domaines d'applications des piles à combustible.....	16
I.6. Conclusion.....	16
Références.....	17

Chapitre II : Les électrolytes à oxyapatites silicatées au lanthane

II.1. Les apatites.....	20
-------------------------	----

II.2. Les silicates de lanthane à structure apatite	20
II.3. Généralités sur les apatites stoechiométriques et leur structure	20
II.4. Propriétés de conduction	23
II.4.1. Influence de la nature du cation lanthanide	23
II.4.2. Influence des substitutions cationiques	24
II.4.2.1. Substitutions sur le site du lanthane.....	24
➤ Substitution par un cation divalent (alcalino-terreux).....	24
➤ Substitution par un cation monovalent.....	24
II.4.2.2. Substitutions sur le site du silicium.....	24
➤ Cation de valence inférieure à celle du silicium.....	24
➤ Cation de valence supérieure à celle du silicium.....	25
II.4.3. Influence de la stœchiométrie sur les propriétés de conduction	26
II.4.3.1 Sous stœchiométrie cationique.....	26
II.4.3.2 Sur-stœchiométrie en oxygène.....	26
II.4.3.3. Sous stœchiométrie en oxygène.....	27
II.4.4. Influence de la pression partielle en oxygène.....	27
II.4.5. Influence de la pureté	27
II.4.6. Influence de la microstructure	30
II.5. Mécanismes de conduction	33
II.5.1. Anisotropie des propriétés de conduction	34
II.5.2. Mécanisme interstitiel	34
II.5.3. Mécanisme lacunaire	35
II.6. Conclusion	36
Références.....	37

Chapitre III : Techniques Expérimentales de Synthèse et de Caractérisation

I.1. Introduction.....	43
III.2. La synthèse de la phase $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	44
III.2.1. Réaction solide-solide	44
III.2.2. Synthèse par réaction à l'état solide	44
III.2.3. procédure d'élaboration de nos échantillons.....	45
III.3. Techniques de caractérisation	48
III.3.1. Diffraction des rayons X.....	48

III.3.1.1. Indexation des raies de diffraction.....	50
III.3.1.2. Affinement des paramètres de maille.....	50
III.3.2. Microscopie Electronique à balayage (M.E.B).....	50
III.3.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	51
III.3.3.1. Principe	52
III.3.3.2. Interprétation des diagrammes d'impédance	52
III.3.3.3. Modélisation par circuit équivalent.....	54
III.3.3.4. Evaluation de la conductivité et de l'énergie d'activation.....	55
III.4. Description du blocage dans les conducteurs ioniques : Modèles de blocage	56
III.4.1. Modèle série	56
III.4.2. Modèle de brick layer	57
III.4.3. Modèle parallèle	58
III.5. Montage et procédure expérimentale	61
Références bibliographiques	63

Chapitre IV : Résultats et Discussions

Introduction.....	65
IV.I. Etude de la série non dopée.....	66
I.1. Etude structurale.....	66
I.1.1 Caractérisation par diffraction des rayons X.....	66
A- Calcination	66
B- Frittage	67
I.1.2 Discussion sur le mécanisme de formation des phases secondaires La_2SiO_5 et $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_{761}$	71
I.1.3 L'affinement des paramètres cristallins.....	73
I.2. Caractérisation par microscope électronique a balayage MEB.....	76
I.3. Conclusion.....	78
I.4. Etude électrochimique	78
I.4.1. Etude de la précision et de la qualité des mesures électriques	78
I.4.2. Température de mesure	78
I.4.2.1. Choix de la température de mesure.....	78
IV.II. Etude de la Série dopés par l'oxyde de cérium : $\text{La}_{9,33-x}\text{Ce}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (x=0, 0.1 et 0.2)	90

II.1. Etude structurale.....	/// 90
II.1.1 Caractérisation par diffraction des rayons X.....	90
II .2. Caractérisation par microscope électronique a balayage MEB.....	94
II.3. Etude électrochimique.....	95
II.3.1. Traitement des diagrammes d'impédance enregistrés.....	95
II.3.2. Conclusion.....	101
Références bibliographiques.....	102
Conclusion générale	105
Annexe	108

Production scientifique

Résumé

Liste des figures

Figure I-1. Caractéristiques des différents types de piles à combustible.....	6
Figure I-2. Schéma de principe du fonctionnement d'une pile SOFC.....	7
Figure I-3. Structure cubique de la zircone stabilisée à l'yttrium (YSZ) ; Y ³⁺ en rouge, Zr ⁴⁺ en vert, O ²⁻ en bleu et les lacunes d'oxygène en pointillés [11].....	10
Figure I-4. Cérite Dopée au Gadolinium [21].....	11
Figure I-5. Structure de δ -Bi ₂ O ₃ : modèle de Sillen [30].....	12
Figure I-6. SOFC à structure tubulaire [34].....	13
Figure I-7. SOFC à structure planaire [34].....	14
Figure I-8. SOFC à structure monolithique [34].....	15
Figure I-9. SOFC à structure plane radiale [34].....	15
Figure II-1. Schémas de la structure de La _{10-x} (SiO ₄) ₆ O _{2±□} pour le groupe d'espace P63/m (a) selon les axes a et b ; (b) selon les axes a et c.....	22
Figure II-2. Diagramme de phase La ₂ O ₃ -SiO ₂ [56].....	28
Figure II-3. Diagramme d'Arrhenius des conductivité des apatites La ₉ Sr ₁ Si ₆ O _{26,5} frittés à 400°C pendant 2, 6 et 10h et à 1500°C pendant 8h [59].....	29
Figure II-4. Images de microscopie électronique à transmission sur des matériaux d'apatites frittés à 1400°C pendant 2h et 10h et à 1500°C pendant 8h [59].....	29
Figure II-5. évolution de la conductivité à 700°C en fonction de la stoechiométrie de La _{9,33+x} (SiO ₄) ₆ O _{2+3x/2} pour différents types de frittage[62].....	30
Figure II-6. Influence de la température de frittage sur la taille des grains du matériau La ₁₀ (SiO ₄) ₆ O ₃ [63].....	30
Figure II-7. Images de microscopie à balayage de l'apatite La _{9,33} (SiO ₄) ₆ O ₂ obtenu par a) spark plasma (SPS), b) frittage conventionnel (CS) et c) frittage à réaction (RS) [64].....	31
Figure II-8. Relation entre valeurs de conductivité ionique et taux de densification de l'apatite La _{9,33} (SiO ₄) ₆ O ₂ en fonction de la température de synthèse[65].....	32
Figure II-9. Influence de la porosité de pastilles de La _{9,33} (SiO ₄) ₆ O ₂ sur les valeurs d'énergie d'activation [66].....	33

Figure II-10. Migration des atomes d'oxygène interstitiels pour la composition $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ [73].....	35
Figure II-11. Des lacunes d'oxygène le long du grand tunnel pour la composition $\text{La}_8\text{Sr}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ [73].....	35
Figure III-1. Principales étapes du mode de synthèse par réaction à l'état solide.....	44
Figure III-2. Etapes de synthèses des phases $\text{La}_{9,33-x}\text{Cex}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ par réaction à l'état solide.....	47
Figure III-3. Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plan (hkl), θ angle de Bragg.....	48
Figure III-4. Diffractomètre Bruker D8 ADVANCE.....	49
Figure III-5. Microscope électronique à balayage Hitachi S3400.....	51
Figure III-6. Présentation de Nyquist d'un conducteur ionique monocristallin [8].....	52
Figure III-7. Spectre d'impédance obtenu pour une céramique.....	53
Figure III-8. Diagramme d'impédance avec son circuit équivalent correspondant à un CPE [12].....	54
Figure III-9. Représentation d'un circuit (R//CPE) en fonction du paramètre p.....	55
Figure III-10. Modèle série : description microscopique et circuit équivalent [16].....	57
Figure III-11. Modèle brick layer : a) description microscopique et b) circuit équivalent [11].57	
Figure III-12. Description microscopique et circuit équivalent du modèle parallèle [11].....	58
Figure III-13. Principe du modèle de la conductance bloquée [14].....	60
Figure III-14. Variation du facteur de blocage en fonction de la température pour des échantillons de zircone yttrée et de composite zircone yttrée–alumine [14].....	60
Figure III-15. Représentation schématique du dispositif expérimental pour les mesures électriques par spectroscopie d'impédance complexe.....	62
Figure IV- 1. Diagramme de DR X de la poudre calcinée à : 1000°C/48h ; 1200°C/3h et 1200°C/12h.....	66
Figure IV-2. Diagramme de DR X des échantillons $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ après le premier frittage à :1200°C/24h ; 1400°C/3h et 1400°C/12h.....	68
Figure IV-3. Diagramme de DR X des échantillons $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{26}$ après le 2eme frittage à :1550°C/1h ; 1550°C/4h et 1550°C/8h.....	69
Figure IV- 4. Fichier de référence ICDD pour Lanthanum silicate (ref. 01-074-9552).....	70
Figure IV-5. Mécanisme réactionnel proposé dans le cas d'un excès local de l'un et l'autre des réactifs.....	72

Figure IV.6. Affinement Rietveld du diagramme de diffraction X de la poudre de La _{9,33} Si ₆ O ₂₆ synthétisée par voie solide. La différence entre les diagrammes expérimental et calculé est représentée par la ligne en bas de chaque diagramme.....	74
Figure IV- 7. Variation des paramètres de maille (a,b,c) et du volume (V) en fonction de la durée de frittage (1h, 4h et 8h).....	75
Figure IV-8. Photographie MEB de l'échantillon La _{9,33} (SiO ₄) ₆ O ₂ synthétisé à 1550°C pendant 1h(a), 4h(b) et 8h(c).....	77
Figure IV-9. Diagramme de Nyquist à 304°C et circuit électrique équivalent correspondant à la réponse électrochimique d'un échantillon d'apatite La _{9,33} Si ₆ O ₂₆ fritté à 1550°C/1h.....	79
Figure IV-10. Diagramme de Nyquist à 408°C, 508°C et circuit électrique équivalent correspondant à la réponse électrochimique d'un échantillon d'apatite La _{9,33} Si ₆ O ₂₆ fritté à 1550°C/1h.....	80
Figure IV-11. 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 _{9,33} Si ₆ O ₂₆ , frittée à 1550°C/1h.....	81
Figure IV-12. Diagramme de Nyquist à 752°C et le circuit électrique équivalent correspondant à la réponse électrochimique d'un échantillon d'apatite La _{9,33} Si ₆ O ₂₆ fritté à 1550°C/1h.....	82
Figure IV-13. Les diagrammes d'impédance enregistrés à différentes températures pour l'échantillon fritté à 1550°C/4h.	83
Figure IV-14. Circuit équivalent au diagramme de Nyquist de la Figure IV.9.Selon un modèle série.....	84
Figure IV-15. 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 _{9,33} Si ₆ O ₂₆ , frittée à 1550°C/4h.....	85
Figure IV-16. Diagramme de Nyquist à 700°C et le circuit électrique équivalent correspondant à la réponse électrochimique d'un échantillon d'apatite La _{9,33} Si ₆ O ₂₆ fritté à 1550°C/4h.....	86
Figure IV-17. Les diagrammes d'impédance enregistré à des températures différentes pour un frittage 1550°C/8h.....	87
Figure IV-18. Diagrammes d'Arrhenius des conductivités totale en fonction de la température, de l'échantillon fritté à 1550°C/8h.....	88

Figure IV-19. Diagrammes de diffraction des rayons X de la série $\text{La}_{9.33-x}\text{Ce}_x\text{Si}_6\text{O}_{26}$. $x=0$, 0.1, et 0.2 après le 2eme frittage.....	90
Figure IV-20. Superposition des diagrammes de RX observés et calculés de la série $\text{La}_{9.33-x}\text{Ce}_x\text{Si}_6\text{O}_{26}$. La différence entre les diagrammes est représentée par la ligne en bas de chaque figure.....	92
Figure IV-21. Variation du volume (V) et des paramètres (a,b,c) de la maille en fonction de x de la série $\text{La}_{9.33-x}\text{Ce}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ($x=0, 0.1$ et 0.2).....	93
Figure IV-22. Photographie MEB de la série $\text{La}_{9.33-x}\text{Ce}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$. $x=0$ (a), 0.1 (b), et 0.2 (c).....	94
Figure IV-23. Les diagrammes d'impédance enregistrée à des températures différentes pour $X=0$	96
Figure IV-24. Les diagrammes d'impédance enregistrée à des températures différentes pour $X=0,1$	97
Figure IV-25. Les diagrammes d'impédance enregistrée à des températures différentes pour $X=0,2$	98
Figure IV-26. Diagramme d'Arrhenius de la conductivité totale des échantillons $\text{La}_{9.33-x}\text{Ce}_x\text{Si}_6\text{O}_{26}$	100

Liste des tableaux

Tableau II-1. Quelques valeurs de conductivité et d'énergie d'activation obtenues sur des échantillons polycristallins d'apatite.....	23
Tableau II-2. Paramètres affinés des mesures d'impédance (500°C) de pastilles de $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ présentant différentes valeurs de porosité [66].....	32
Tableau II-3. Quelques valeurs de conductivité et d'énergie d'activation obtenues sur des monocristaux d'apatite.....	34
Tableau III-1. Quelques conditions de synthèse de $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ données par la littérature.....	45
Tableau III-3. Les conditions température-temps de calcination et frittage pour la phase $\text{La}_{9,33-x}\text{Ce}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	46
Tableau IV-1. Fraction volumique des différentes phases de la poudre calcinée à : 1000°C/48h ; 1200°C/3h et 1200°C/12h.....	67
Tableau IV-2. Fraction volumique des différentes phases après le 1er à : 1200°C/24h ; 1400°C/3h et 1400°C/12h.....	69
Tableau IV- 3. Les fichiers PDF des composés présents dans nos échantillons.....	71
Tableau IV. 4. Valeurs des paramètres de maille et facteurs d'agrément.....	75
Tableau IV- 5. Energie d'activation des conductivités des grains, des joints des grains et totale en fonction de la température de l'échantillon fritté à 1550°C/8h.....	88
Tableau IV-6. Paramètres de maille des échantillons $\text{La}_{9.33-x}\text{Ce}_x\text{Si}_6\text{O}_{26}$	93
tableauIV-7. Conductivité et énergie d'activation des échantillons $\text{La}_{9.33-x}\text{Ce}_x\text{Si}_6\text{O}_{26}$	99

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GENERALE

De nos jours, plus de 60 % de la production mondiale d'énergie provient des combustibles fossiles (charbon, pétrole, gaz naturel), environ 20% du nucléaire et le reste des sources d'énergie renouvelables (éolienne, hydroélectrique, géothermique, etc.) [1].

Toutefois, l'utilisation des ressources fossiles dans de telles proportions pose, d'une part, des problèmes d'environnement, notamment par l'émission de CO₂ (gaz à effet de serre) et de gaz polluants (SO₂, NO_x, CO, CH₄, chlorofluorocarbones, particules solides, etc.) et, d'autre part, la question de l'épuisement de ces ressources.

C'est pourquoi, la recherche de nouvelles technologies de production d'énergie dites propres et efficaces, a été encouragée et entreprise dans plusieurs pays, afin de développer des systèmes de conversion ou de production d'énergie électrique moins dépendants des ressources fossiles et plus respectueux de l'environnement.

Parmi ces nouvelles technologies « propres » et « efficaces », les piles à combustible sont les plus prometteuses grâce à leurs avantages environnementaux (faible émission des gaz nocifs) et leur rendement électrique et énergétique élevé [2].

Les piles à combustible (PAC) se positionnent comme une technologie viable et réaliste pour le développement d'une économie de marché de l'hydrogène. Ce sont des systèmes qui permettent de transformer l'énergie chimique en énergie électrique via des réactions d'oxydo-reductions. En fonction du domaine d'application, différents types de piles se développent. Parmi celles ci, deux type de PAC ressortent en particulier et peuvent pourvoir à d'importants besoins électriques : Les piles à combustible à électrolyte polymère (PEMFC pour Proton Exchange Membrane Fuel Cell), qui voient principalement leurs applications dans le domaine du transport, et les piles à combustible à oxyde solide (SOFC pour Solid Oxide Fuel Cell) pour la production d'énergie à forte puissance [3].

Depuis une dizaine d'années, les piles à oxyde solide (Solid Oxide Fuel Cells ou SOFC) dont l'électrolyte est une céramique conduisant les ions oxydant O²⁻, ont connu un regain d'intérêt. Produisant de l'électricité en ne rejetant que de l'eau et de faibles quantités de CO₂, elles répondent parfaitement aux préoccupations actuelles quant à la préservation de l'environnement par l'utilisation de nouvelles sources d'énergie. Leur anode est alimentée en hydrogène (combustible) et leur cathode est alimentée en oxygène (oxydant) : la diffusion des ions O²⁻ à travers l'électrolyte permet ainsi une réaction d'électrolyse inverse de l'eau, le

transfert d'électrons se faisant par un circuit extérieur. Le rendement d'une SOFC est avant tout lié à la bonne diffusion des ions O^{2-} à travers l'électrolyte.

Afin de rendre compétitive et exploitable la filière SOFC, la température de fonctionnement de ces systèmes doit être réduite de manière significative. Actuellement de 800-1000°C, une diminution de cette gamme de température de fonctionnement dans un domaine compris entre 600°C et 800°C, sans altération des performances de la pile SOFC, est un des buts recherchés. Ces températures de fonctionnement réduites imposent d'une part, un choix judicieux des matériaux des différents constituants du cœur de la pile SOFC et d'autre part, une optimisation de leur microstructure. De plus, dans le but d'une future commercialisation, le coût de ces systèmes céramiques doit être également réduit.

A l'heure actuelle, le conducteur ionique le plus utilisé est la zircone dopée à l'oxyde d'yttrium dont les propriétés de conduction sont déjà largement reportées dans la littérature. La conductivité de ce matériau étant suffisante aux alentours de 1000°C pour une application SOFC, une haute température de fonctionnement est donc requise, provoquant ainsi quelques inconvénients : temps de mise en route prolongé, vieillissement prématuré des matériaux constitutifs, etc. [4].

Les recherches s'orientent donc vers la prospection de nouveaux matériaux d'électrolyte, pouvant être aussi performants mais dans des gammes de températures dites intermédiaires (600-800°C). Parmi ces nouveaux matériaux émergents, qui peuvent répondre à de telles attentes, les oxyapatites sont des céramiques qui font l'objet de nombreuses recherches. En effet, leur structure inclut de larges tunnels favorables à la diffusion des ions oxyde induisant une conductivité ionique élevée mais anisotrope. L'optimisation de leur formulation et de leur microstructure devrait permettre une forte amélioration des performances électriques pour les PAC de futures générations. Cependant, les procédés d'élaboration de ces oxyapatites ne sont pas toujours bien maîtrisés. Il est notamment très difficile d'obtenir la phase apatite pure, ce qui n'est pas sans conséquences sur les propriétés de ces matériaux, en particulier sur ces performances électriques. Ainsi, il est primordial de pouvoir préparer des matériaux d'oxyapatites les plus purs possibles afin de réaliser une étude précise de ces derniers [3]. Ce mémoire s'organise autour de quatre chapitres.

Le premier chapitre bibliographique est dédié à une présentation générale des piles à combustible, avec une attention plus particulière pour les SOFC. Ces rappels bibliographiques

permettent de poser les problématiques liées à une utilisation à haute température de ces piles à oxyde solide et ainsi de justifier l'utilisation de nouveaux matériaux d'électrolyte.

Le second chapitre est consacré pour une étude détaillée sur la phase apatite de formule générale $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, sa complexité de la structure, présentation de différentes substitutions possibles et leur influence sur les propriétés de conduction ainsi que sur les mécanismes de diffusion des ions oxyde.

Le troisième chapitre décrit succinctement les différentes techniques utilisées dans le cadre de ce travail, que ce soit pour la synthèse de poudres céramiques (réaction à l'état solide) ou la caractérisation de leurs propriétés physiques et chimiques.

Le quatrième chapitre résume les résultats des analyses par les rayons X, le microscope électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) pour les deux séries, incluant les discussions correspondantes.

Enfin, une conclusion générale permettra de clore ce manuscrit en résumant les travaux de la thèse et en donnant quelques perspectives.

Références bibliographiques

- [1] I.E.A, Monthly Electricity Statistics, May 2009 - INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2009.
- [2] Van Herl, J., Cavieres, R.V., et al. : Microstructure-conductivity correlation for hot-pressed 8YSZ powders. ”Journal of the European Ceramic Society., 21 :1851-1854 (2001).
- [3] Elliott, J.C. : Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates. Amsterdam, Elsevier (1994).
- [4] Naddari, T. : Synthèse, structure et propriétés des apatites lacunaires : une option pour le piégeage du plomb.” Sfax, L’université de Sud, Faculté des Science de Sfax.

CHAPITRE I
GÉNÉRALITÉS SUR LES PILES À
COMBUSTIBLES

I.1. Introduction

La pile à combustible (PAC) est un dispositif électrochimique qui permet la transformation en énergie électrique de l'énergie chimique contenue dans une réaction entre un combustible (hydrogène, hydrocarbures ou méthanol) et un comburant (oxygène). Cette transformation se déroule de façon efficace, tout en respectant l'environnement. Au cours de ce chapitre, après un bref rappel sur l'histoire des piles à combustible, une description du principe de fonctionnement sera présentée avec une attention particulière portée aux piles à oxydes solides (solid oxid fuel cell :SOFC). Une étude sera ensuite menée sur les matériaux utilisés actuellement en tant qu'électrolytes solides dans les SOFC ainsi que sur les principaux candidats potentiels à leur remplacement.

I.2. Généralités sur Les à combustible (PAC)

Le principe de la pile à combustible est ancien puisque c'est en 1839 que Sir William Grove construit 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[1].

La classification des piles à combustible se fait généralement selon la nature de l'électrolyte car celui-ci détermine, d'une part, la température à laquelle la pile fonctionne et, d'autre part, le type d'ion assurant la conduction ionique.

Il existe six types de piles à combustible qui se différencient entre elles par leur température de fonctionnement et par l'électrolyte donnant son nom à la pile.

- ❖ les piles à électrolyte alcalin AFC (Alkaline Fuel Cells)
- ❖ les piles à électrolyte polymère PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cells)
- ❖ les piles à acide phosphorique PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cells)
- ❖ les piles à carbonate fondu MCFC (Molten Carbonate Fuel Cells)
- ❖ les piles à oxyde solide SOFC (Solid Oxide Fuel Cells)
- ❖ Les piles au méthanol/ éthanol (DMFC : Direct Méthanol Fuel Cells ; DEFC :Direct éthanol Fuel Cells).

Dans la figure I.1, sont présentées les principales caractéristiques de ces différentes familles de piles ainsi que leurs domaines d'application.

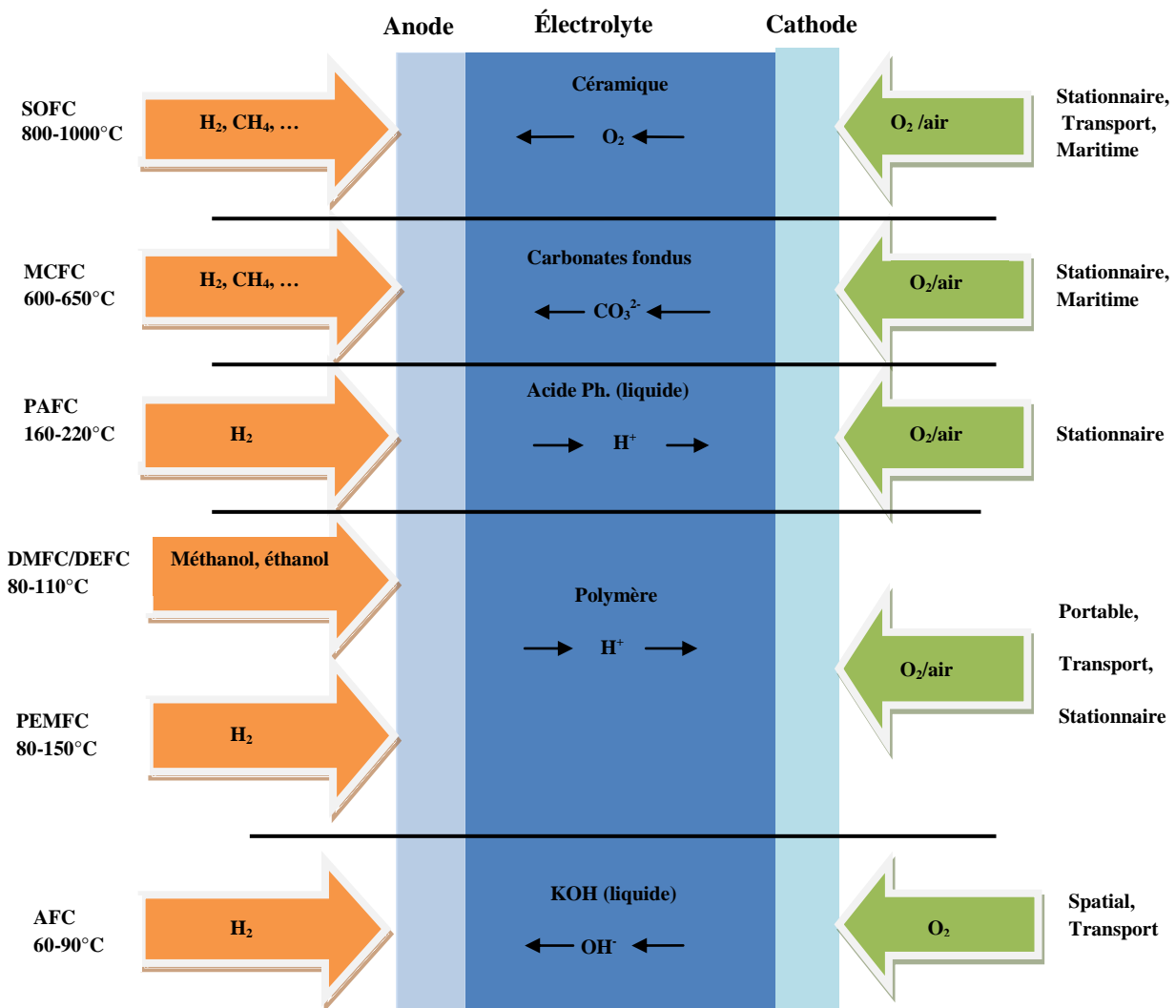


Figure I-1. Caractéristiques des différents types de piles à combustible.

Toutes ces piles reposent sur le même principe de conversion d'énergie chimique en énergie électrique. Seuls les porteurs de charges, les matériaux et les puissances des piles sont différents. Dans ce travail, on s'est intéressé aux piles SOFC.

I.3. Les piles à combustible à oxyde solide (SOFC)

Une pile à combustible est donc un système qui permet de transformer directement l'énergie chimique en énergie électrique et en chaleur. Elle est constituée de deux électrodes séparées par un électrolyte formant un empilement. L'association en série de plusieurs éléments de pile formant un empilement permet d'augmenter la tension et l'intensité du courant délivré. Sa température de fonctionnement élevée (800°C-1000°C) permet également une utilisation en cogénération (production d'électricité et de chaleur). De plus, une PAC-SOFC peut être directement alimentée en hydrocarbure, qui par une réaction de reformage, produit de

l'hydrogène utilisé directement dans la pile, ce qui évite le problème de son stockage. La gamme de puissance électrique des PAC-SOFC s'échelonne du KW au MW [2].

I.3.1. Principe de fonctionnement

La pile à combustible à électrolyte oxyde solide (SOFC) peut être définie comme un système électrochimique multicouche de céramiques utilisant un combustible et un comburant gazeux. Le principe de fonctionnement simplifié d'une cellule est présenté à la Figure I.2.

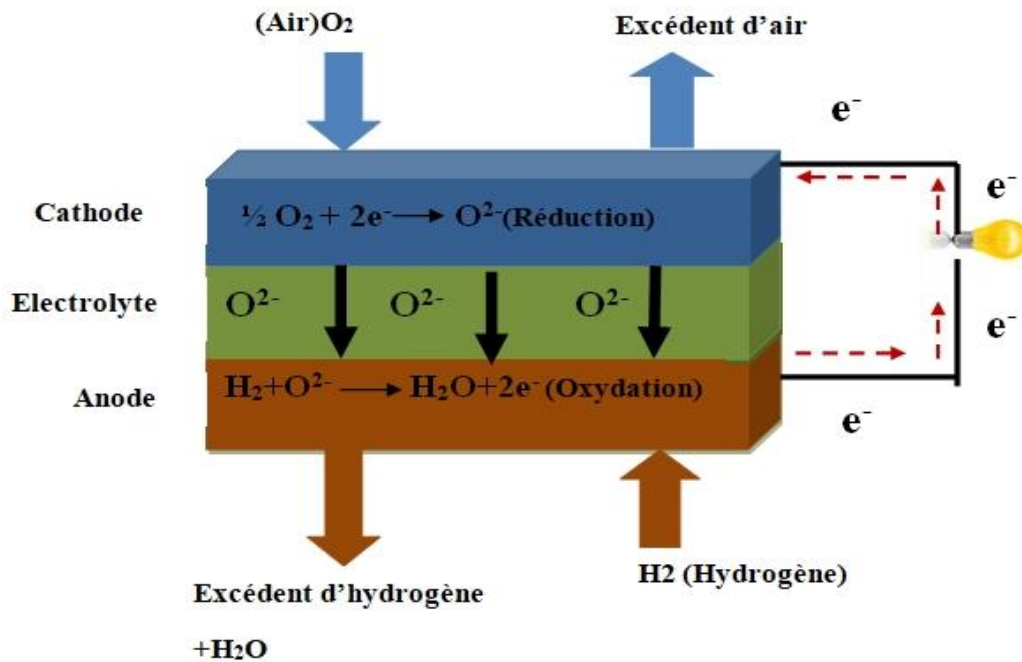
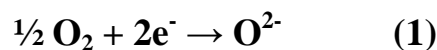


Figure I-2. Schéma de principe du fonctionnement d'une pile SOFC.

Ces systèmes sont constitués d'une électrode à oxygène (cathode), d'une électrode à combustible (anode) et d'un électrolyte solide. L'oxygène de l'air est dissocié à la cathode pour former des anions O^{2-} selon la réaction (1) :



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



Réaction bilan :



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

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

I.3.2. Propriétés requises et matériaux classiquement utilisés pour un fonctionnement entre 800 et 1000°C

I.3.2.1. Les électrodes

➤ L'anode (électrode à combustible)

L'anode doit être stable en milieu réducteur, posséder une conductivité électronique suffisante et présenter une porosité permettant le transport du combustible vers l'interface électrolyte/anode, siège de la réaction d'oxydation de l'hydrogène :



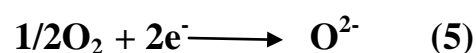
L'anode doit donc répondre à certains critères :

- Une conductivité électronique élevée ($> 100 \text{ S.cm}^{-1}$),
- stabilité sous des pressions partielles d'oxygène de l'ordre de 10^{-20} atm,
- une grande inertie chimique par rapport aux autres composants de la pile,
- un coefficient d'expansion thermique proche de celui des autres matériaux,
- une activité catalytique vis-à-vis de la réaction (4).

Le matériau d'anode le plus couramment utilisé est un cermet Ni/YSZ (avec un électrolyte YSZ) [3,4]. Sa composition proche de celle de l'électrolyte (YSZ) permet d'ajuster leurs coefficients de dilatation thermique mais également de délocaliser la réaction d'oxydation de l'hydrogène dans le volume du matériau d'anode.

➤ La cathode

La réduction de l'oxygène a lieu à la cathode sous atmosphère oxydante :



La cathode d'une pile SOFC doit satisfaire de ceci :

- Une conductivité électronique élevée ($> 100 \text{ S.cm}^{-1}$),

- stabilité chimique en milieu oxydant (sous air),
- coefficient d'expansion thermique en accord avec celui des autres composants de la pile,
- compatibilité chimique (minimum de réactivité) avec les matériaux en contact,
- bonne activité catalytique vis-à-vis de la réduction de l'oxygène (réaction (5)),
- porosité suffisante pour permettre le transport de l'oxygène gazeux jusqu'à l'interface cathode/électrolyte.

Les recherches actuelles s'orientent vers l'utilisation d'oxydes de structure pérovskite qui posséderait la double propriété de conducteur électronique et ionique. De plus, ce sont des catalyseurs de la réduction de l'oxygène qui permettent de diminuer la résistance totale. Ces conducteurs mixtes sont des pérovskites de type LaCoO_3 , BaCoO_3 ou LaFeO_3 [5].

I.3.2.2. L'électrolyte

Le matériau d'électrolyte doit être dense afin de séparer les gaz des compartiments anodique (combustible) et cathodique (oxygène). Sa fonction principale est de conduire les ions O^{2-} de la cathode jusqu'à l'anode tout en bloquant le passage des électrons afin d'empêcher tout court-circuit entre les électrodes. Le matériau d'électrolyte doit satisfaire de ceci :

- Conductivité purement ionique par O^{2-} élevée à 1000 °C ($> 0,1 \text{ S.cm}^{-1}$),
- stabilité dans une large gamme de pressions partielles d'oxygène ($10^{-20} < p\text{O}_2 < 0,2 \text{ atm}$),
- stabilité chimique vis-à-vis des autres constituants de la pile,
- propriétés thermomécaniques suffisantes pour résister aux gradients thermiques,
- compatibilité en terme de coefficient de dilatation avec les autres composants de la pile.

I.3.2.3. Electrolytes envisagés dans le cadre de la diminution de la température de fonctionnement

Les matériaux d'électrolytes usuels ont pour la plupart des structures dérivées de la structure fluorine (oxydes partiellement dopés tels que les oxydes de bismuth, de zirconium et de cérium) ou de la pérovskite (gallate de lanthane, brownmillerite). Il existe aussi les silicates de lanthane qui présentent une structure apatite.

1-Les structures dérivées de la fluorine

➤ Les oxydes dérivés de la zirconone

La zirconone stabilisée à l'oxyde d'yttrium (YSZ) reste le matériau le plus largement utilisé comme électrolyte dans les SOFC en raison de sa stabilité chimique et de sa bonne résistance mécanique. Tandis que la ZrO_2 pur n'est pas un conducteur ionique, la substitution de Zr (IV) par Y (III) permet la conduction d'ions oxyde par introduction de lacunes d'oxygène dans la structure.

Selon le taux d'yttrium introduit dans la structure, YSZ peut prendre différentes structures de symétrie monoclinique, quadratique ou cubique. Les deux compositions les plus étudiées sont YSZ-8 ($(ZrO_2)_{0,92}(Y_2O_3)_{0,08}$) de structure cubique (Figure I.3), ayant une conductivité élevée ($\sigma = 0,2 \text{ S/cm}$ à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$) [6], entraînant ainsi une concentration en lacunes plus importante, et YSZ-4 ($(ZrO_2)_{0,96}(Y_2O_3)_{0,04}$) qui présente une structure quadratique et se caractérise par une bonne tenue mécanique [7].

Le seul inconvénient de la zirconone stabilisée est sa faible conductivité ionique à basse température (en dessous de 700°C). La diminution de l'épaisseur de l'électrolyte permet néanmoins de pallier à ce problème [8].

Une autre possibilité est la recherche de dopants alternatifs, comme l'oxyde de scandium qui donne de bons résultats en termes de conductivité ionique ($0,15 \text{ S.cm}^{-1}$ à 800°C pour un taux de substitution de 11%). Malheureusement son coût reste rédhibitoire pour une application à grande échelle [9,10]. Un autre candidat pour doper l'oxyde de zirconium serait l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 [11].

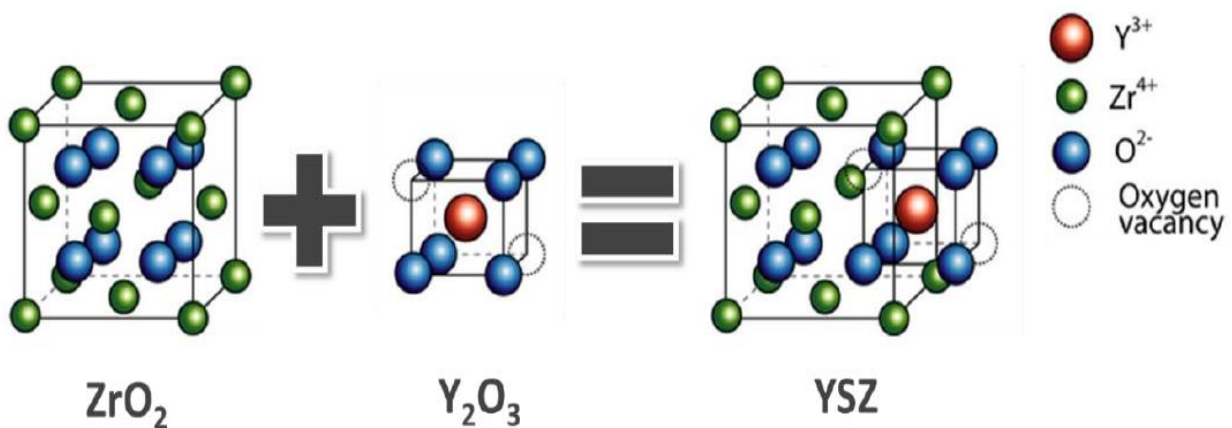


Figure I-3. Structure cubique de la zirconone stabilisée à l'yttrium (YSZ) ; Y^{3+} en rouge, Zr^{4+} en vert, O^{2-} en bleu et les lacunes d'oxygène en pointillés [12].

➤ **Les oxydes dérivés de la Cérine**

Les matériaux solides à base de Cérium ont été considérés parmi les électrolytes solides les plus prometteurs pour la température intermédiaire [13, 14]. Contrairement à la zircone, la cérine n'a pas besoin de dopant pour stabiliser la phase fluorine. Elle cristallise naturellement sous cette structure [15]. Ce matériau est un conducteur mixte, à la fois conducteur ionique et électronique [16, 17].

En général, pour accroître sa conductivité ionique et décroître sa conductivité électronique, la cérine subit un dopage par un cation de valence moindre (R^{3+}) dans le site de Ce^{4+} afin de créer des lacunes de conduction et respecter la condition d'électroneutralité du cristal [18-20].

Les électrolytes de cérine dopés gadolinium (Gd) (Figure I.4) ou samarium (Sm) sont les plus intéressants pour les SOFC fonctionnant à température intermédiaire en raison de leur forte conductivité ionique (une valeur de $0,025 \text{ S.cm}^{-1}$ à 600°C pour $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$ contre une valeur inférieure à $0,005 \text{ S.cm}^{-1}$ pour la zircone) et de leur compatibilité avec les autres matériaux d'électrodes de haute performance tels que les cathodes à base d'oxyde de cobalt. Ils présentent cependant une certaine réductibilité au-dessus de 600°C [15, 21].

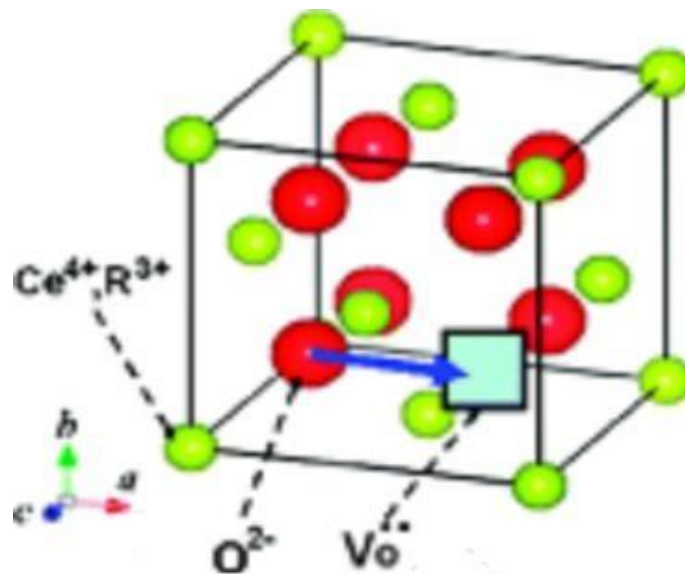


Figure I-4. Cérine Dopée au Gadolinium [22].

➤ **Les oxydes de bismuth**

D'autres matériaux présentant la même structure de la fluorite est l'oxyde de bismuth de forme $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (Figure I.5), dont la conductivité ionique est la plus élevée avec une valeur

supérieure à 1 S.cm^{-1} à 800°C [23-25]. Cependant, la forme $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ n'est stable que sur un domaine très restreint en température, limité par sa fusion vers 830°C et par une transition vers la phase α à 730°C , accompagnée d'une chute de la conductivité et de fortes contraintes mécaniques [23]. Ainsi, une conductivité de l'ordre de $10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ à 600°C a été obtenue pour la phase $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{Er}_2\text{O}_3)_{0.25}$ [26].

De nombreuses études ont donné en particulier naissance à la famille des BiMEVOx ($\text{Bi}_2\text{Me}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_z$) dérivant du composé $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ [27-29]. Ces composés sont actuellement les conducteurs ioniques les plus performants dans la gamme de température comprise entre 400°C et 700°C . Le composé dit BiCuVOx.10 ($\text{Bi}_2\text{Cu}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{5.35}$) est celui qui présente la conductivité la plus forte ($0,15 \text{ S.cm}^{-1}$ à 600°C [30]).

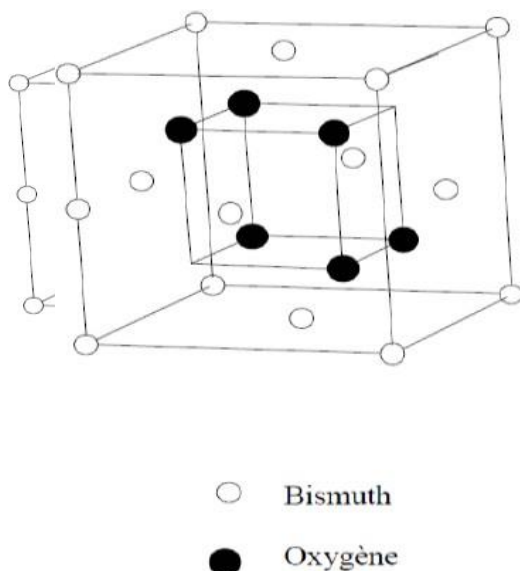


Figure I-5. Structure de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$: modèle de Sillen [31].

2- Les structures dérivées de la pérovskite

Les oxydes de type pérovskites (ABO_3) ont également été étudiés en tant qu'électrolyte solide car ils possèdent également une conductivité ionique adéquate à des températures intermédiaires ($650 - 800 \text{ C}^\circ$). Les oxydes de pérovskites sont très intéressants car, il existe deux cations, conduisant à une gamme beaucoup plus large de matériaux conducteurs d'ions oxygène possibles.

Parmi les pérovskites étudiées à ce jour, seuls les matériaux à base de gallate de lanthane (LaGaO_3) se sont avérés appropriés pour une application ionique [32].

Le composé LaGaO_3 , présente de bon résultat en termes de conductivité lorsqu'on fait une double substitution par du strontium et du manganèse $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM) (conductivité supérieure à $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$ à 800°C , valeur similaire à celle d'YSZ à 1000°C) et une stabilité chimique sur une large gamme de température et de pression partielle d'oxygène [33]. Les valeurs maximales de conductivité ionique ont été reportées pour $0,1 \leq x \leq 0,2$ et $0,15 \leq y \leq 0,2$. Cependant, le coût élevé du gallium, les risques de volatilisation à basse pression partielle d'oxygène et les températures de synthèses élevées, limitent leurs applications [33, 34].

3-Les apatites :

Les matériaux à base d'apatite ont une formule générale $\text{A}_{10-x}(\text{MO}_4)_6\text{O}_{2\pm\delta}$, où A peut-être soit une terre rare, un alcalino-terreux ou un métal de transition et M du silicium ou du germanium. Les meilleurs résultats en termes de conduction ionique ont été obtenus avec le lanthane en site A. Cette série de matériaux, objet de notre étude, sera détaillés dans le chapitre II.

I.4. Les grandes technologies de la SOFC

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

I.4.1. La structure tubulaire

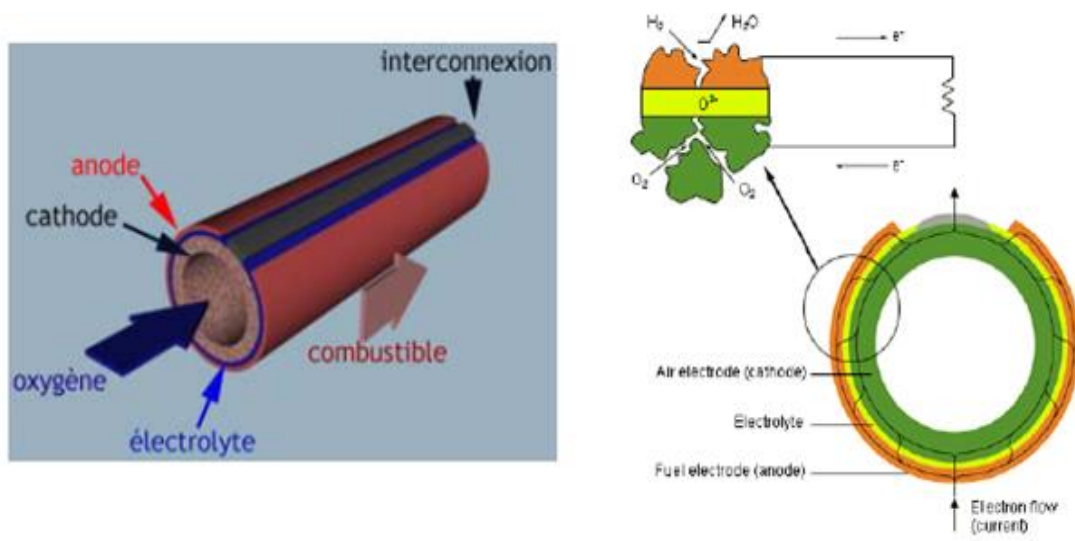


Figure I-6. SOFC à structure tubulaire [35].

La structure tubulaire a été la plus développée. Il en existe un modèle opérationnel aux Pays Bas, qui a été élaboré par la société Siemens- Westinghouse. Un tube poreux en zircon

stabilisée au calcium est utilisé comme support. La surface externe est couverte successivement par des couches différentes : d'abord la cathode, puis l'électrolyte et enfin l'anode (figure I.6).

L'avantage de cette technologie est la liberté de dilatation de tube en température et un nombre de joints minimal [35].

I.4.2. La structure planaire

Cette technologie est plus récente que la technologie tubulaire. Elle consiste en un sandwich de plaques céramiques reliées par l'interconnecteur séparant par là même le combustible du comburant (figure I.7). A partir de cette technologie, deux variantes sont proposées : la technologie « cross flow » où le combustible et le comburant circulent perpendiculairement, la technologie « counter flow » avec une circulation à contresens. Ses avantages sont une bonne conduction thermique, une structure plus compacte avec des puissances massique et volumique supérieures à celles de la technologie tubulaire (et donc un démarrage plus rapide). Les inconvénients concernent l'étanchéité des cellules et la mise au point des plaques d'interconnexion [35-37]. Cette technologie a surtout été développée par les sociétés Sulzer-Hexis, CFCL, Delphi...

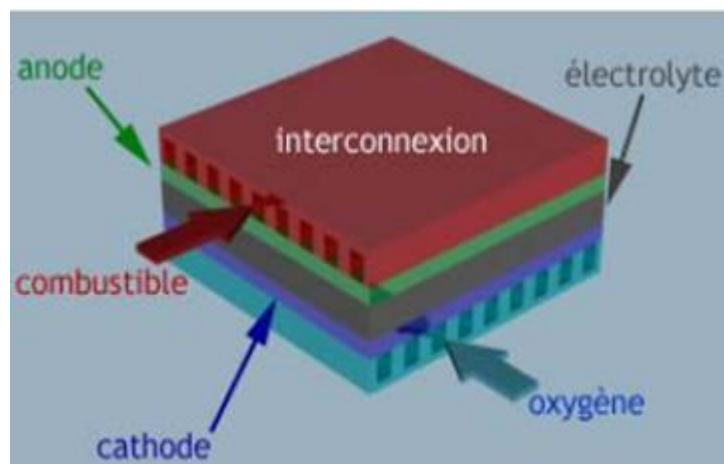


Figure I-7. SOFC à structure planaire [35]

I.4.3. La structure monolithique

Un autre type de PAC/SOFC est l'assemblage monolithique (figure I.8). Il fut présenté dès 1984 par l'Argonne National Laboratory. Cette structure est plus compacte que ses concurrentes, et présente donc une plus grande densité de puissance par unité de volume. Si la faisabilité de telles structures a été démontrée en laboratoire à petite échelle, de nombreux obstacles restent encore à surmonter pour des échelles plus grandes, notamment du point de vue

des procédés de fabrication ou encore de la tenue des matériaux. Plus récemment (1998), Mitsubishi Heavy Industry a repris à son compte cette technologie et l'a aménagée pour construire une pile délivrant 5 kW de puissance, que la firme dit avoir testée avec succès [35].

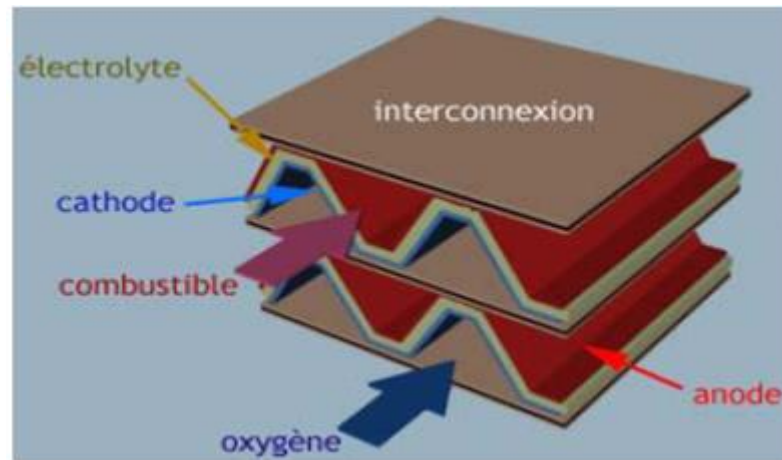


Figure I.8. SOFC à structure monolithique [35]

I.4.4. La structure plane radiale

La technologie Sultzer, de concept HEXIS (Heat Exchanger Integrated Stack) est dite planaire radiale ou planaire circulaire (figure I. 9). De conception planaire (cathode, électrolyte, anode, interconnecteur), le stack est circulaire et évidé en son centre par lequel arrive le combustible (gaz naturel). Le comburant (air) arrive par l'extérieur du tube. Les gaz sont distribués aux électrodes par les canaux de l'interconnecteur. Le combustible non consommé est brûlé en sortie, produisant de la chaleur qui peut être échangée avec une source d'eau [35].

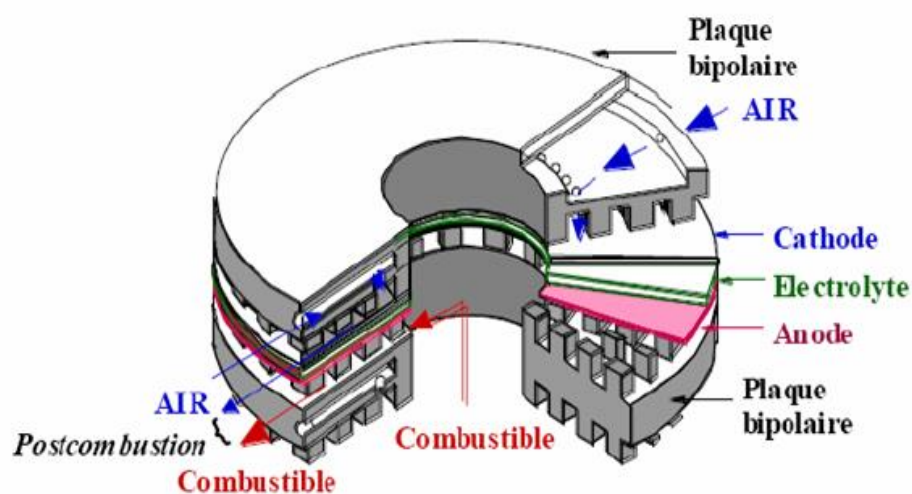


Figure I-9. SOFC à structure plane radiale [35]

I.5. Domaines d'applications des piles à combustible

La PAC peut être utilisée dans quasiment toutes les applications où de l'énergie électrique est demandée. Nous distinguons principalement trois familles d'applications [38] :

- **les transports** : dans lesquelles les piles sont utilisées pour l'entraînement ou la fourniture d'électricité pour les appareils de bord dans des systèmes mobiles embaqués (automobile, ferroviaire, aéronautique, spatiale, sous-marine),

- **les appareils portables** : qui couvrent un grand champ d'appareils électriques (ordinateurs et téléphones portables, caméscopes, etc.),

- **la production stationnaire** où les piles fournissent de l'énergie électrique et thermique dans des réseaux ou dans des installations décentralisées.

Chaque domaine d'application exige des puissances électriques, des températures de fonctionnement, des modes d'alimentation en combustibles (hydrogène, méthanol, oxygène...) correspondant à un type de pile.

I.6. 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 donc 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.

Références bibliographiques

- [1] Grove, W.: philosophy Magazine.3-14, 127-130 (1839).
- [2] MINH, N.Q. : solid oxide fuel cell technology. Features and application, *Solid State Ion.* **174**, 271-2672 (2004).
- [3] Mogensen, M., Skaarup, S. : Kinetic and geometric aspects of solid oxide fuel cell electrodes, *Solid State Ion.* **86-88**, 1151-1160 (1996).
- [4] Sun, C., Stimming, U. : Recent anode advances in solid oxide fuel cells, *Power Sources* **171**, 247-260 (2007).
- [5] Tarancón, A., Burriel, M., Santiso, J., Skinner, S.J. , Kilner, J.A.: Advances in layered oxide cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells, *Mater. Chem.* **20**, 3799 (2010).
- [6] Kawada, T., Mizusaki, J. : Current electrolytes and catalysts, chapter70, *Fuel Cell Fundamentals, technology and applications.* **4**, 987-1001(2003).
- [7] Dixon, J.M., Lagrange, L.D., Merten, U., Miller, C.F., Porter, J.T. : Electrical Resistivity of Stabilized Zirconia at Elevated Temperatures, *Electrochem. Soc.* **110**, 276 (1963).
- [8] Pederson, L.R., Singh, P., Zhou, X.D. : Application of vacuum deposition methods to solid oxide fuel cells, *Vacuum.* **80**. 1066-1083 (2006).
- [9] Molenda, J. Swierczek, K. Zajac, W. : Functional materials for the IT-SOFC, *Power Sources* **173**, 657 (2007).
- [10] Arachi, Y. Sakai, H. Yamamoto, O. Takeda, Y. Imanishi, N. : Electrical conductivity of the $ZrO_2-Ln_2O_3$ (Ln=lanthanides) system, *Solid State Ion.* **121**, 133-139 (1999).
- [11] Ji, Y. Liu, J. Lu, Z. Zhao, X. He, T. Su, W. : Study on the properties of Al_2O_3 -doped $(ZrO_2)_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08}$ electrolyte, *Solid State Ion.* **126**, 277-283(1999).
- [12] Université de Cambridge, <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuelcells/printall.php>.
- [13] Stambouli, A.B., Traversa, E. *Solid State Ion.* **168**, 153 (2004).
- [14] Ma, J. Zhang, T. S. Kong, L.B. Hung, P. Chan, S. H. *Journal of power sources*, 2004) 71
- [15] Mogensen, M. Sammes, N.M. Tompsett, G.A. : Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria, *Solid State Ion.* **129**, 63-94 (2000).
- [16] Inaba, H. Tagawa, H. Ceria-based solid electrolytes, *Solid State Ion.* **83**, 1-16 (1996).
- [17] Li, J.G. Ikegami, T. Mori, T. : Low temperature processing of dense samarium-doped CeO_2 ceramics: sintering and grain growth behaviors, *Acta Mater.* **52**, 2221-2228 (2004).
- [18] Singhal, S.C. Solid oxide fuel cells for stationary, mobile, and military applications. *Solid State Ion.* **405**, 152-153(2002).
- [19] Hayet, E. Newesely, H. Pentacalcium monohydroxyorthophosphate (hydroxyapatite). *Inorg. Synth.* **63**, 7 (1963).

- [20] Teraoka, K. Ito, A. Onuma, K. Tateishi, T. Tsutsumi, S. : Hydrothermal growth of hydroxyapatite single crystals under natural convection, *Mater. Resear.* **14**, 2655-2661(1999).
- [21] Steele, B. : Appraisal of $Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2}$ electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C, *Sol. Sta. Ion.* **129**, 95-110 (2000).
- [22] Yashima, M. Takizawa, T. : Atomic Displacement Parameters of Ceria Doped with Rare-Earth Oxide $Ce_{0.8}R_{0.2}O_{1.9}$ (R = La, Nd, Sm, Gd, Y, and Yb) and Correlation with Oxide-Ion Conductivity, *Phys. Chem.C.* **114**, 2385-2392 (2010)
- [23] Jacobson, A.J. : Materials for Solid Oxide Fuel Cells†, *Chem. Mater.* **22**, 660-674 (2009).
- [24] Fruth, V. Ianculescu, A. Berger, D. Preda, S. Voicu, G. Tenea, E. Popa, M. : Synthesis, structure and properties of doped Bi_2O_3 , *Europ. Cer. Society.* **26**, 3011-3016 (2006).
- [25] Shuk, P. Wiemhöfer, H D. Guth, U. Göpel, W. Greenblatt, M. : Oxide ion conducting solid electrolytes based on Bi_2O_3 . *Sol. Sta. Ion.* **89**, 179-196 (1996).
- [26] Drache, M. Roussel, P. Wignacourt, J.P. : Structures and Oxide mobility in Bi-Ln-O Materials : Heritage of Bi_2O_3 , *Chem. Rev.* **107**, 80-96 (2007).
- [27] They, O. Vannier, R.N. Dion, C. Abraham, F. : Preparation, characterization and oxide ion conductivity in U-substituted $Bi_4V_2O_{11}$, *Sol. Sta. Ion.* **90**, 105-110 (1996).
- [28] Löftberg, A. Pirovano, C. Steil, M.C. Vannier, R.N. Bordes-Richard, E. : Transient behavior of dense catalytic membranes based on Cu- and Co-doped $Bi_4V_2O_{11}$ (BIMEVOX) in the oxidation of propene and propane, *Catal. Tod.* **112**, 8-11 (2006).
- [29] Sakai, H.S. G. Shimanoe, K. Yamazoe, N. : Preparation of $BiMeVO_x$ (Me = Cu, Ti, Zr, Nb, Ta) compounds as solid electrolyte and behavior of their oxygen concentration cell, *Sens. Actu. B.* **109**, 307-314 (2005).
- [30] Steil, M.C. Ratajczak, F. Capoen, E. Pirovano, C. Vannier, R.N. Mairesse, G. : Thermal stability and preparation of dense membrane ceramics of BIMEVOX, *Sol. Sta. Ion.* **176**, 2305-2312 (2005).
- [31] Helfen, A. : Elaboration et caractérisation d'un nouvel électrolyte solide pour les piles à combustible: δ - Bi_2O_3 . Thèse de doctorat. Université de Marne la Vallée (2004).
- [32] Bleet, D.J.L. Atkinson, A. Brandon, N. Skinner, S.J. : Intermediate temperature solid oxide fuel cells, *Chem. Soc. Rev.* **37**, 1568 (2008).
- [33] Badwal, S. : Stability of solid oxide fuel cell components, *Sol. Sta. Ion.* **143**, 39-46 (2001).
- [34] Kawada, T. Masuda, K. Suzuki, J. Kaimai, A. Kawamura, K. Nigara, Y. Mizusaki, J. Yugami, H. Arashi, H. Sakai, N. Yokokawa, H. : Oxygen isotope exchange with a dense $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$ electrode on a $Ce_{0.9}Ca_{0.1}O_{1.9}$ electrolyte. *Sol. Sta. Ion.* **121**, 271 – 279 (1999).
- [35] Yamamoto, O. "Solid oxide fuel cell : fundamental aspects and prospects." *Electrochimica acta* **45**: 2423-2435 (2000).

[36] Minh Q, N.Q. "Ceramic fuel cells." Journal of The American Ceramic Society **76**, 563-588 (1993).

[37] Mosdale, R. and P. Stevens ClubPAC.net.

[38]F.C.2000.(1999) fuel-cell-basics/applications.[online].available: www.fuelcells.org/basics/apps.htm

CHAPITRE II

LES ÉLECTROLYTES À OXYAPATITES

SILICATÉES AU LANTHANE

II.1. Les apatites

Ce type structural est récemment évoqué pour ses propriétés de conduction anionique. Cette partie présente la structure des apatites, ainsi que l'influence de différents paramètres (stœchiométrie, substitutions, microstructures, phases secondaires, ...) sur leurs phénomènes de conduction.

II.2. Les silicates de lanthane à structure apatite

Les apatites ont pour formule chimique générale $Me_{10}(XO_4)_6Y_2$, et cristallisent en général dans le système hexagonal compact de groupe spatial P63/m [1, 2]. Me représente généralement un cation divalent, XO_4 un anion trivalent, et Y un anion monovalent.

Les apatites naturelles les plus couramment rencontrées sont les phosphates de calcium $Ca_{10}(PO_4)_6(OH,F,Cl)_2$ respectivement appelés hydroxyapatite, fluoroapatite et chloroapatite phospho-calcique. Ces matériaux sont étudiés depuis longtemps, principalement pour leurs applications dans le domaine biomédical comme prothèses [3,4,5] ou comme systèmes de délivrance d'agents médicamenteux [6], mais aussi dans les domaines de la catalyse hétérogène [7], du piégeage de déchets dangereux [8] ou radioactifs [9,10]. Lorsque $Y = O^{2-}$, on parle d'oxyapatite. Cette famille de matériaux, à laquelle appartiennent les composés de formule nominale $La_{9,33}(SiO_4)_6O_2$, qui font l'objet de la présente étude, est de plus en plus étudiée à l'heure actuelle. En effet, de part leurs bonnes propriétés de conduction anioniques, ces matériaux sont très prometteurs en vue d'applications en tant que matériaux d'électrolyte dans les piles IT-SOFC, ou encore comme capteurs chimiques ou pompes à oxygène [11, 12].

II.3. Généralités sur les apatites stœchiométriques et leur structure

Les silicates de lanthane de structure apatite cristallisent dans le système hexagonal. Le groupe d'espace généralement utilisé pour la décrire est P6₃/m (n°176), bien que certains auteurs optent pour un abaissement de la symétrie avec le groupe d'espace P6₃ (n°173) [13-15] et plus rarement P-3, trigonal (n°147) [16].

Le modèle structural des apatites $La_{10-x}(SiO_4)_6O_{2\pm\delta}$ décrit en utilisant le groupe d'espace P6₃/m est reporté dans la figure II.1.

Le squelette de la structure est composé de tétraèdres $[SiO_4]^{4-}$ isolants, contenant un site cationique de type 6h (x, y, 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 [17].

Les atomes de lanthane se répartissent sur deux sites :

Le premier type : $4f(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z)$ 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 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.

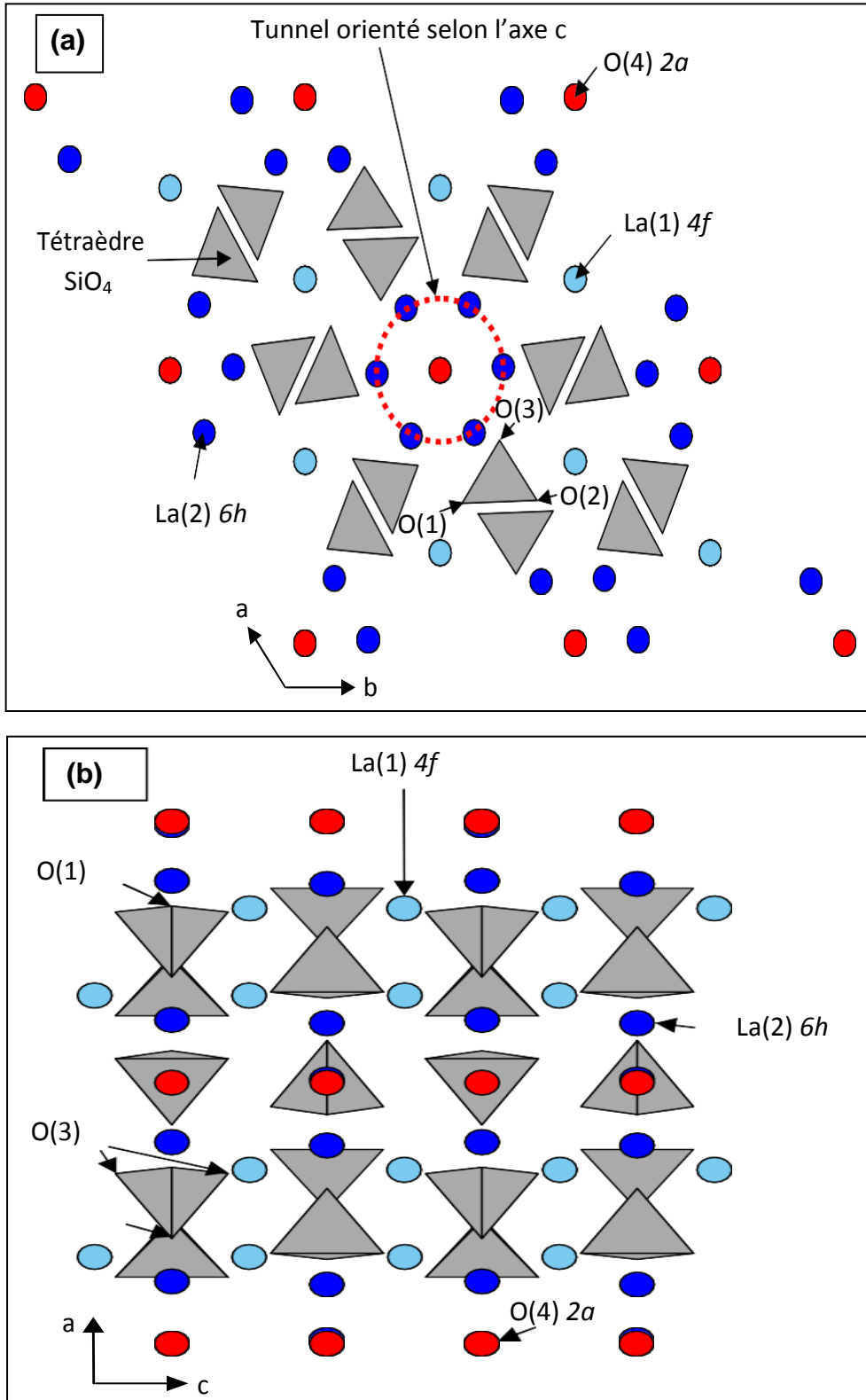


Figure II-1. Schémas de la structure de $\text{La}_{10-x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2\pm\Box}$ pour le groupe d'espace $\text{P6}_3/\text{m}$
 (a) selon les axes a et b ; (b) selon les axes a et c.

II.4. Propriétés de conduction

Depuis les travaux de Nakayama en 1995 [11], l'attention s'est essentiellement portée sur ces oxyapatites de terres rares de type $\text{Ln}_{10-x}\square_x(\text{XO}_4)\text{O}_{2\pm\delta}$, où Ln est un lanthanide. La conduction est influencée par le nombre et la nature des substituants, la température ainsi que la microstructure de l'électrolyte.

II.4.1. Influence de la nature du cation lanthanide

Du point de vue des propriétés de conduction, différentes études montrent que la nature des cations utilisés, et plus particulièrement la taille de leur rayon ionique a une influence sur la conductivité du matériau d'apatite (Tableau II.1). En effet, il est observé une augmentation de la conductivité anionique et une diminution de l'énergie d'activation quand le rayon ionique du cation et, par conséquent, le volume de maille augmentent [11, 12, 18]. Les meilleures propriétés de conduction sont ainsi obtenues avec le lanthane, qui est le lanthanide le plus volumineux.

Selon Nakayawa [11], 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 ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) à 700°C	E_a (eV) ⁱ	Rayon ionique effectif du lanthanide (Å) CN7/CN9 [19]	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	[12]
Pr^{+3}	$\text{Pr}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$	$6,00 \times 10^{-3}$	0,58/0,32	1,06/1,18	[12]
Nd^{+3}	$\text{Nd}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$	$1,89 \times 10^{-3}$	0,61/0,49	1,04/1,16	[12]
Sm^{+3}	$\text{Sm}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$	$3,90 \times 10^{-4}$	0,76/0,72	1,02/1,13	[12]
Gd^{+3}	$\text{Gd}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$	$1,71 \times 10^{-4}$	0,87	1,00/1,11	[12]
Dy^{+3}	$\text{Dy}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$	$1,86 \times 10^{-6}$	1,09	0,97/1,08	[12]
Ho^{+3}	$\text{Ho}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$	$3,2 \times 10^{-7}$	1,28	0,91/1,07	[11]
Er^{+3}	$\text{Er}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$	$1,1 \times 10^{-7}$	1,30	0,94/1,06	[11]
Yb^{+3}	$\text{Yb}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$	$1,4 \times 10^{-6}$	1,37	0,92/1,04	[11]

Tableau II-1. Quelques valeurs de conductivité et d'énergie d'activation obtenues sur des échantillons polycristallins d'apatite.

II.4.2. Influence des substitutions cationiques

Afin de moduler les propriétés électriques de ces matériaux, de nombreuses substitutions ont été réalisées.

II.4.2.1. Substitutions sur le site du lanthane

➤ Substitution par un cation divalent (alcalino-terreux)

Différents travaux montrent que les substitutions sur le site La^{3+} par des cations divalents de la famille des alcalino-terreux et présentant un rayon ionique élevé (Ba, Ca, Sr et Mg), permettent d'améliorer les propriétés de conduction [20-23]. Cette amélioration de la conductivité ionique est tout particulièrement observée dans le cas d'apatites lacunaires en cations, ou d'apatites sur-stœchiométriques en oxygène [20, 24, 25].

Les valeurs de conductivité sont communément améliorées lorsque la taille de l'atome dopant est plus importante. Beaudet-Savignat et al [20] obtiennent notamment une conductivité de $1,16 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à 700°C pour le composé $\text{La}_9\text{Ba}_1\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$.

Des affinements structuraux ont été réalisés sur ce type d'oxyapatite afin de déterminer la répartition cationique dans la structure [20, 26- 28]. 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.

➤ Substitution par un cation monovalent

En 1972 J. Felsche [26] a montré la faisabilité d'apatites dopées par des cations monovalents de la famille des alcalins 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 = cation terre rare), indique aussi que pour une température de frittage supérieure à 1150°C , la volatilisation des alcalins devient significative. 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 ($\text{NaRE}_9(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2$) ont mené à une répartition cationique similaire [29, 30].

II.4.2.2. Substitutions sur le site du silicium

➤ Cation de valence inférieure à celle du silicium

Quelques auteurs ont montrés que les résultats les plus intéressants sont obtenus pour des substitutions avec les cations trivalents Al^{3+} et divalents Mg^{2+} [31 - 34]. Pour les substitutions par l'aluminium, les valeurs de conductivité sont élevées, y compris pour des compositions stœchiométriques en oxygène, habituellement faiblement conductrices. Par exemple, une

conductivité de $5,8 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à 700°C est mesurée pour le composé $\text{La}_{9,83}\text{Si}_{4,5}\text{Al}_{1,5}\text{O}_{26}$ [33]. Une augmentation croissante de la conductivité est observée avec la teneur en aluminium, jusqu'à un taux de substitution de 1,5.

De même, de bons résultats de conductivité sont obtenus pour les apatites dopées au magnésium, pour des taux de substitutions généralement plus faibles que pour l'aluminium [22 ; 35]. 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 [36-38]. Par exemple, une valeur de conductivité plus forte ($3 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à 800°C) est notamment obtenue pour le composé $\text{La}_{9,6}\text{Si}_{5,7}\text{Mg}_{0,3}\text{O}_{26,1}$ [34].

Des évolutions similaires de conductivité en fonction de taux de substitution X ont été obtenues pour des apatites substituées avec du gallium [39] ou du bore [40]. Par exemple, Sansom [39] rapporte une valeur de conductivité de $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ à 500°C pour $\text{La}_{9,83}\text{Si}_{4,5}\text{Ga}_{1,5}\text{O}_{26}$ et de $4,9 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ à 500°C pour $\text{La}_{9,83}\text{Si}_{4,5}\text{B}_{1,5}\text{O}_{26}$.

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.

➤ Cation de valence supérieure à celle du silicium

L'effet du dopage par des cations pentavalents comme le phosphore ou le vanadium a été examiné mais il semble que la conductivité est plus faible que celle du composé de référence $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ [21, 41, 42]. Par exemple, pour une apatite de composition $\text{La}_{9,33-x/3}(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{PO}_4)_x\text{O}_2$ avec $x=0,5$, la conductivité à 800°C est de $8 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$. La même diminution de conductivité a été observée avec V^{5+} comme substituant, avec par exemple une conductivité de $4,6 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ pour $\text{Ca}_9\text{LaV}_6\text{O}_{25,5}$ à 800°C [22].

Par ailleurs, les apatites au germanium donnent des résultats de conductivité ionique très encourageants, de $6,0 \cdot 10^{-2}$ et $7,9 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à 800°C pour $\text{La}_9\text{Si}_2\text{Ge}_4\text{O}_{26}$ et $\text{La}_{10}\text{Ge}_6\text{O}_{27}$, respectivement [43 ; 44]. Néanmoins, il semble qu'en milieu réducteur, ces compositions soient moins stables que les apatites silicatées, et qu'elles se dégradent très vite.

D'un point de vue structural, la présence du germanium 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 $\text{La}_{9,33}\text{Ge}_6\text{O}_{26}$ [45].

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. Peu d'études ont été réalisées sur ces apatites, seuls Sansom et al. [1] ont présenté des travaux sur des apatites de types $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{-}_x(\text{GeO}_4)_x\text{O}_2$ et $\text{La}_{8,67}\text{BaSi}_{6-x}\text{Ge}_x\text{O}_{26}$, stœchiométriques en oxygène.

II.4.3. 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.

II.4.3.1 Sous stœchiométrie cationique

La formulation d'oxyapatite servant de référence dans le cadre de l'étude des propriétés de conduction des ions O^{2-} est $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$. Ces composés sont stœchiométriques en oxygène mais qui contiennent 6,7% de lacunes cationiques sur le site du lanthane.

Des études menées par Yoshioka et al [1] sur le composé $\text{La}_x\text{Si}_6\text{O}_{1,5x+12}$ montrent que la conductivité ionique augmente de 1 à 20 S.cm^{-1} à 800°C lorsque la concentration en lanthane varie de 9,29 à 9,92 [46]. Il est néanmoins difficile de déterminer si ce surcroît de conductivité est fonction du taux de lacunes cationiques ou bien de la quantité d'anions O^{2-} , car, lorsque la concentration en lanthane est majorée, celle en oxygène l'est également.

L'étude des propriétés électriques d'apatites avec et sans lacunes cationiques ($\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ et $\text{La}_8\text{Sr}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$) montre que l'apatite pourvue de lacunes cationiques possède une conductivité supérieure de trois ordres de grandeur avec une énergie d'activation deux fois moins grande par rapport à l'apatite stœchiométrique à la fois en cations et en oxygène [16].

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'électro neutralité. Les interactions coulombiennes seraient ainsi affaiblies et le déplacement des ions oxyde plus facile [24].

II.4.3.2 Sur-stœchiométrie en oxygène

Par ailleurs, la conductivité ionique peut être encore améliorée par l'existence d'une sur-stœchiométrie en oxygène. Par exemple, la conductivité de $\text{La}_9\text{Ba}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ à 500°C est de l'ordre de $6,6 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ ($E_a=0,58\text{eV}$) contre $5,4 \cdot 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ à 800°C ($E_a=1,21\text{eV}$) pour $\text{La}_8\text{Ba}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$ [24]. Le fait que la conductivité augmente avec le taux d'oxygène confirme le rôle prépondérant d'atome d'oxygène interstitiels dans le mécanisme de conduction.

Cependant, certaines études ont montré que le taux d'oxygène supplémentaire par maille est limité, et qu'il doit notamment demeurer inférieur à 26,5 pour éviter la formation de phases secondaires parasites de type La_2SiO_5 [12, 48, 49].

II.4.3.3. Sous stœchiométrie en oxygène

Quelques études ont été faites sur ce type d'apatites [50, 51]. Panteix et al [51] ont montré qu'un faible taux de lacunes d'oxygène (aux alentours de 0,25 à 0,1 lacune d'oxygène par maille), induit une augmentation de la conductivité ionique et une diminution de l'énergie d'activation par rapport aux apatites stœchiométriques en oxygène. Pour des taux supérieurs en lacunes, la conductivité diminue.

II.4.4. Influence de la pression partielle en oxygène

Un autre point capital concernant la viabilité d'une utilisation des apatites dans les SOFC est de bien s'assurer que la conduction s'effectue sans être sensible à la pression partielle d'oxygène.

De nombreuses études [52- 55] sur différentes compositions d'apatites ont montré que la conduction est insensible à la pression partielle en oxygène et que le nombre de transport ionique est suffisamment élevé ($t_i > 0,90$) quelle que soit la composition. La conduction électronique est quasi nulle dans ces matériaux. La conduction dans les oxyapatites est donc assurée principalement par le déplacement des ions oxydes.

II.4.5. Influence de la pureté

La synthèse des oxyapatites est généralement difficile compte tenu du domaine exigu de formation de l'apatite dans le diagramme de phase $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (Figure II.2) [49; 52; 56]. En effet, les oxyapatites, en particulier celles qui sont sur-stœchiométriques en oxygène, présentent généralement des phases secondaires de type $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, La_2SiO_5 et La_2O_3 . Ces phases, dont la quantité varie selon le mode de synthèse, sont isolantes et peuvent être à l'origine des valeurs de conductivité hétérogènes signalées dans la littérature [58]. Les phases secondaires $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et La_2SiO_5 constituent notamment un véritable frein à la conduction [59].

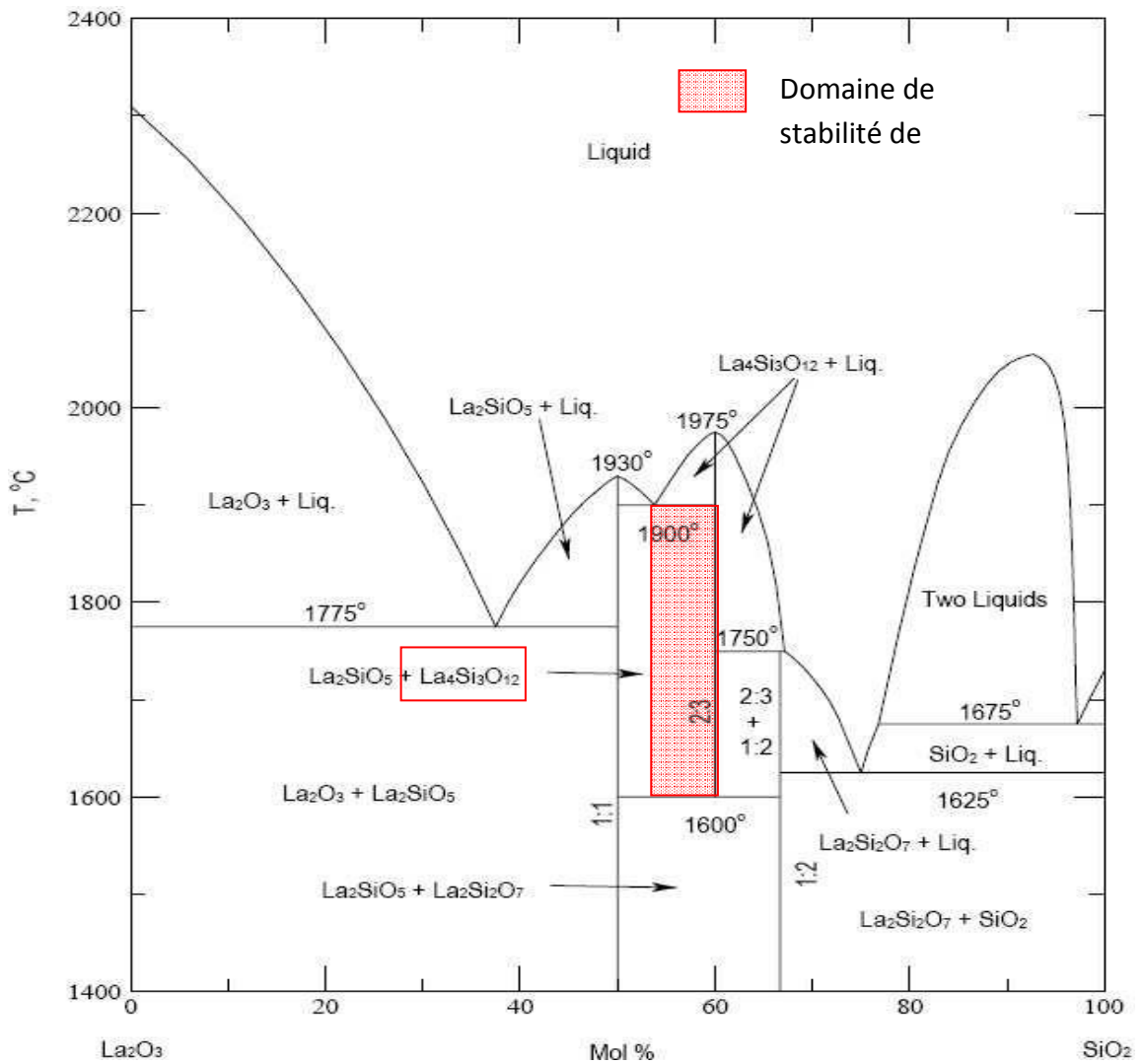


Figure II-2. Diagramme de phase La₂O₃-SiO₂ [56].

Ces phases, dont la quantité varie selon le mode de synthèse [60], sont isolantes et peuvent être à l'origine des valeurs de conductivité hétérogènes observées dans la littérature.

Par exemple, C. Bonhomme [59] a montré dans ces travaux que la conductivité de l'apatite La₉Sr₁Si₆O_{26,5} frittée à 1400°C pendant 2 h, 6 h ou 10 h est de l'ordre de $2.5 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ à 700°C (Figure II.3 [59]) et peut augmenter d'un ordre de grandeur sur un échantillon fritté à plus haute température (1500°C/8h) ($\sigma_{700^\circ\text{C}} = 1.2 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$).

La présence des phases secondaires La₂SiO₅ et La₂Si₂O₇, mise en évidence par microscopie électronique en transmission sur l'échantillon fritté à 1400°C (Figure II.4), pourrait être à l'origine de ces basses valeurs de conductivité. En effet, une augmentation de la taille des grains et une résorption partielle des deux phases secondaires sont observées sur l'apatite frittée à 1500°C.

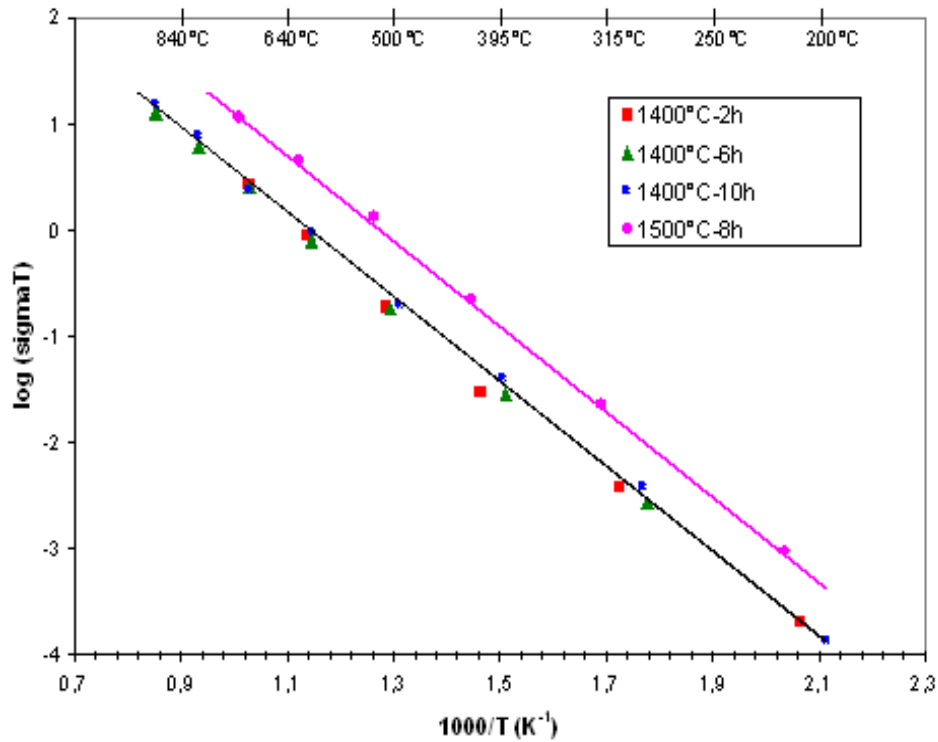


Figure II-3. Diagramme d'Arrhenius des conductivités des apatites $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ frittés à 1400°C pendant 2, 6 et 10h et à 1500°C pendant 8h [59].

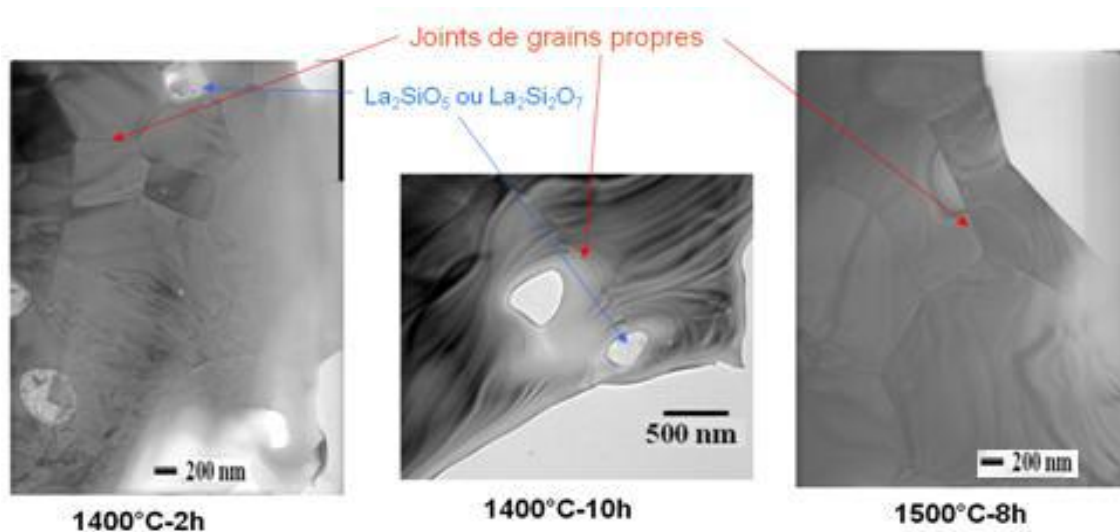


Figure II-4. Images de microscopie électronique à transmission sur des matériaux d'apatites frittés à 1400°C pendant 2h et 10h et à 1500°C pendant 8h [59].

Des impuretés aux joints de grains sont visibles pour les matériaux frittés à 1400°C . La Figure II.5 [62] met en évidence la forte chute des valeurs de conductivités associée à l'augmentation de la quantité de phase secondaire La_2SiO_5 . L'élimination des phases secondaires permet donc d'améliorer grandement les valeurs de conductivité ionique des électrolytes.

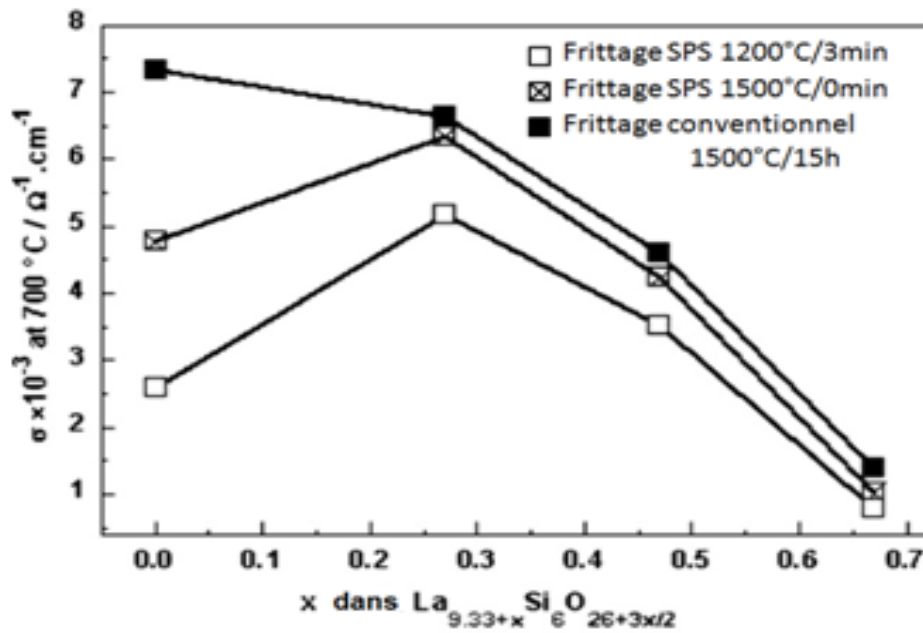


Figure II-5. évolution de la conductivité à 700°C en fonction de la stoechiométrie de $La_{9,33+x}(SiO_4)_6O_{2+3x/2}$ pour différents types de frittage [62].

II.4.6. Influence de la microstructure

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

La Figure II.6 [63] représente l'évolution de la taille des grains d'une pastille frittée de composition $La_{10}(SiO_4)_6O_3$ en fonction de la température de frittage. Il est important de noter que la taille des grains augmente de façon importante avec l'augmentation de la température de frittage.

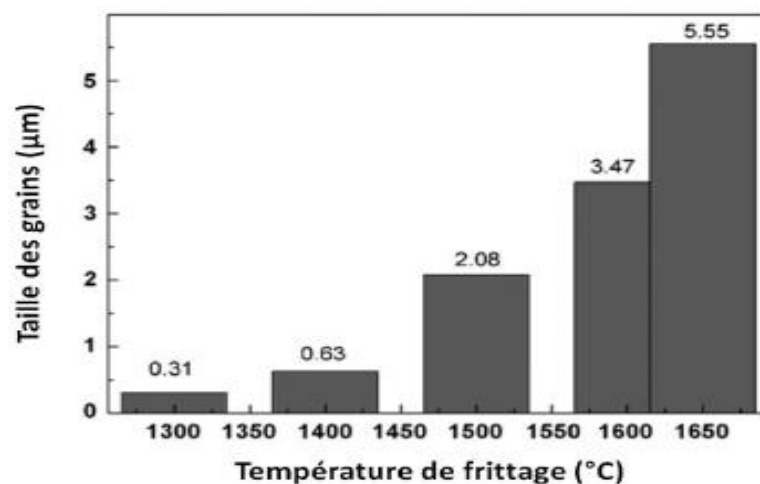


Figure II-6. Influence de la température de frittage sur la taille des grains du matériau $La_{10}(SiO_4)_6O_3$ [63].

Nous comprenons alors aisément l'influence de la taille des grains sur les valeurs de conductivité de l'électrolyte [63]. En effet, lorsque la température de frittage augmente, la conductivité des grains augmente progressivement. Les propriétés de conduction des échantillons massifs sont donc grandement améliorées par l'augmentation de la taille des grains.

En 2009, Porras-Vazquez et al [64] ont densifié l'apatite $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ par trois techniques différentes : frittage conventionnel, frittage à réaction ainsi que par frittage par spark plasma. Ces travaux ont conduit à des échantillons massifs denses (de l'ordre de 100 % par spark plasma, 98 % par frittage conventionnel et 95 % par frittage à réaction de la densité théorique) présentant des tailles de grains différentes (Figure II.7 [64]).

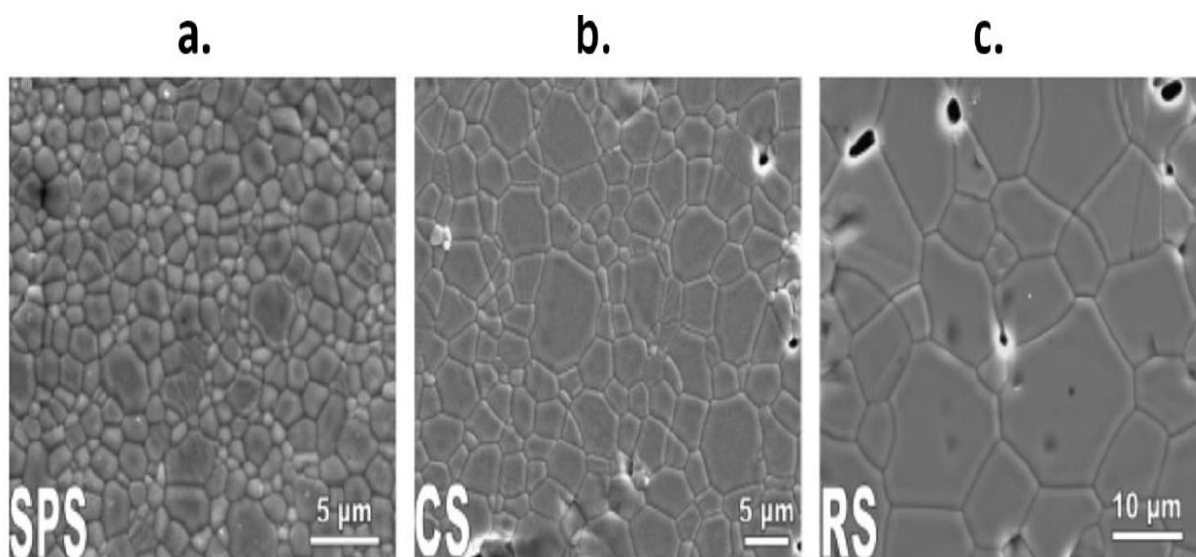


Figure II-7. Images de microscopie à balayage de l'apatite $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ obtenu par a) spark plasma (SPS), b) frittage conventionnel (CS) et c) frittage à réaction (RS) [64].

Le frittage à réaction permet d'obtenir la plus grosse granulométrie, de l'ordre de 12 μm , et conduit aux meilleures propriétés de conduction ionique du matériau ($\sigma_{\text{bulk}}400^\circ\text{C} = 3,1 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$). La technique par spark plasma présente des grains six fois plus petits (2 μm) et des valeurs de conductivité beaucoup plus faibles ($\sigma_{\text{bulk}}400^\circ\text{C} = 5,7 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$). Par conséquent, plus la taille des grains est importante et meilleure seront les valeurs de conductivité ionique de l'apatite. Ces travaux confirment aussi la forte diminution de la conductivité des joints de grains qui accompagne l'augmentation de la taille des grains [64].

Les valeurs de conductivité de l'électrolyte sont aussi directement liées au taux de densification, et donc à la porosité, de l'électrolyte. En effet, plus le matériau sera dense et plus la conductivité ionique de celui-ci sera élevée (Figure II.8 [65]). Il existe donc une température de frittage optimale pour laquelle le matériau sera le plus dense possible.

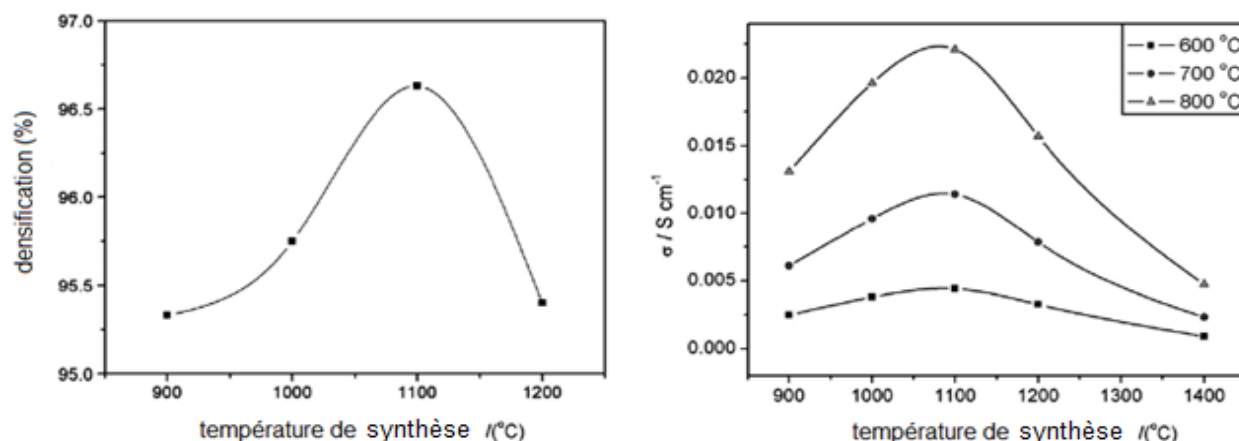


Figure II-8. Relation entre valeurs de conductivité ionique et taux de densification de l'apatite $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ en fonction de la température de synthèse [65].

L'influence de la porosité sur les propriétés électriques de l'oxyapatite $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ a été étudiée par Panteix et al. [66]. Des échantillons massifs avec des taux de densification divers ont été caractérisés par la méthode d'impédance complexe. La réponse haute fréquence associée à la contribution en volume (grains) est bien plus affectée par la porosité que la contribution aux joints de grains (Tableau II.2 [66]).

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

Tableau II-2. Paramètres affinés des mesures d'impédance (500°C) de pastilles de $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ présentant différentes valeurs de porosité [66].

L'augmentation des énergies d'activation associées aux valeurs de porosité est présentée à la Figure II.9 [66]. L'énergie d'activation est corrélée à un phénomène microscopique (le déplacement d'ions oxydes dans la structure apatite), tandis que la porosité se trouve à l'échelle macroscopique : il n'est pas évident de lier ces deux paramètres dans un premier temps. Une éventuelle explication consiste en une modification des lignes de courant. Dans un matériau parfaitement densifié, on suppose que ces lignes sont parallèles au champ électrique. Les lignes

de courant doivent contourner les inclusions d'air dans un échantillon poreux, ce qui nécessite une énergie plus haute pour traverser les pastilles : "le volume mesuré" n'est pas "le volume réel" du matériau.

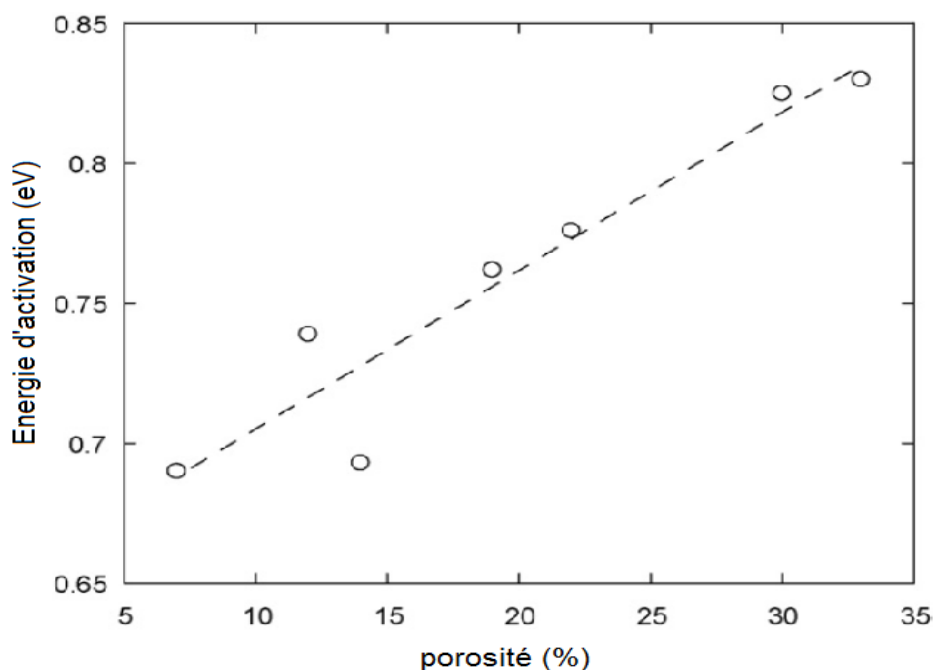


Figure II-9. Influence de la porosité de pastilles de $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ sur les valeurs d'énergie d'activation [66].

Ainsi, la conductivité et l'énergie d'activation sont des facteurs dépendant grandement du taux de porosité. Ces constatations ont été confirmées quelle que soit la composition de l'apatite considérée : $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ [65,66], $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ [67].

En conclusion, la mise en forme et le cycle de frittage (plus particulièrement la température de frittage) sont également des paramètres importants puisqu'ils conditionnent, entre autre, la microstructure et la composition ainsi que la densité des pastilles, facteurs essentiels dans la conductivité des apatites [58]. La diminution de la quantité de phases secondaires ainsi que l'accroissement granulaire engendrent une nette augmentation des valeurs de conductivité du massif considéré.

II.5. Mécanismes de conduction

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

II.5.1. Anisotropie des propriétés de conduction

Les études menées sur des monocristaux [68-72] montrent que la conductivité des apatites est anisotrope (Tableau II.3). 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} S.cm⁻¹ à 500°C.

En conséquent, la conductivité globale d'un matériau polycristallin dont l'orientation des grains est aléatoire, sera donc moins bonne que celle d'un monocristal d'oxyapatite dont l'axe c est placé parallèlement au champ électrique.

	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	[68]
Pr _{9,33} Si ₆ O ₂₆	1,3 x10 ⁻²	1,2 x10 ⁻³	0,69/0,33	0,63/0,48	[70]
Sm _{9,33} Si ₆ O ₂₆	1,2 x10 ⁻²	2,6 x10 ⁻³	0,77/0,45	0,70/0,49	[70]

Tableau II-3. Quelques valeurs de conductivité et d'énergie d'activation obtenues sur des monocristaux d'apatite.

II.5.2. Mécanisme interstitiel

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

Concernant l'existence et la localisation d'un site cristallographique, Tolchard et al [73] rapportent les résultats de la modélisation atomistique des défauts intrinsèques dans le composé La_{9,33}Si₆O₂₆. Ces calculs montrent l'existence d'ions oxydes interstitiels en périphérie des canaux centrés sur les ions oxydes en site 2a. Plusieurs auteurs ont confirmé expérimentalement par diffraction des neutrons, et sur différentes compositions d'apatite, l'existence d'ions oxydes en position interstitielle [49; 74; 75]. S. Guillot et E. Béchade, dans leurs travaux de thèse, ont d'ailleurs proposé des sites cristallographiques relativement proches pour la position des ions oxydes interstitiels. [76; 77]. A l'inverse, d'autres auteurs ne détectent pas la présence d'ions interstitiels dans les canaux de conduction [78; 79].

Concernant le mécanisme de diffusion des ions oxydes, et d'après les calculs réalisés en minimisant les besoins énergétiques, Tolchard et al [73] ont émis l'hypothèse que la diffusion des ions oxydes s'effectue selon un modèle sinusoïdal le long de sites interstitiels situés au bord des grands canaux de l'oxyapatite (Figure II.10). Cette diffusion est facilitée par la relaxation et

la rotation des tétraèdres SiO_4 et n'implique pas l'oxygène du canal dans le processus de diffusion. Sachant que la localisation des ions oxydes interstitiels est très proche des tétraèdres SiO_4 , cela implique d'importantes distorsions de ces tétraèdres avec un déplacement de $0,2 \text{ \AA}$ pour les atomes de silicium Si et de $0,6-1 \text{ \AA}$ pour les atomes d'oxygène.

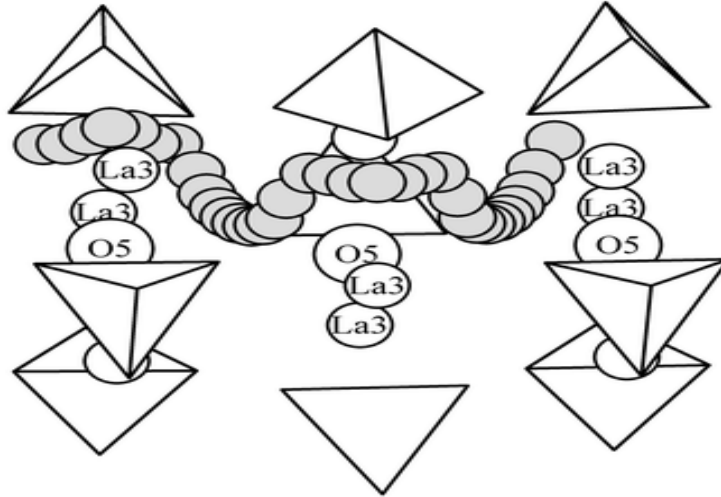
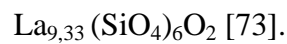


Figure II-10. Migration des atomes d'oxygène interstitiels pour la composition



II.5.3. Mécanisme lacunaire

Tolchard et al. [73] ont ensuite étudié le profil énergétique de la migration des ions oxyde le long de deux chemins et mécanismes différents. Un chemin linéaire et lacunaire, représenté à la Figure II.11, où les ions oxyde vont se déplacer le long de l'axe c via des lacunes anioniques positionnées en 2a.

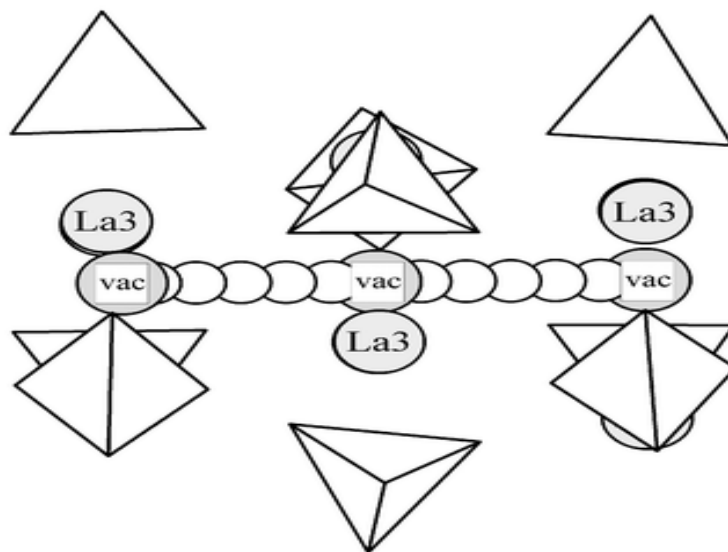
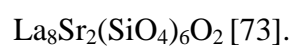


Figure II-11. Des lacunes d'oxygène le long du grand tunnel pour la composition



II.6. Conclusion

Les apatites de structure hexagonale sont aujourd'hui des matériaux prometteurs en tant qu'électrolytes pour pile SOFC avec une conductivité purement ionique de l'ordre de $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à 700°C, valeur du même ordre de grandeur que celle de la zircone yttrée (8YSZ) 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 sur-stœchiométriques 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.

Références bibliographiques

- [1] KAY, M. I., YOUNG, R. A., POSNER, A. S. : Crystal Structure of Hydroxyapatite. *Natu.* **204**, 1050-1052 (1964).
- [2] Liao, T., Sasaki, T., Suehara, S., Sun, Z. : position preference and diffusion path of an oxygen ion in apatite type lanthanum silicate $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$: a density functional study. *Mater. Chem.* **21**, 3234-3242 (2010).
- [3] Jarcho, M., Kay, J. F., Gumaer, K. I., Doremus, R. H., Drobeck, H. P. : Tissue, cellular and subcellular events at a bone-ceramic hydroxylapatite interface. *Bioeng.* **1**, 79–92 (1977).
- [4] Champion, E., Damia, C. : Ceramics for medical applications. in *A Global Road Map for Ceramic Materials and Technologies: Forecasting the Future of Ceramics*, International Ceramic Federation - 2nd International Congress on Ceramics, ICC 2008, Final Programme, Vérone (2008).
- [5] Lasgorceix, M., Costa, A. M., Mavropoulos, E., Sader, M., Calasans, M., Tanaka, M. N., Rossi, A., Damia, C., Chotard-Ghodsni, R., Champion, E. : In vitro and in vivo evaluation of silicated hydroxyapatite and impact of insulin adsorption. *Mater. Sci. Mater. Medic.* **25**, 2383–2393(2014).
- [6] Itokazu, M., Yang, W., Aoki, T., Ohara, A., Kato, N. : Synthesis of antibiotic-loaded interporous hydroxyapatite blocks by vacuum method and in vitro drug release testing. *Biom.* **19**, 817–819 (1998).
- [7] Smahi, A., Solhy, A., El Badaoui, H., Amoukal, A., Tikad, A., Maizi, M., Sebti, S. : Potassium fluoride doped fluorapatite and hydroxyapatite as new catalysts in organic synthesis. *App. Cat. A. General.* **250**, 151–159 (2003).
- [8] Xu, Y., Schwartz, F. W. : Lead immobilization by hydroxyapatite in aqueous solutions. *Cont. Hydr.* **15**, 187–206 (1994).
- [9] Vance, E. R., Ball, J. C., Begg, B.D., Carter, M. *Soc.* **86**, 1223–1225 (2003).
- [10] White, T., Ferraris, C., Kim, J., Madhavi, S. : Apatite - An adaptive framework structure. *Rev. Miner. Geoch.* **57**, 307–401 (2005).
- [11] Nakayama, S., Kageyama, T., Aono, H., Sadaoka, Y. : Ionic conductivity of lanthanoid silicates, $\text{Ln}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ (Ln=La, Nd, Sm, Gd, Dy, Y, Ho, Er and Yb). *Mat. Chem.* **5**, 1801–1805 (1995).
- [12] Nakayama, S., Sakamoto, M. : Electrical properties of new type high oxide ionic conductor $\text{RE}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ (RE = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy). *Eur. Cer. Soc.* **18**, 1413–1418 (1998).
- [13] Lambert S., Vincent A., Bruneton E., Beaudet-Savignat S., Guillet F., Minot B. and Bouree F. : Structural investigation of $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ and $\text{La}_9\text{AESi}_6\text{O}$. *Sol. Sta. Chem.* **179**, 2591-2597, (2006).

- [14] Tolchard, J. R., Sansom, J. E. H., Islam, M. S., Slater P. R. : Structural studies of apatite-type oxide ion conductors doped with cobalt. *Dalt. Trans.* 1273-1280, (2005).
- [15] Kendrick, E., Sansom, J. E. H., Tolchard, J. R., Islam, M. S., Slater, P. R. : Neutron diffraction and atomistic simulation studies of Mg doped apatite-type oxide ion conductors. *Far. Disc.***134**, 181-194, (2007).
- [16] Sansom, J. E. H., Richings, D., Slater P. R. : A powder neutron diffraction study of oxide-ion-conducting apatite-type phases, $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ and $\text{La}_8\text{Sr}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$. *Sol. Sta. Ion.***139**, 205-210, (2001).
- [17] Ching, W. Y., Xu, Y. N., Ouyang, L. : Electronic Structure and Bonding I, Crystalline $\text{Y}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{N}_2$. *Amer. Cer. Soc.*, **86**, 1424-1426, (2003).
- [18] Nakayama, S., Higuchi, M. : Electrical properties of apatite-type oxide ionic conductors $\text{RE}_{9.33}(\text{SiO}_4)\text{O}_2$ (RE = Pr, Nd and Sm) single crystals. *Mat. Sci. Lett.* **20**, 913– 915 (2001).
- [19] Shannon, R. D. : Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Act. Cryst. A* **32**, 751-767 (1976).
- [20] Beaudet-Savignat, S., Vincent, A., Lambert, S., Gervais, F. : Oxide ion conduction in Ba, Ca and Sr doped apatite-type lanthanum silicates. *Mat. Chem.***17**, 2078–2087(2007).
- [21] Najib, A., Sansom, J. E. H., Tolchard, J.R., Slater, P.R., Islam, M.S. : Doping strategies to optimise the oxide ion conductivity in apatite-type ionic conductors. *Dalt. Transa.* 3106–3109 (2004).
- [22] Sansom, J.E.H., Kendrick, E., Tolchard, J.R., Islam, M.S., Slater, P.R. : A comparison of the effect of rare earth vs Si site doping on the conductivities of apatite-type rare earth silicates. *Sol. Sta. Electr.***10**, 562–568(2006).
- [23] Tolchard, J.R., Slater, P.R., Islam, M.S. : Insight into doping effects in apatite silicate ionic conductors. *Adv. Funct. Mat.***17**, 2564–2571(2007).
- [24] Slater, P.R., Sansom, J.E.H. : The synthesis and characterisation of new apatite-type oxide ion conductors. *Sol.Sta.Phen.* **90-91**,195–200 (2003).
- [25] Vincent, A., Beaudet.-Savignat, S., Gervais, F. : Elaboration and ionic conduction of apatite-type lanthanum silicates doped with Ba, $\text{La}_{10-x}\text{Ba}_x(\text{SiO}_4)\text{O}_{3-x/2}$ with $x = 0,25-2$. *Eur. Cer. Soc.***27**, 1187–1192(2007).
- [26] Flesche, J.: Rare Earth Silicates with the Apatite Structure. *Sol. Sta. Chem.* **5**, 266-275 (1972).
- [27] Schroeder, L. W., Mathew M. : Cation ordering in $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$. *Sol. Sta. Chem.* **26**, 383-387 (1978).
- [28] Blasse G. : Influence of Local Charge Compensation on Site Occupation and Luminescence of Apatites. *Sol. Sta. Chem.* **14**, 181-184 (1975).

- [29] Emirdag-Eanes, M., Pennington, W. T., Kolis, J. W. : Synthesis, structural characterization, and magnetic properties of $\text{NaRe}(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2$ (RE= Nd, Pr). *All. Comp.* **366**, 76-80 (2004).
- [30] Takahashi, M., Uematsu, K., Ye, Z.-G., Sato M. : Single-Crystal Growth and Structure Determination of a New Oxide Apatite, $\text{NaLa}_9(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2$. *Sol. Sta. Chem.* **139**, 304-309 (1998).
- [31] León-Reina, L., Porras-Vázquez, J.M., Losilla, E.N., Aranda, M.A.G. : Interstitial oxide positions in oxygen-excess oxy-apatites. *Sol. Sta. Ion.* **177**, 1307–1315(2006).
- [32] Shaula, A.L., Kharton, V.V., Waerenborgh, J.C., Rojas, D.P., Marques, F.M.B. : Oxygen ionic and electronic transport in apatite ceramics. *Eur. Cer. Soc.* **25**, 2583–2586 (2005).
- [33] Takeda, N., Itagaki, Y., Aono, H., Sadaoka, Y. : Preparation and characterization of $\text{Ln}_{9.33+x/3}\text{Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_{26}$ (Ln = La, Nd and Sm) with apatite-type structure and its application to a potentiometric O_2 gas sensor. *Sens. Act. B.* **115**, 455–459(2006).
- [34] Yoshioka, H., Tanase, S. : Magnesium doped lanthanum silicate with apatite-type structure as an electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Sol. Sta. Ion.* **176**, 2395 – 2398 (2005).
- [35] Yoshioka, H. : Enhancement of ionic conductivity of apatite-type lanthanum silicates doped with cations. *Eur. Cer. Soc.* **90**, 3099–3105 (2007).
- [36] Dantsker, I.A., Teterskii, A.V., Fursina, A.A., Savvin, S.N., Stefanovich, S.Y., Turova, N.Y., Lazoryak, B.I. : Electrical Properties of Heterovalently Doped Apatite-Like Oxosilicates. *Bull. Russ. Acad. Sci.* **71**, 1179-1182 (2007).
- [38] Yoshioka, H., Tanase, S. Magnesium doped lanthanum silicate with apatite-type structure as an electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Sol. Sta. Ion.* **176**, 2395-2398 (2005).
- [39] Sansom, J. E. H., Tolchard, J. R., Slater, P. R., 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. *Sol. Sta. Ion.* **167**, 17-22 (2004).
- [40] Slater, P. R., Sansom, J. E. H., Tolchard, J. R. : Development of Apatite-Type Oxide Ion Conductors. *Chem. Rec.* **4**, 373-384 (2004).
- [41] Benmoussa, H., Lacout, M. : Synthesis and physicochemical study of new rare-earthcontaining vanadocalcic oxyapatites. *Mat. Res.Bull.* **34**,1429–1434 (1999).
- [42] Benmoussa, H., Mikou, M., Bensaoud, A., Bouhaouss, A., Morineaux, R. : Electrical properties of lanthanum containing vanadocalcic oxyapatite. *Mat. Res. Bull.* **35**, 369–375(2000).
- [43] Gorshkov, M.Y., Neuimin, A.D., Bogdanovich, N.M., Danilov, V., Dunyushkina, L.A. : Electrophysical characteristics and stability of solid apatite-like electrolytes $\text{La}_x\text{Si}_6\text{O}_{12+1.5x}$ and $\text{La}_x\text{Ge}_6\text{O}_{12+1.5x}$. *Russ. Electr.* **43**,721–728 (2007).
- [44] Sansom, J.E.H., Najib, A., Slater, P.R. : Oxide ion conductivity in mixed Si/Ge-based

apatite-type systems. *Sol. Sta. Ion.* **175**, 353–355(2004).

[45] Sansom, J. E. H., Hildebrandt, L., Slater, P. R. : An Investigation of the Synthesis and Conductivities of La-Ge-O Based Systems. *Ion.* **8**, (2002).

[46] Yoshioka, H. : Oxide ionic conductivity of apatite-type lanthanum silicates. : *All. Comp.* 408-412,649–652(2006).

[47] Higuchi, M., Masubuchi, Y., Nakayama, S., Kikkawa, S., Kodaira K. :Single crystal growth and oxide ion conductivity of apatite-type rare-earth silicates. *Sol. Sta. Ion.* **174**, 73-80 (2004).

[48] León-Reina, L., Losilla, E.N., Martínez-Lara, M., Bruque, S., Aranda, M.A.G. : Interstitial oxygen conduction in lanthanum oxy-apatite electrolytes. *Mat. Chem.*, **14**,1142–1149(2004).

[49] Yoshioka, H. : Oxide ionic conductivity of apatite-type lanthanum silicates. *All. Comp.* **408-412**,649–652(2006).

[50] Bouhaouss, A., Laghizil, A., Bensaoud, A., Ferhat, M., Lorent, G., Livage, J. : Mechanism of ionic conduction in oxy and hydroxyapatite structures. *Inor. Mat.* **3**, 743–747(2001).

[51] Panteix, P.J. : *Synthèse et caractérisation de conducteurs ioniques à structure apatitique. Thèse de doctorat.* Université de Limoges, (2005).

[52] Brisse, A. : Caractérisation électrochimique de matériaux céramiques à microstructure contrôlée pour Piles à Combustible SOFC fonctionnant à température réduite. **Thèse de doctorat.** Joseph-Fourier. Grenoble. (2006).

[53] Arikawa, H., Nishiguchi, H., Ishihara, T. et al. : Oxide ion conductivity in Sr-doped La₁₀Ge₆O₂₇ apatite oxide. *Sol. Sta. Ion.* **136-137**, 31-37(2000).

[54] Shaula, A.L. : Oxygen ionic and electronic transport in apatite ceramics. *Eur. Ceram. Soc.* **25**, 2583-2586(2005).

[55] Brisse, A., Sauvet, A.-L., Barthet C., et al. : Microstructural and electrochemical characterizations of an electrolyte with an apatite structure, La₉Sr₁Si₆O_{26.5}. *Sol. Sta. Ion.* **178**, 1337-1343(2007).

[56] Toporov, N.A., Bondar, I.A. : Silicates of the rare earth elements. IV. New silicates in the lanthanum oxide-silica system. *Uch. Zap. Kazan. Gos. Univ.* **5**,739–744(1962).

[57] Vincent, A. : Etudes de nouveaux électrolytes pour des applications aux piles à combustible de type SOFC. **Thèse de doctorat.** Université François Rabelais de Tours. (2006).

[58] Tao, S., Irvine, J.T.S. :Preparation and characterisation of apatite-type lanthanum silicates by a sol-gel process. *Mat. Res. Bull.* **36**, 1245–1258(2001).

[59] Bonhomme, C., Beudet-Savignat, S., Chartier, T., Maître, A., Sauvet, A.L., Soulestin, B. : Sintering kinetics and oxide ion conduction in Sr-doped apatite-type lanthanum silicates, La₉Sr₁Si₆O_{26.5}. *Sol.Sta. Ion.* **180**, 1593–1598(2009).

- [60] Tao, S.W., Irvine, J.T.S. :Synthesis and Ionic Conduction of Apatite-Type Materials. *Ion.***6**, 389-396 (2000).
- [61] Bonhomme, C. : Elaboration par coulage en bande et étude d'une cellule SOFC fonctionnant à 700°C. (2008).
- [62] Chesnaud, A. et al. :Influence of synthesis route and composition on electrical properties of $\text{La}_{9.33+x}\text{Si}_6\text{O}_{26+3x/2}$ oxy-apatite compounds. *Sol. Sta. Ion.* **179**, 1929-1939 (2008).
- [63] Li, B., Liu, W., Pan, W. : Synthesis and electrical properties of apatite-type $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$. *Pow. Sour.* **195**, 2196-2201 (2010).
- [64] Porras-Vázquez, J.M., Losilla, E.R., León-Reina, L., Marrero-López, D., Aranda, M.A.G. :Microstructure and oxide ion conductivity in a dense $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ Oxy-Apatite. *Amer. Cer. Soc.* **92**, 1062-1068 (2009).
- [65] Yao, H.-C., et al. :New approach to develop dense lanthanum silicate oxyapatite sintered ceramics with high conductivity. *Sol. Sta. Ion.* **181**, 41-47 (2010).
- [66] Panteix, P.J., Julien, I., Abélard, P., Bernache-Assollant, D. : Influence of porosity on the electrical properties of $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ oxyapatite. *Cer. Inter.* **34**, 1579-1586 (2008).
- [67] Jiang, S.P., Zhang, L., He, H.Q., Yap, R.K., Xiang, Y. : Synthesis and characterization of lanthanum silicate apatite by gel-casting route as electrolytes for solid oxide fuel cells. *Pow. Sour.* **189**, 972-981 (2009).
- [68] Nakayama, S., Sakamoto, M., Higuchi, M., Kodaira, K., Sato, M., Kakita, S., Suzuki, T., Itoh, K. : Oxide Ionic Conductivity of Apatite Type $\text{Nd}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ Single Crystal. *Eur. Cer. Soc.* **19**, 507-510 (1999).
- [69] Nakayama, S., Sakamoto, M., Higuchi, M., Kodaira, K. : Ionic conductivities of apatite type $\text{Nd}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1.5x-12}$ ($X=9.20$ and 9.33) single crystals. *Mat. Sci. Lett.* **19**, (2000).
- [70] Nakayama, S., Higuchi, M. : Electrical properties of apatite-type oxide ionic conductors $\text{RE}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ($\text{Re}=\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) single crystals. *Mat. Sci. Lett.* **20**, 913-915 (2001).
- [71] Higuchi, M., Kodaira, K., Nakayama, S. : Nonstoichiometry in apatite-type neodymium silicate single crystals. *Crys. Grow.* **216**, 317-321 (2000).
- [72] Higuchi, M., Masubuchi, Y., Nakayama, S., Kikkawa, S., Kodaira, K. : Single crystal growth and oxide ion conductivity of apatite-type rare-earth silicates. *Sol. Sta. Ion.* **174**, 73-80 (2004).
- [73] Tolchard, J.R., Islam, M.S., Slater, P.R. : Defect chemistry and oxygen ion migration in the apatite-type materials $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ and $\text{La}_8\text{Sr}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$. *Chem.***13**, 1956–1961(2003).
- [74] Guillot, S., Beudet-Savignat, S., Lambert, S., Vannier, R.N., Roussel, P. and Porcher, F.: Evidence of local defects in the oxygen excess apatite $\text{La}_{9.67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2.5}$ from high resolution neutron powder diffraction. *Sol. Sta. Chem.***182**,3358–3364(2009).

- [75] León-Reina, L., Porras-Vázquez, J.M., Losilla, E.N., Aranda, M.A.G. : Phase transition and mixed oxide-proton conductivity in germanium oxy-apatites. *Sol. Sta. Chem.***180**,1250–1258 (2007).
- [76] Béchade, E. : Nouveaux matériaux de structure apatite : synthèse, structure et mécanisme de conduction. **Thèse de doctorat** Université de Limoges. 2008.
- [77] Guillot, S. : Etude des paramètres principaux gouvernant les propriétés de conduction dans les apatites, électrolytes pour piles SOFC. **Thèse de doctorat**. Université de Lille. (2009).
- [78] Masubuchi, Y., Higuchi, M., Katase, H., Takeda, T., Kikkawa, S., Kodaira, K., Nakayama, S. : Oxide ion conduction mechanism in $\text{RE}_{9,33}(\text{SiO}_4)\text{O}_2$ and $\text{Sr}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)\text{O}_2$ (RE=La, Nd) from neutron powder diffraction. *Sol. Sta. Ion.***177**, 263–268(2006).
- [79] Okudera, H., Masubuchi, Y., Kikkawa, S., Yoshiasa, A. : Structure of oxide ionconducting lanthanum oxyapatite, $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)\text{O}_2$. *Sol. Sta. Ion.* **176**,1473–1478(2005).

CHAPITRE III

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES DE

SYNTHÈSE ET DE CARACTÉRISATION

III.1. Introduction

Ce chapitre concerne plus particulièrement les différentes étapes de l'élaboration de nos échantillons ainsi que les techniques de caractérisation utilisées. La synthèse et la caractérisation de la phase $\text{La}_{9,33-x}\text{Ce}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ($x=0, 0.1$ et 0.2) constituant l'objet de ce chapitre.

L'accent sera mis sur la méthode adoptée dans notre travail, la réaction à l'état solide (Solid State Reaction), et ses différentes étapes. Bien qu'elle possède beaucoup d'inconvénients et que plusieurs autres méthodes de synthèse plus avancées aient été proposées, la réaction à l'état solide reste une méthode très utilisée pour l'élaboration des oxy-apatite, à cause de sa simplicité.

Pour aboutir à de bons résultats avec cette méthode, de nombreux et divers paramètres doivent bien être contrôlés. Les trois plus importants sont : la stoechiométrie de départ, le paramètre temps température de calcination et de frittage.

En plus des techniques de caractérisations classiques (diffraction des rayons X, MEB,) utilisées pour l'analyse des échantillons, une attention particulière sera portée à la présentation de la spectroscopie d'impédance complexe (SIC).

III.2. La synthèse de la phase $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$

III.2.1. Réaction solide-solide

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

Le rendement de la réaction est difficilement contrôlable, notamment lorsqu'une quantité précise d'ions substituants est désirée. L'inconvénient majeur de cette méthode est l'hétérogénéité du mélange de réactifs, composé de nombreux grains de phases différentes.

Cependant, cette méthode reste la plus facile à mettre en œuvre et nécessite relativement peu de matériel. La réaction est favorisée par la diffusion des éléments en phase solide à haute température.

La figure III.1, illustre les différentes étapes de ce mode de synthèse.

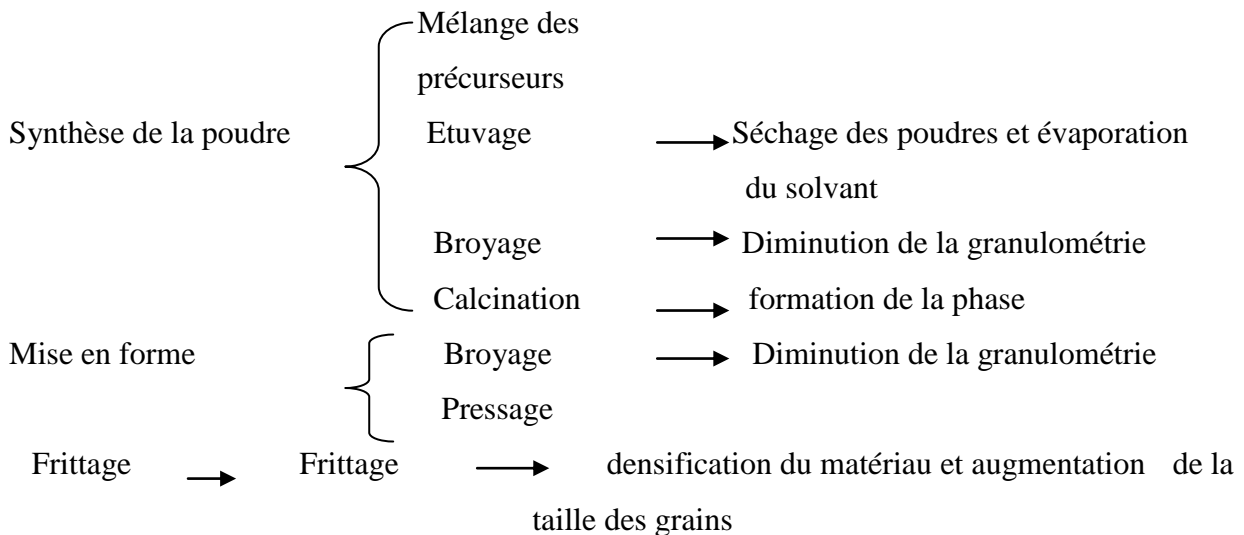
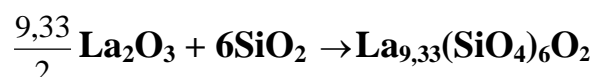


Figure III-1. Principales étapes du mode de synthèse par réaction à l'état solide.

III.2.2. Synthèse par réaction à l'état solide

La synthèse par voie solide de l'oxyapatite $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ s'effectue à partir d'oxyde de lanthane La_2O_3 et de silice SiO_2 selon la réaction :



Selon les résultats des travaux antérieurs ([1-6]) (Tableau III.1), le procédé reste globalement le même: les réactifs sont d'abord mélangés dans les proportions respectant la stoechiométrie donnée par l'équation précédente. Suivent ensuite une ou plusieurs calcinations à haute température visant à synthétiser le matériau.

Cependant, un certain nombre de points restent sujets à controverses:

- Sous quelle forme sont exactement utilisés les réactifs ?
- Comment ces mêmes réactifs sont-ils homogénéisés: un simple mélange est-il suffisant ou un broyage serait-il nécessaire ?
- La température de synthèse, la durée des paliers ainsi que le nombre de calcinations est très variable selon les auteurs (quelques exemples sont donnés dans le tableau III.1).

Référence	1 ^{ère} calcination (température/temps)	2 ^{ème} calcination (température/temps)	Frittage (température/temps)
[1]	1300°C/nuit	1450°C/nuit	1700°C/ ?
[2]	1500°C/2heures	/	1650°C/2heures
[3]	1200°C/2heures	/	1700°C/2heures
[4]	1600°C/16heures		
[5]	1300°C/16heures	1350°C/16heures	1500°C/16heures
[6]	1400°C/125heures		

Tableau III-1. Quelques conditions de synthèse de $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ données par la littérature.

III.2.3. procédure d'élaboration de nos échantillons

Dans le but de voir l'effet des conditions des traitements thermiques, et l'effet du dopage par l'oxyde de cérium, on a procédé à l'élaboration de deux séries différentes.

- ✓ **Série non dopée** : l'objectif de l'étude de cette série est de déterminer l'effet des différents paramètres de synthèse. Nous avons dans un premier temps déterminé les températures et durées minimales de traitements thermiques du mélange qui permettent d'obtenir une poudre de $(\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2)$ de bonne pureté, l'effet de la température et du temps pour différents traitements thermiques sont regroupés dans le tableau III.2.

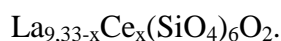
calcination		1 ^{er} Frittage		2 ^{ème} Frittage	
Température	Temps	Température	Temps	Température	Temps
1000°C	48heures	1200°C	24heures	1550°C	1heures
1200°C	3 heures	1400°C	3heures	1550°C	4heures
1200°C	12heures	1400°C	12heures	1550°C	8heures

Tableau III-2. Les conditions température-temps de calcination et frittage pour la phase $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$.

- ✓ **Série dopée** : l'objectif de l'étude de cette série est de voir l'effet du dopage par le cérium sur la microstructure (taille des cristallites et morphologie) et la conduction ionique des poudres obtenues. Les traitements thermiques utilisés pour sa préparation sont regroupés dans le tableau III.3.

calcination		1 ^{er} Frittage		2 ^{ème} Frittage	
Température	Temps	Température	Temps	Température	Temps
1200°C	12heures	1400°C	12heures	1550°C	8heures

Tableau III-3. Les conditions température-temps de calcination et frittage pour la phase



Les solutions solides $(\text{La}_{9,33-x}\text{Ce}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2)$ ($x=0, 0.1$ et 0.2) ont été synthétisées par réaction en phase solide à haute température à partir des oxydes suivants : oxyde de lanthane (, 99,98%, Fluka AG), oxyde de silicium SiO_2 et oxyde de cérium CeO_2 . L'oxyde de lanthane est préalablement chauffé à 1000 °C pendant 12 h avant son utilisation afin de décomposer toutes traces d'hydroxydes et d'hydrocarbonates formés lors de son stockage. Les oxydes de départ sont pesés dans les proportions stoechiométriques puis mélangés par broyage manuel dans un mortier d'agate, jusqu'à ce qu'il devienne homogène afin de subir le premier traitement thermique de calcination.

- La mise en forme :

Avant l'étape du frittage, les poudres broyées sont compressées avec une presse hydrostatique pour obtenir des pastilles cylindriques de 13mm de diamètre et de 1 à 3mm d'épaisseur. La pression utilisée est de 4t.cm^{-2} . Le but de cette opération est de rapprocher les grains des différentes phases pour diminuer le chemin de diffusion des atomes. Cela permet ainsi une augmentation de la fraction de la phase désirée. Quand il s'agit d'un frittage, l'opération favorise aussi une augmentation de la taille des grains en diminuant la porosité.

La mise en forme des pastilles est rarement utilisée avant la calcination, elle permet d'obtenir une cohésion de la masse.

- **Le frittage** est un traitement thermique de la poudre compactée. Cette opération permet d'obtenir une cristallisation solide. Le frittage peut être défini comme un processus par lequel un produit pulvérulent s'agglomère pour former un matériau dense sous l'action d'un traitement thermique, ou bien comme une consolidation sous l'action de la chaleur d'un matériau dispersé. Cette consolidation est accompagnée d'une augmentation de la densité qui se traduit par un retrait volumique.

Le protocole de synthèse par la réaction à l'état solide est représenté sur la Figure III.2.

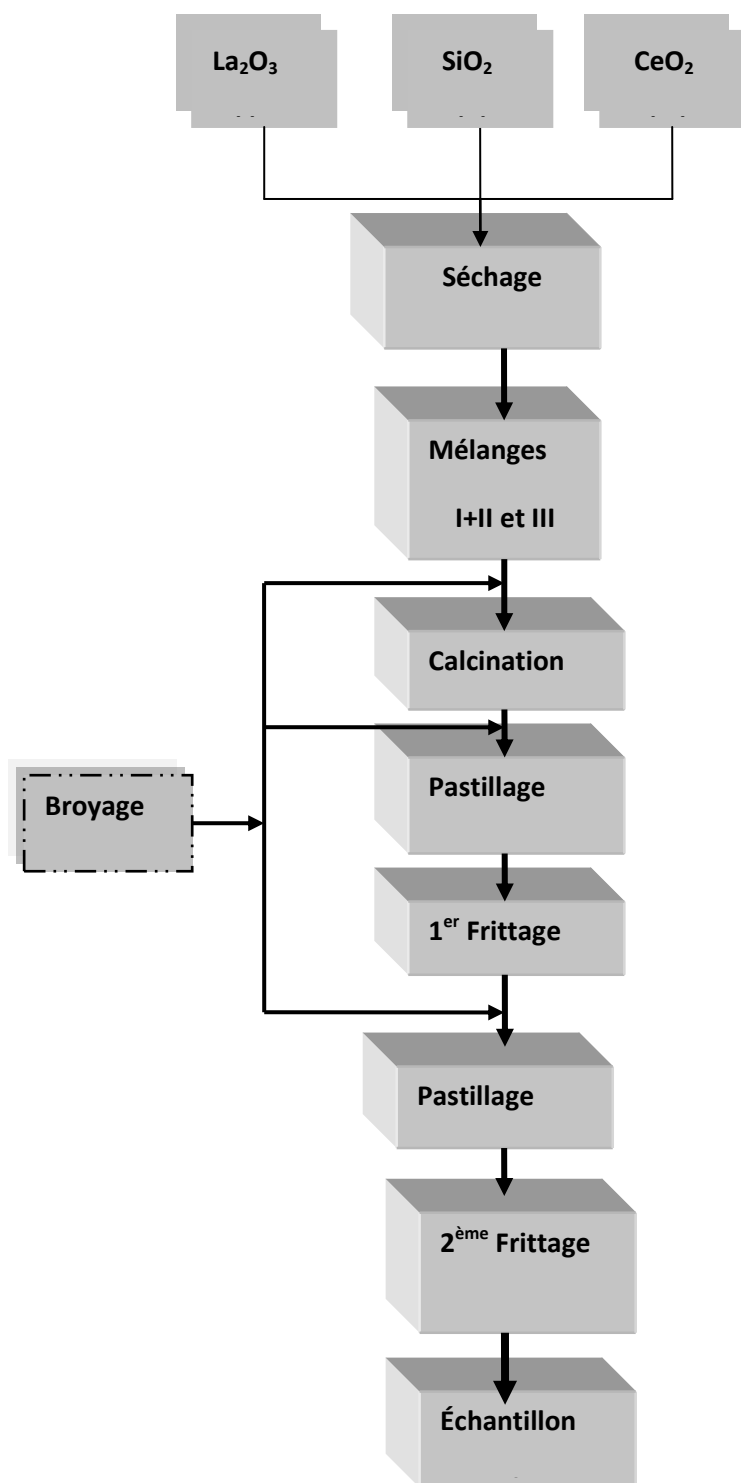


Figure III-2. Etapes de synthèses des phases $\text{La}_{9,33-x}\text{Ce}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ par réaction à l'état solide.

III.3. Techniques de caractérisation

Les techniques d'analyse mises en œuvre pour caractériser nos échantillons sont :

- La diffraction des rayons X (DRX) ;
- La microscopie électronique à balayage (MEB) ;
- La spectroscopie d'impédances électrochimiques(SIE) ;

III.3.1. Diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X permet d'identifier la structure fine des cristaux. Cette méthode utilise la diffraction des rayonnements qui interfèrent avec les atomes du cristal et permet d'identifier la nature des phases cristallisées (Figure III.3). Les rayonnements émis par des plans d'atomes (plans réticulaires) qui sont en phase vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté. La condition pour que les rayonnements soient en phase s'exprime par la loi de Bragg (Eq. III-1):

$$2 d_{(hkl)} \sin\theta = n \lambda \quad (\text{Eq. III-1})$$

où

n = ordre de diffraction (nombre entier) ;

λ = longueur d'onde du rayonnement X incident ;

$d_{(hkl)}$ = distance entre deux plans réticulaires (hkl) ;

θ = angle de diffraction.

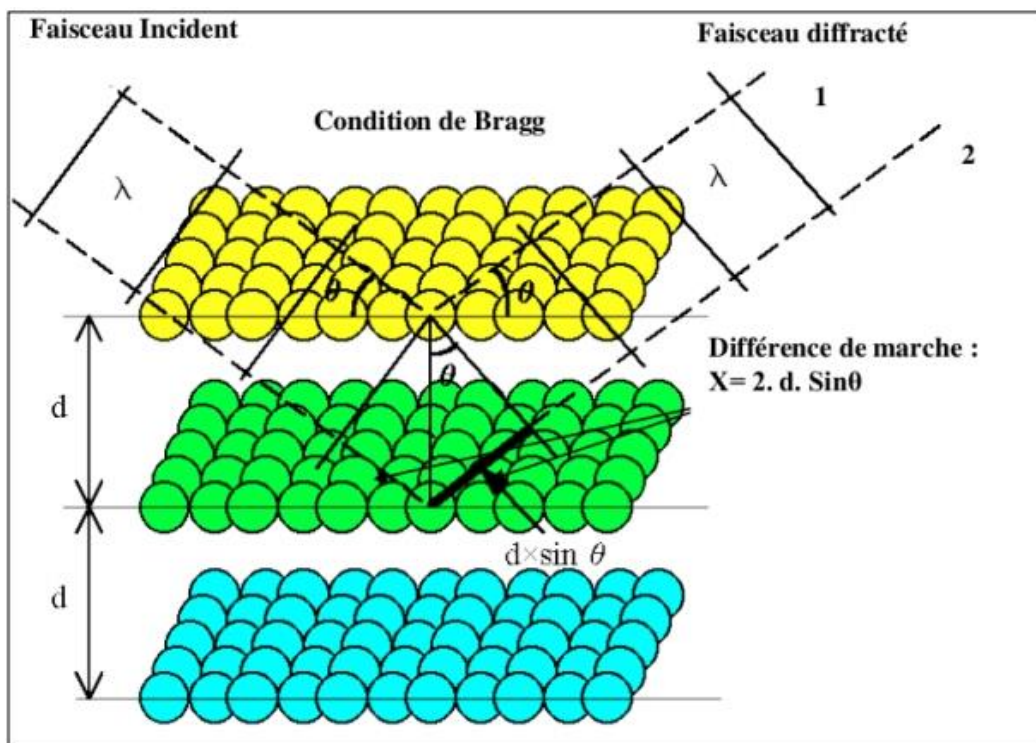


Figure III-3. Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plan (hkl), θ angle de Bragg.

De plus, nous pouvons déduire du diffractogramme X la taille moyenne des cristallites. Pour faire ces mesures, nous résolvons la formule de Scherrer appliquée à la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction (Eq. III-2):

$$D_{hkl} = K\lambda / (Hk\cos\theta) \quad (\text{Eq. III-2})$$

K : Facteur de forme ($\approx 0,9$ lorsque la largeur est à mi-hauteur).

λ : Longueur d'onde du rayonnement en Å.

Hk : Largeur angulaire à mi-hauteur Hk ou FWHM (Full Width at Half Maximum), en radian.

D_{hkl} : Taille moyenne des cristaux dans la direction hkl en Å.

Des analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées sur les échantillons élaborés à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 ADVANCE configuré en géométrie Bragg-Brentano (**Figure III.4**), équipé d'une anode en cuivre (CuK_α , $\lambda_1=1,5406$ Å, $\lambda_2=1,5443$ Å), d'un détecteur 1D Lynx eye et muni de fentes de Sollers avant et arrière de $2,5^\circ$. La collecte des données a été effectuée avec un temps d'acquisition égal à 5 s par pas de $0,02^\circ$, sur un intervalle allant de 10 à 80° en 2θ à température et air ambiants.



Figure III-4. Diffractomètre Bruker D8 ADVANCE.

III.3.1.1. Indexation des raies de diffraction

Après enregistrement du diagramme de DRX d'un échantillon, l'indexation des différentes raies de diffraction doit être faite afin de déterminer les paramètres de maille du composé en utilisant le Logiciel Jana 2006 [7]. Il s'agit alors d'attribuer à chaque raie de diffraction les indices de Miller des plans diffractants. Cette opération peut être faite en consultant une base de données. La plus utilisée est celle du Centre International des Données de Diffraction ou ICDD (pour International Center for Diffraction Data).

III.3.1.2. Affinement des paramètres de maille

La méthode utilisée pour l'affinement de la structure est basée sur la méthode de Rietveld.

La qualité d'un affinement est estimée par des « facteurs d'accord » qui permettent de comparer les mesures expérimentales et calculées. Les facteurs R_p et R_{wp} , calculés à partir des relations suivantes, sont les plus employés (Eq. III-3) (Eq. III-4) :

$$R_{WP}(\%) = 100. \sqrt{\frac{\sum_i w_i \cdot (y_{obs_i} - y_{calc_i})^2}{\sum_i w_i \cdot (y_{obs_i})^2}} \quad (\text{Eq. III-3})$$

$$R_p(\%) = 100. \frac{\sum_i |y_{obs_i} - y_{calc_i}|}{\sum_i y_{obs_i}} \quad (\text{Eq. III-4})$$

y_{obs_i} et y_{calc_i} étant respectivement les intensités observées et calculées au pas angulaire i , et w_i le poids attribué à l'intensité au pas angulaire i ; et la qualité du fit (goodness-of-fit) χ^2 est donné par (Eq. III-5) :

$$\chi^2 = \left[\frac{R_{WP}}{R_{exp}} \right]^2 \quad (\text{Eq. III-5})$$

III.3.2. Microscopie Electronique à balayage (M.E.B)

Le microscope électronique à balayage est un appareil d'analyse, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique échantillon solide.

Son utilisation est courante en biologie, chimie, sciences des matériaux, médecine et géologie.

Le fonctionnement du microscope est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ils forment une image dite électronique. Ils permettent aussi de déterminer la composition chimique de l'échantillon analysé ou l'une de ces phases.

Pour analyser nos échantillons, nous avons utilisée un microscope électronique à balayage Hitachi S3400 (**Figure III.5**).



Figure III-5. Microscope électronique à balayage Hitachi S3400.

III.3.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance est une technique expérimentale parfaitement adaptée à la mesure des propriétés électriques des matériaux. Elle permet de déterminer les propriétés de conduction (ionique et électronique) d'une composition mais aussi, en théorie, d'observer les différentes contributions à la conduction d'un matériau (grains, joints de grains, pores, défauts, etc.). L'échantillon est placé entre deux électrodes collectrices de courant.

III.3.3.1. Principe

La spectroscopie d'impédance consiste à imposer un potentiel constant au système étudié auquel on superpose une tension sinusoïdale d'amplitude donnée et de fréquence variable.

L'impédance électrique du système $Z(\omega)$ est le rapport entre la tension alternative appliquée

$$E(\omega) = E_0 \exp^{j\omega t} \quad \text{et le courant résultant} \quad I(\omega) = I_0 \exp^{j(\omega t + \varphi)}$$

E_0 et I_0 : sont respectivement l'amplitude de la tension et du courant,

ω : la pulsation du signal ($\omega = 2\pi f$ avec f la fréquence),

φ : le déphasage du courant par rapport à la tension.

j : le nombre complexe

t : le temps

III.3.3.2. Interprétation des diagrammes d'impédance

Nous avons principalement utilisé la représentation de Nyquist dans laquelle l'impédance est représentée dans un repère orthonormé cartésien. L'axe des abscisses correspond aux valeurs de Z' (partie réelle de Z) et celui des ordonnées à celles de Z'' (partie imaginaire de Z) (Eq. III-6).

$$Z = Z' + jZ'' \quad (\text{Eq. III-6})$$

L'impédance correspondant à un matériau conducteur ionique monocristallin peut être représentée par une résistance en parallèle avec une capacité. La représentation de Nyquist correspond à un demi-cercle de rayon égal à $R/2$, centré sur l'axe des réels (Re) (Figure III-6).

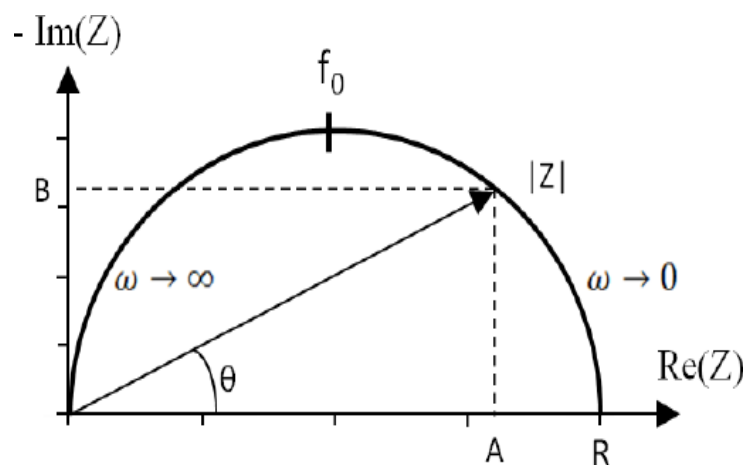


Figure III-6. Présentation de Nyquist d'un conducteur ionique monocristallin [8].

- Les valeurs remarquables sur le spectre de Nyquist sont :
- La résistance du système correspondant à l'intersection du cercle avec l'axe des réels :

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} [Re\{Z(\omega)\}] = 0 \text{ et } \lim_{\omega \rightarrow 0} [Re\{Z(\omega)\}] = R \quad (\text{Eq. III-7})$$

Le module $|Z|$ de l'impédance complexe est le vecteur reliant l'origine à tout point du cercle :

$$|Z| = \sqrt{A^2 + B^2} \quad \text{avec : } A = |Z| \cos(\theta) \text{ et } B = |Z| \sin(\theta) \quad (\text{Eq. III-8})$$

- L'argument du complexe correspondant à l'angle θ entre ce vecteur et l'axe des réels :

$$\theta = \arctan\left(\frac{B}{A}\right) \quad (\text{Eq. III-9})$$

La fréquence de relaxation f_0 étant la fréquence au maximum de la partie imaginaire de l'impédance, qui est caractéristique du circuit :

$$f_0 = \frac{1}{2\pi RC} \quad (\text{Eq. III-10})$$

Ainsi, à partir du diagramme de Nyquist, on peut déterminer la résistance R, la fréquence de relaxation f_0 au sommet du demi-cercle, et en déduire la capacité C du circuit.

Dans le cas d'un matériau polycristallin ou d'une céramique, le diagramme d'impédance peut prendre diverses formes, généralement complexes (Figure III-7), qui correspondent à la superposition des réponses dues aux grains de la céramique, aux joints de grains et aux électrodes.

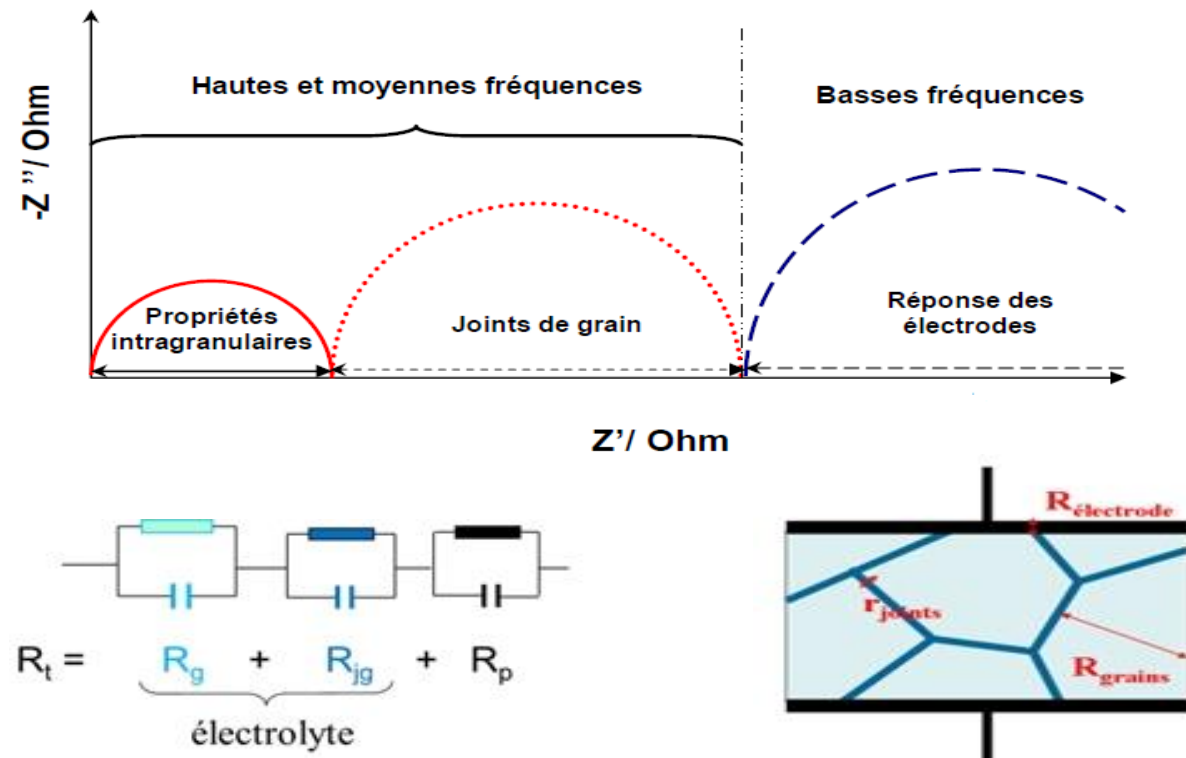


Figure III-7. Spectre d'impédance obtenu pour une céramique.

Dans les céramiques, on observe donc généralement trois domaines :

- ❖ à **haute fréquence (HF)**, apparaissent les phénomènes associés à la diffusion des ions dans les grains (propriétés intrinsèques du matériau). Pour un oxyde, la capacité intergranulaire est de l'ordre de 10^{-12} F à 10^{-11} F,
- ❖ à **fréquence moyenne (MF)**, on observe les phénomènes associés à la présence des éléments bloquants la conduction (pores, joints de grains, interface, fissures, phase secondaire...). Des capacités de l'ordre de 10^{-9} à 10^{-8} F sont attribuées à ce phénomène,
- ❖ à **basse fréquence (BF)**, sont identifiés les phénomènes associés à la réaction d'électrode (adsorption et diffusion des espèces gazeuses, réaction des espèces adsorbées au niveau des électrodes, transfert de charge, diffusion ionique). Les capacités associées sont inférieures à 10^{-6} F [9].

L'identification des trois contributions peut être déterminée en faisant varier différents paramètres expérimentaux comme par exemple :

- le facteur géométrique de l'échantillon
- la composition de l'échantillon : nature et concentration de l'oxyde dopant
- la microstructure du matériau étudié : taille des grains, nature et répartition des phases susceptibles de précipiter aux joints de grains, mono ou polycristal
- la pression partielle de l'oxygène
- la nature et la texture du matériau d'électrode : métal, semi-conducteur
- la densité de courant [8].

III.3.3.3. Modélisation par circuit équivalent

Comme nous venons de le voir, la réponse d'une céramique conductrice par ions oxyde peut être modélisée par l'association en parallèle d'une résistance et d'un effet capacitif. De façon grossière, la contribution des grains, des joints de grains et des électrodes correspond donc à l'association de trois circuits R//C en série.

Cependant, en général, l'expérience montre que les demi-cercles des diagrammes enregistrés ne sont pas parfaitement centrés [10, 11]. Afin de prendre en compte ces effets de non idéalité, l'élément capacitif pur est remplacé dans le circuit électrique équivalent par un élément à phase constante appelé CPE (Constant Phase Element) (**Figure III-8**).

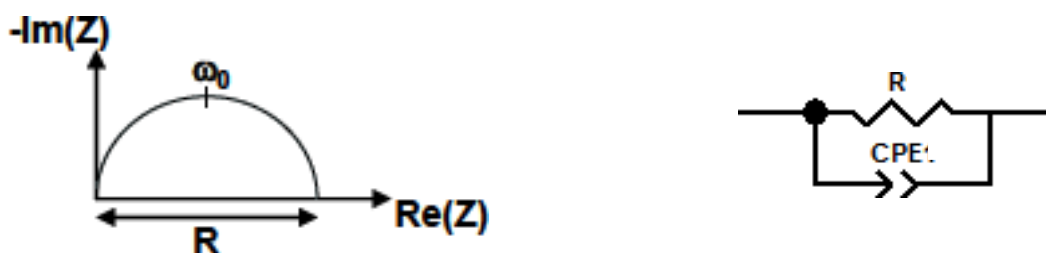


Figure III-8. Diagramme d'impédance avec son circuit équivalent correspondant à un CPE [12].

Le CPE est un dipôle à deux paramètres : une pseudo-capacité (exprimé en $F.s^{1-p}$) et un exposant p . Son comportement électrique ne peut pas être reproduit par combinaison des éléments de base R, C et L. Il produit une impédance complexe avec un angle de décentrage β (angle de dépression) constant dans le plan complexe (**Figure III-9**). Il remplace la capacité classique C [8]. L'impédance de l'élément CPE est donnée par l'équation III-11 :

$$Z(\omega) = \frac{1}{Q(j\omega)^n} \quad (\text{Eq. III-11})$$

où Q et n ($-1 < n < 1$) sont les paramètres spécifiques d'un CPE indépendants de la pulsation du signal alternatif de mesure et $j^2 = -1$.

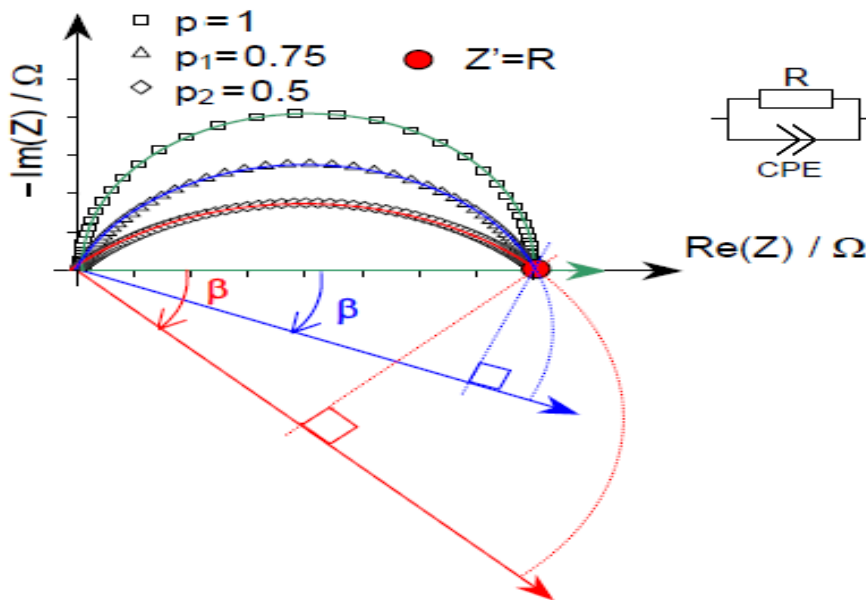


Figure III-9. Représentation d'un circuit (R//CPE) en fonction du paramètre p .

Pour notre étude, nous avons utilisé le programme Zview [13] pour modéliser les diagrammes d'impédance.

III.3.3.4. Evaluation de la conductivité et de l'énergie d'activation

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

$$\sigma = \frac{e}{RS} \quad (\text{Eq. III-12})$$

Avec e : épaisseur (en cm), S : surface (en cm^2), R : résistance (en Ω) et σ : conductivité ionique

(en S.cm-1) du matériau.

L'évaluation de la conductivité amène à considérer son évolution avec la température.

La dépendance thermique de la conductivité selon le modèle du saut activé est censée suivre une loi de type Arrhénius:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{KT}\right) \quad (\text{Eq. III-13})$$

La pente de la droite obtenue lors du tracé de $\ln(\sigma) = f(1000/T)$ donne alors accès à l'énergie d'activation E_a du processus de conduction.

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

Dans toute la suite de ce travail, la représentation selon $\log(\sigma) = f(1000/T)$ sera systématiquement utilisée, dans le but de faciliter la lecture directe des conductivités.

III.4. Description du blocage dans les conducteurs ioniques : Modèles de blocage

Pour rendre compte du phénomène de blocage de la conduction ionique dans les électrolytes solides, nous considérons qu'une certaine fraction de défauts ioniques (lacunes d'oxygène, oxygène interstitiel) assurant le transport est piégée ou bloquée par des bloqueurs. Ce blocage ionique est observé à basse température et à faible fréquence de mesure [14]. Afin de décrire le phénomène du blocage dans les conducteurs ioniques, plusieurs modèles et interprétations sont proposés dans la littérature.

III.4.1. Modèle série

Le modèle série a été développé par J. E Bauerle [15] pour établir une corrélation entre la réponse électrique et la microstructure des échantillons denses de type zircone. Les défauts de microstructure étudiés dans ce cas sont les joints de grains. Ces derniers sont constitués d'une zone de contact en vrac entre les grains et d'une zone ou phase précipitée, à base d'impuretés dont la conduction par ions O^{2-} est très faible. Le circuit équivalent à ce modèle est représenté sur la figure III.10. Il associe en série les termes résistifs relatifs à la contribution spécifiques des grains (R_{bulk} , C_{bulk}) et à la contribution des joints de grains (R_{jg} , C_{jg}) :

- R_{bulk} résistance spécifique du matériau

- C_{bulk} représente la capacitance résultant des propriétés diélectriques spécifiques intragranulaires

- R_{jg} est une résistance de "constriction" des lignes des courants entre les grains dans les zones contenant une phase intermédiaire (non conductrice)
- C_{jg} est la capacitance associée à la phase intermédiaire présente aux joints des grains.

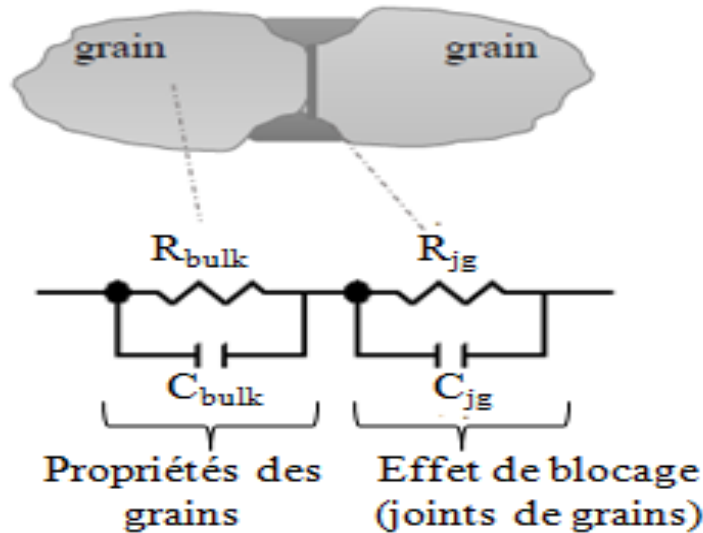


Figure III-10. Modèle série : description microscopique et circuit équivalent [16].

III.4.2. Modèle de brick layer

Le modèle précédent ne rend pas compte de l'orientation relative des joints de grains par rapport au champ électrique. Pour corriger ce problème, Van Dijk et Burggraaf [17] ont introduit le modèle de brick layer. Dans ce modèle, les grains sont assimilés à des cubes d'arête d_g , séparés par des joints de grains d'épaisseur δ_{jg} . Les auteurs de ce modèle admettent qu'il n'y a pas blocage des porteurs de charge lorsque les joints de grains sont parallèles au champ électrique appliqué.

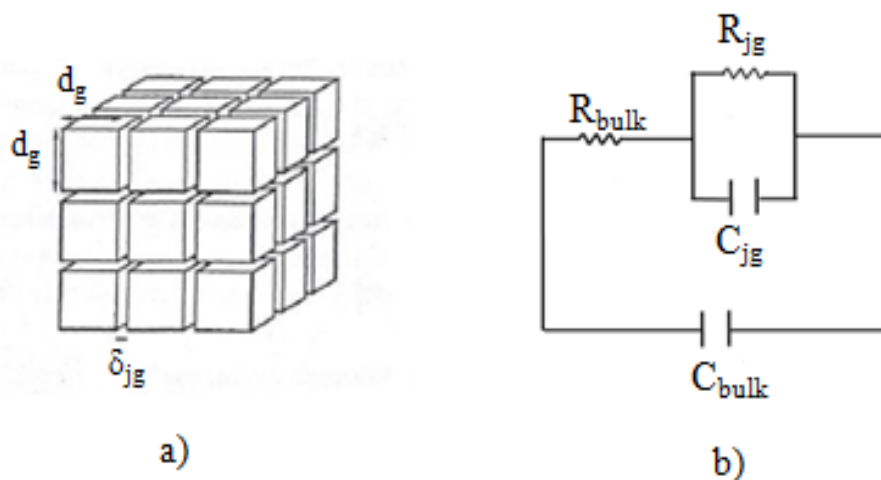


Figure III-11. Modèle brick layer : a) description microscopique et b) circuit équivalent [11].

Le circuit électrique équivalent, présenté dans la figure III.11, dérive de celui du modèle en série. R_{bulk} et C_{bulk} sont la résistance et la capacitance spécifique du matériau, R_{jg} et C_{jg} sont associés aux joints de grains.

III.4.3. Modèle parallèle

Schouler [18] et Bernard [19] proposent une interprétation différente du phénomène de blocage. Ils supposent que les deux grains en contact sont limités par une interface (figure III.12). Cette dernière est constituée d'une zone libre de toute phase intermédiaire (zone 1) et de zone occupée par une phase intermédiaire ségréguée, supposée isolante (zone 2). Dans ces conditions, l'ensemble de porteurs de charge sont séparables en deux catégories :

- Les ions qui traversent les joints de grains là où l'interface est libre de toute phase intermédiaire.
- Les ions qui sont bloqués aux joints de grains où la phase intermédiaire est présente de part et d'autre des joints de grains.

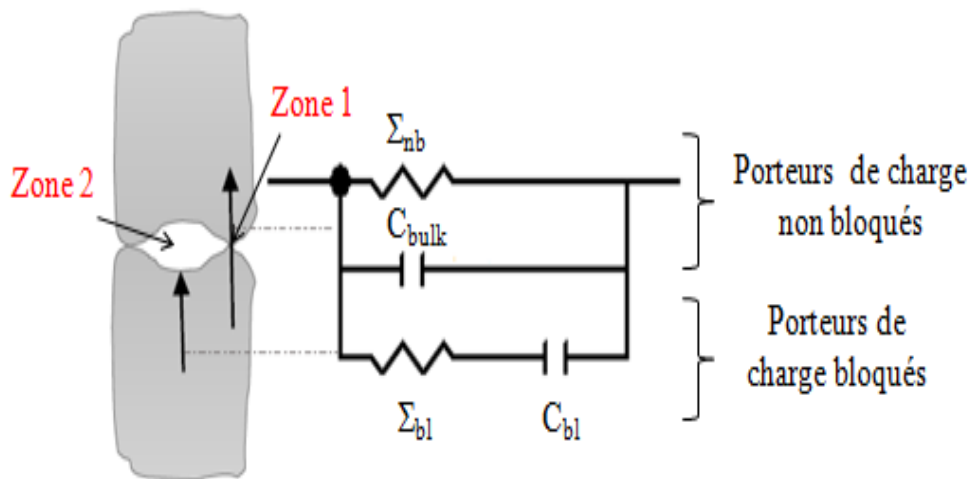


Figure III-12. Description microscopique et circuit équivalent du modèle parallèle [11].

Le circuit électrique équivalent comprend donc deux branches en parallèle représentant le comportement électrique de deux catégories de porteurs de charge. La zone bloquante des porteurs de charge est modélisée par un pseudo capacitance bloquante C_{bl} en série avec une conductance bloquée Σ_{bl} représentant les ions bloqués. La zone non bloquante est modélisée par une capacitance non bloquante C_{bulk} en parallèle avec une conductance non bloquée Σ_{nb} , caractéristique des ions non bloqués.

La conductance spécifique au matériau Σ_{bulk} est la somme de la conductance due aux porteurs de charge non bloqués, Σ_{nb} , et de celle des porteurs de charge bloqués Σ_{bl} . Le modèle parallèle est

indépendant de la nature chimique du bloqueur ; il est considéré comme modèle géométrique en opposition au modèle série qui se rapproche plus d'un modèle chimique [16].

D'un point de vue quantitatif, le phénomène de blocage est caractérisé par un facteur adimensionnel de blocage défini par:

$$\alpha_R = \frac{\sum bl}{\sum bulk} \quad (\text{Eq. III-14})$$

Il peut être aussi calculé à partir de la représentation en impédance en utilisant l'équation suivante :

$$\alpha_R = \frac{R_{BF}}{R_{HF} + R_{BF}} \quad (\text{Eq. III-15})$$

Le facteur de blocage est indépendant du facteur géométrique de la cellule de mesure. Cette propriété est très importante et permet de comparer des résultats provenant de sources différentes et d'utiliser des configurations de cellule de mesure dont le facteur géométrique ne peut pas être défini avec précision [16].

Les modèles série, parallèle et de brick layer prennent en compte uniquement le blocage de la conductivité ionique en raison de la présence d'une phase peu conductrice mais ils ne tiennent pas compte du rôle de la conductivité ionique de la matrice sur les phénomènes de blocage. Aucune explication pleinement satisfaisante de la disparition du blocage à haute température n'est présentée. Toutes ces explications se réfèrent à l'action d'impuretés suggérées aux joints de grains, susceptibles de se dissoudre dans la matrice à haute température [19].

En développement du modèle parallèle, un modèle empirique a été proposé par R. Kleitz et al.[14] qui rend compte du blocage d'une partie des porteurs de charges par les défauts microstructuraux, c'est-à-dire les interfaces internes de la céramique frittée (joints de grains, porosité, inclusion de phases isolante, ...). Les auteurs utilisent la dénomination « bloqueurs » pour toute interface interne. Ils mettent en évidence l'effet des propriétés diélectriques de ces bloqueurs sur la distribution des lignes de champ électrique. Le principe de ce modèle est schématisé dans la figure III.13. Dans ce modèle, on considère que les porteurs de charge sont bloqués par un bloqueur d'épaisseur l et de surface S , dans un certain volume schématisé par les zones en noir. Les paramètres l , S et la constante diélectrique ϵ du bloqueur caractérisent le pseudo capacitance bloquante décrite dans le circuit équivalent présenté sur la figure III.9.

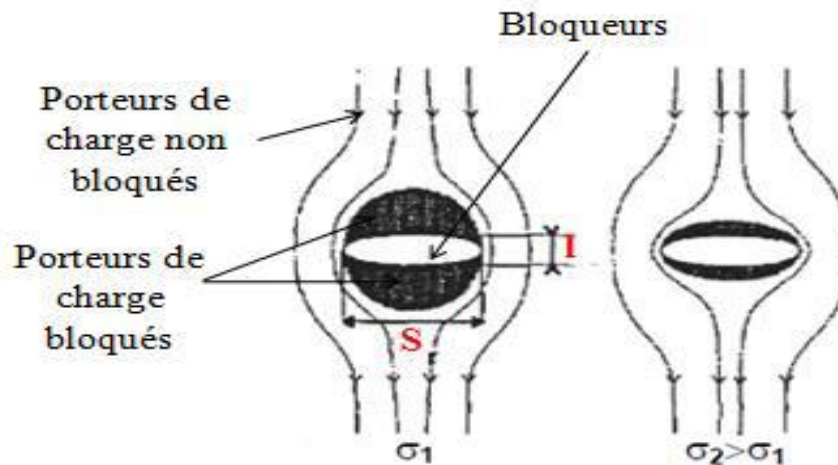


Figure III-13. Principe du modèle de la conductance bloquée [14].

A basse température et à faible conductivité de la matrice, les porteurs de charge n'arrivent pas à traverser les bloqueurs. Ils restent bloqués dans une zone dans la matrice sous forme d'espaces bloquants de chaque côté du bloqueur (espace en noir dans la figure III.13). Quand la température augmente et par conséquent la conductivité augmente ($\sigma_2 > \sigma_1$), les lignes de courant se resserrent autour du bloqueur, ce qui provoque la diminution du volume bloquant apparent. Cette caractéristique explique la cause de disparition du blocage et de la diminution du facteur de blocage suite à l'augmentation de la température. La figure III.14 montre la diminution du facteur de blocage avec l'augmentation de la température dans le cas des échantillons de zircone yttrée (YSZ) et des composites YSZ- Al_2O_3 [14]. De plus, on voit que l'ajout d'une phase isolante à la zircone (phase non conductrice, bloquante) conduit à un fort blocage de la conductivité ionique, d'où l'augmentation de α_R .

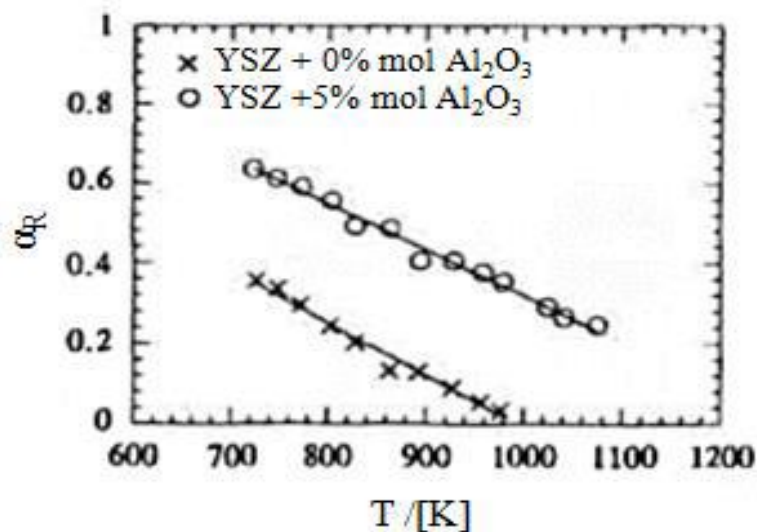


Figure III-14. Variation du facteur de blocage en fonction de la température pour des échantillons de zircone yttrée et de composite zircone yttrée-alumine [14].

Le modèle de la conductance bloquée est très simple et rend en compte les phénomènes de blocage de natures différentes : joints de grains, fissures dans des monocristaux, inclusion d'une deuxième phase isolante, pores, impuretés ségréguées aux joints de grains etc. Il a été formulé comme suit :

« La quantité de porteurs de charge bloquée, et en conséquence la conductance bloquée, sont simplement proportionnelles au volume total des espaces bloqués [20]».

III.5. Montage et procédure expérimentale

La cellule expérimentale, utilisée à l'UCCS (Unité de Catalyse et Chimie du Solide) de l'université Lille1 pour les mesures d'impédances (figure III.15), est constituée de deux électrodes en or et de deux grilles d'or enserrant l'échantillon étudié.

L'appareil de mesure utilisé est un analyseur de fréquence (FRA, Frequency Response Analyzer) de type SOLARTRON SI 1255. Le contact électrique avec le matériau d'électrolyte est assuré par une encre conductrice à base d'or, qui a été appliqué sur les deux faces des pastilles et recuite à 800 °C.

Pour la mesure de la conductivité électrique des échantillons, nous avons utilisé un montage de mesure muni d'un porte-échantillon triple qui permet l'étude électrique simultanée de trois échantillons dans les mêmes conditions. Ce montage est décrit dans la figure III.15.

L'échantillon est placé dans la cellule de mesure entre deux électrodes d'or reliées aux câbles de mesure. Ceux-ci sont connectés à l'analyseur de réponse en fréquence (impédance-mètre). Une grille d'or, pressée sur chaque électrode, assure le drainage du courant sur toute la surface de l'électrode et renforce ainsi son caractère équipotentiel. Un thermocouple, placé à proximité des échantillons, permet la mesure de la température.

Les mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique ont été effectuées entre 300°C et 800 °C tous les 25 °C, en laissant 20 min à chaque palier pour permettre la stabilisation thermique du système. La tension continue de polarisation (UDC) appliquée est nulle, la fréquence du signal sinusoïdal est comprise entre 4 MHz et 0,1 Hz et son amplitude est fixée à 500 mV. Les données recueillies sont ensuite traitées avec le logiciel *Zview* 2.13

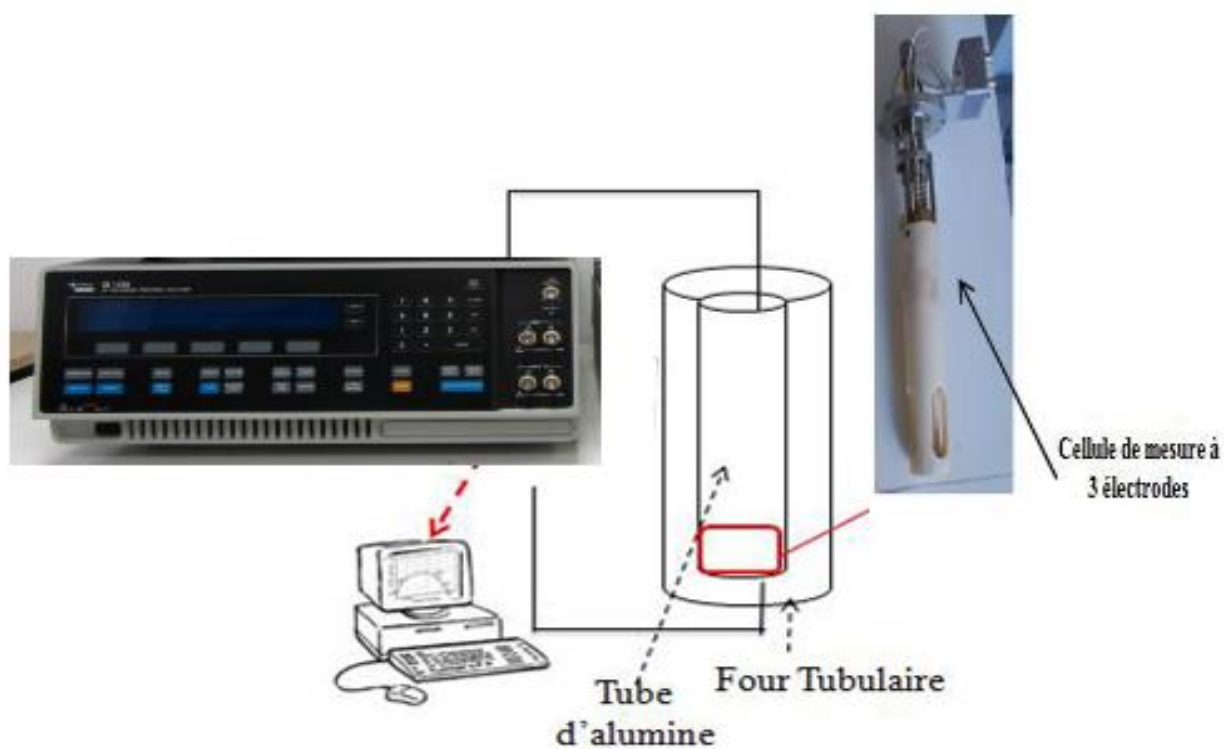


Figure III-15. Représentation schématique du dispositif expérimental pour les mesures électriques par spectroscopie d'impédance complexe.

Références bibliographiques

- [1] Gale, J.D. GULP : A computer program for the symmetry-adapted simulation of solids. Chem. Soc., Faraday Trans. (1997), **93** (4), 629-637 (1997).
- [2] Losilla, L. E.R., Martinez-Lara, M. et al., Interstitial oxygen in oxygen-stoichiometric apatites, Mater. Chem., **15**, 2489-2498 (2005).
- [3] Nakayama, S., Sakamoto, M. : Electrical properties of new type high oxide ionic conductor RE₁₀Si₆O₂₇ (RE = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy). Eur. Cer. Soci. **18**, 1413-1418 (1998).
- [4] Kolitsch, U., Seifert, H.J. et al. :The identity of monoclinic La₂O₃ and monoclinic Pr₂O₃ with La_{9.33}(SiO₄)₆O₂ and Pr_{9.33}(SiO₄)₆O₂, respectively." Journal of Solid State Chemistry. **120**, 38-42(1995).
- [5] Sansom, J.E.H., Riching, D. et al. :A powder neutron diffraction study of the oxide-ion-conducting apatite-type phase, La_{9.33}Si₆O₂₆ and La₈Sr₂Si₆O₂₆. Sol. Sta. Ion.**139**, 205-210(2001).
- [6] Christensen, A.N., Hazell, R.G., et al. :Synthesis, crystal growth and structure investigations of rare-earth disilicates and rare-earth oxyapatites. Acta Chemica Scandinavia **51** : 37-43(1997).
- [7] Petricek, V., Dusek, M., Palatinus, L.: JANA2006, the crystallographic computing system. Institute of Physics, Praha
- [8] Constantin, G., Interfaces et durabilité d'un cœur de pile à combustible à oxyde solide fonctionnant à température intermédiaire, 2012, Université de Grenoble.
- [9] Preux, N., A la recherche de nouveaux matériaux d'électrolyte et de cathode pour SOFC : Webrite et Cobaltite, 2010, Université de Lille1.
- [10] Mulder, W.H., et al., Tafel current at fractal electrodes: Connection with admittance spectra. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1990. 285(1-2): p. 103-115.
- [11] Schiller, C.A. and W. Strunz, The evolution of experimental dielectric data of barrier coatings by means of different models. Electrochimica Acta, 2001. 46: p. 3619-3625.
- [12] Hammou, A. and S. Georges, Electrochimie des solides: exercices corrigés avec rappels de cours. 2014: EDP sciences.
- [13] Zview version 3.1 Scribner Associates Inc. copyright 1990-2007.
- [14] Kleitz, M., Dessemond, L. M., Steil, C. :Model for ion-blocking at internal interfaces in zirconias, Sol. Sta. Ion. **75**. 107-115(1995).

- [15] Bauerle, J. E. : Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method. *Phys. Chem. Sol.* **30** .2657-2670 (1969).
- [16] Dessemond, L. **thèse de doctorat** «Spectroscopie d'impédance des fissures dans la zircone cubique», INPG, France (1992).
- [17] Van Dijk, T., Burggraaf, A. J. : Grain boundary effects on ionic conductivity in ceramic $Gd_xZr_{1-x}O_{2-(x/2)}$ solid solutions, *Phys. Sta. Solidi A*, **63**, 229-240 (1981).
- [18] Schouler, E. **thèse de doctorat**, Etude de cellules à oxyde électrolyte solide par la méthode des impédances complexes : applications à la mesure précise de la conductivité et à l'étude de la réaction d'électrode à oxygène, Grenoble, France (1979).
- [19] Bernard, H. **thèse de doctorat**, Microstructure et conductivité de la zircone stabilisée frittée, Grenoble, France (1980).
- [20] Georges, S. : **thèse de doctorat**, Etude de nouveaux conducteurs par ions O^{2-} dérivés de $La_2 Mo_2 O_9$ », Université de Maine, France (2003).

CHAPITRE IV
RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation et la discussion des résultats obtenus par les différentes techniques de caractérisation décrites au chapitre III.

Au premier lieu, l'étude de chaque série est débutée par une étude structurale (DRX) pour suivre la formation de la phase désirée et de déterminer les paramètres de maille. Par la suite, l'analyse au microscope électronique à balayage (MEB) nous donne des informations microstructurales supplémentaires sur la morphologie et la taille des grains.

Dans un deuxième temps, les propriétés électrochimiques des céramiques seront étudiées et discutées.

IV.I. Etude de la série non dopée

I.1. Etude structurale

I.1.1 Caractérisation par diffraction des rayons X

A- Calcination

Le diagramme de DRX réalisé sur les poudres calcinées à différentes températures et temps entre 1000°C et 1200°C (figure IV.1) indiquent que dès 1000°C l'échantillon est cristallisé avec la présence de la phase initiale $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, les deux phases secondaires La_2SiO_5 et $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ainsi que l'oxyde de lanthane La_2O_3 .

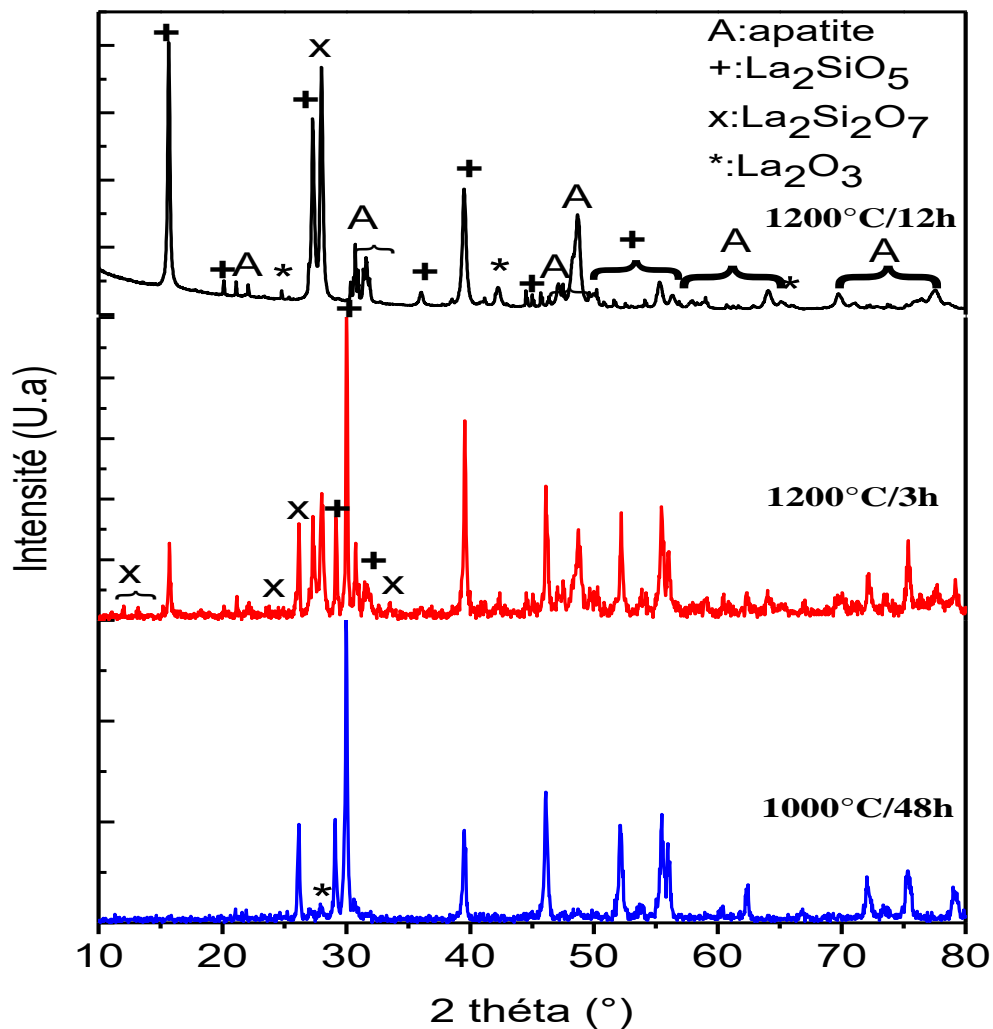


Figure IV- 1. Diagramme de DR X de la poudre calcinée à : 1000°C/48h ; 1200°C/3h et 1200°C/12h.

Le diagramme de diffraction des rayons X de la Figure IV- 1 montre que pour une calcination à 1000°C/48h, la phase qui s'est formée majoritairement est La_2SiO_5 avec un pic plus intense et une fraction volumique 51,75%. La phase apatite $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, la phase secondaire $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et l'oxyde de lanthane sont présents avec des pics moins intense et des fraction volumiques faibles (tableau IV.1). Le diagramme de diffraction des rayons X pour les deux autre échantillons calciné à 1200°C pendant 3h et 12h montre que La phase apatite $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ est prépondérante, avec une fraction volumique varie de 43,91 à 50, 31% (tableau IV.1). Les deux phases secondaires et l'oxyde de lanthane sont également apparus en différent quantité (tableau IV.1).

L'intensité des pics de la phase apatite pour l'échantillon calciné à 1200°C/12h est parfaitement comparable à ceux issus des deux échantillons calciné à 1200°C/3h et 1000°C/48h.

La détection de ces deux phases secondaires avec l'oxyde de lanthane traduit le fait que le mélange n'est probablement pas suffisamment homogène ou que la durée et/ou la température du traitement thermique n'est pas suffisante.

Concernant la phase secondaire $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, nous remarquons qu'elle est faiblement détectée. Ces phases secondaires ou intermédiaires sont issues de la décomposition des précurseurs de départ.

Comme l'ont montré des travaux précédents [1-3], la présence de ces phases est due à la faible température de synthèse. En effet, afin d'obtenir une poudre d'oxyapatite complètement pure, il faudrait effectuer la synthèse à plus haute température (supérieure à 1200°C).

	$\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}\%$	$\text{La}_2\text{SiO}_5\%$	$\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7\%$	$\text{La}_2\text{O}_3\%$
1000°C/48h	22,82	51,75	15,75	10,16
1200°C/3h	43,91	30,98	6,39	18,70
1200°C/12h	50,31	30,25	15,42	4,02

Tableau IV-1. Fraction volumique des différentes phases de la poudre calcinée à : 1000°C/48h ; 1200°C/3h et 1200°C/12h.

B- Frittage

Les trois échantillons calcinés précédemment correspondent à un 1^{er} frittage. Les conditions température-temps du 1^{er} frittage sont regroupées dans le tableau III.2 (chapitre III).

La figure IV.2 représente le diagramme de diffraction des rayons X réalisé après le premier frittage. Ce diagramme permet de constater que la phase apatite est prépondérante. Une petite

quantité d'oxyde de lanthane est encore décelable. La phase secondaire La_2SiO_5 est également apparue en petite quantité. La phase $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ est détectée avec une très faible quantité.

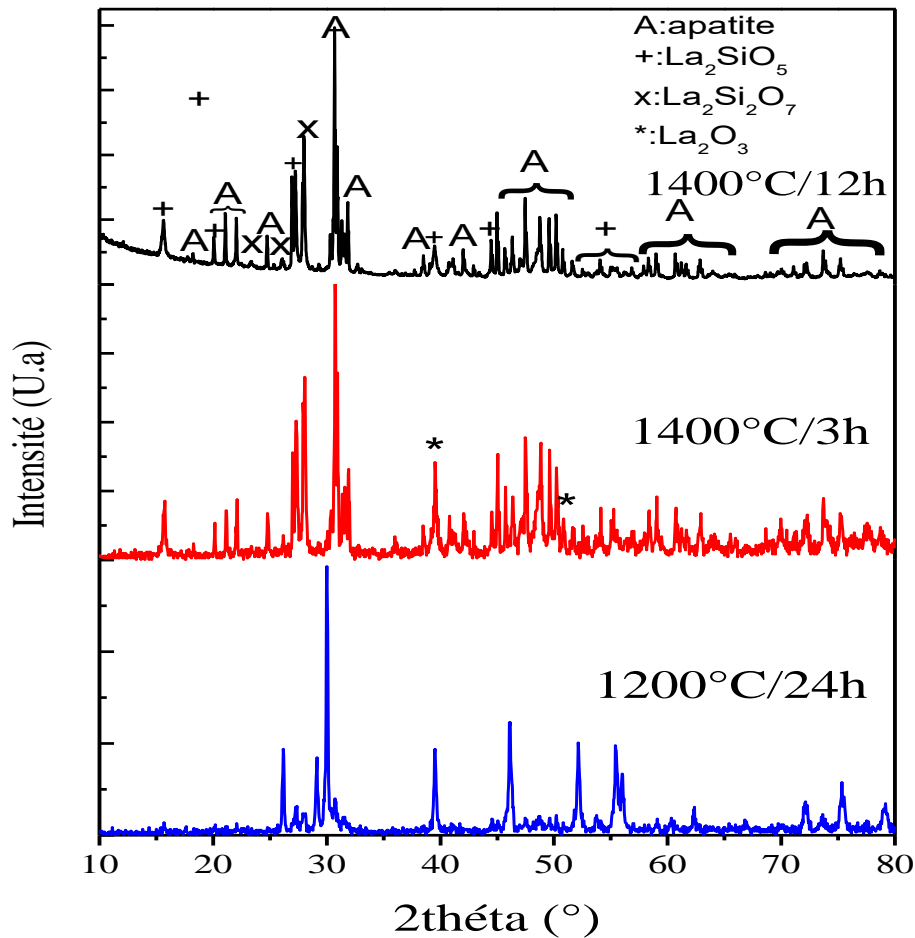


Figure IV-2. Diagramme de DR X des échantillons $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ après le premier frittage à :1200°C/24h ; 1400°C/3h et 1400°C/12h.

Le diagramme de diffraction des rayons X de la Figure IV- 2 montre que pour un frittage à 1200°C/24h, la phase apatite est prépondérante.

Le diagramme de diffraction des rayons X réalisé après frittage à 1400°C pendant 3h et 12h (figure IV.2) montre bien que la phase $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ devient plus prépondérante avec des fractions 71,39 et 74,96% (tableau IV.2) et des pics caractéristiques de l'apatite plus intenses. Le résultat le plus important de cet essai est que l'oxyapatite $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ est bien formée aux températures supérieures ou égales à 1400°C. On observe aussi, qu'avec l'augmentation de la température et la durée de frittage les pics sont décalés vers des valeurs de 2θ élevées.

	$\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ %	La_2SiO_5 %	$\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ %	La_2O_3 %
1200°C/24	45,24	30,70	15,87	8,16
1400°C/3h	71,39	19,49	4,98	4,12
1400°C/12	74,96	18,25	3,87	2,90

Tableau IV-2. Fraction volumique des différentes phases après le 1^{er} à : 1200°C/24h ; 1400°C/3h et 1400°C/12h.

Donc, d’après le diagramme de diffraction des rayons X (Figure IV- 2) et les valeurs de la Fraction volumique des différentes phases (Tableau IV-2.) on peut dire qu’avec l’augmentation de la température et la durée de frittage les pic de la phase apatite devient plus intense et ça fraction volumique devient plus élevée.

Les échantillons ont été rebaroyés de nouveau et remis sous forme des pastilles à une pression de 5 tonnes pour subir le cycle de frittage final à une température de 1550°C pendant des durées variables 8 heures, 4 heures et 1heurs voir Tableau (III.2).

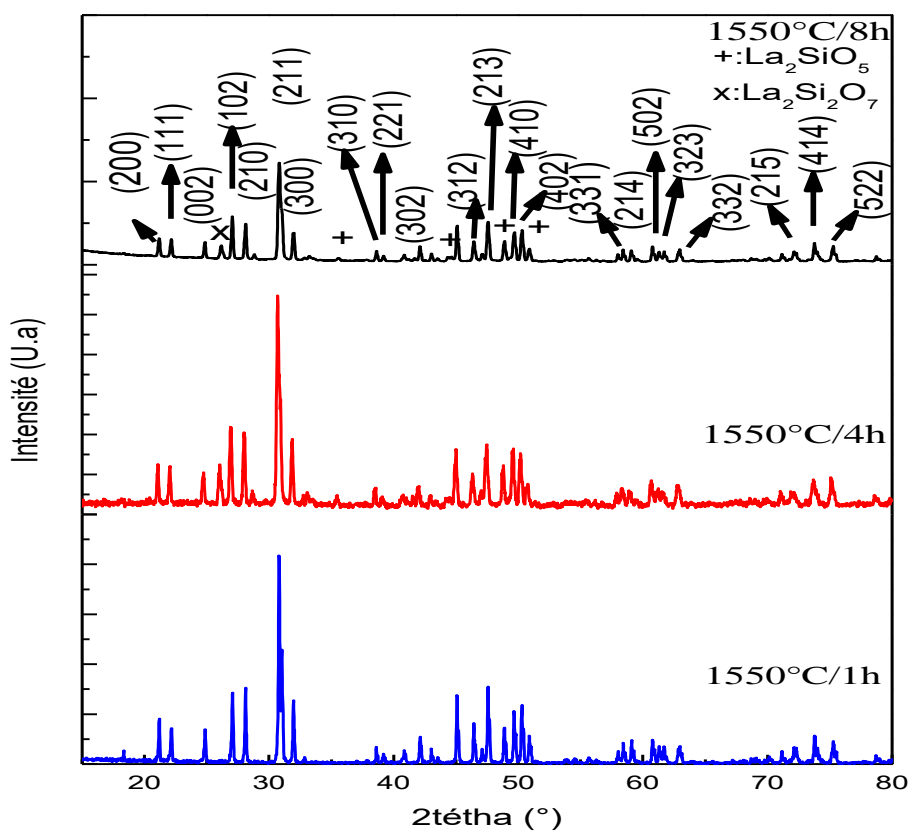


Figure IV-3. Diagramme de DR X des échantillons $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{26}$ après le 2^{ème} frittage à : 1550°C/1h ; 1550°C/4h et 1550°C/8h.

Cette température est inférieure à celle habituellement utilisée par certains auteurs qui préconisent des températures généralement supérieures à 1650°C avec des durées très variables, pour l'obtention d'échantillon avec une bonne proportion de la phase $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ [4- 7].

Le diagramme de diffraction des rayons X (Figure IV.3) indique que la phase apatitique est cette fois-ci particulièrement plus prépondérante avec des pics plus intenses. La diminution importante de l'intensité des pics pour les deux phases secondaire La_2SiO_5 et La_2SiO_5 fait accroître leurs fractions volumiques.

Les pics caractéristiques du silicate de lanthane sont représentés sur la figure IV.4. Ceci est utilisé pour identifier le diagramme de diffraction expérimental des échantillons obtenus.

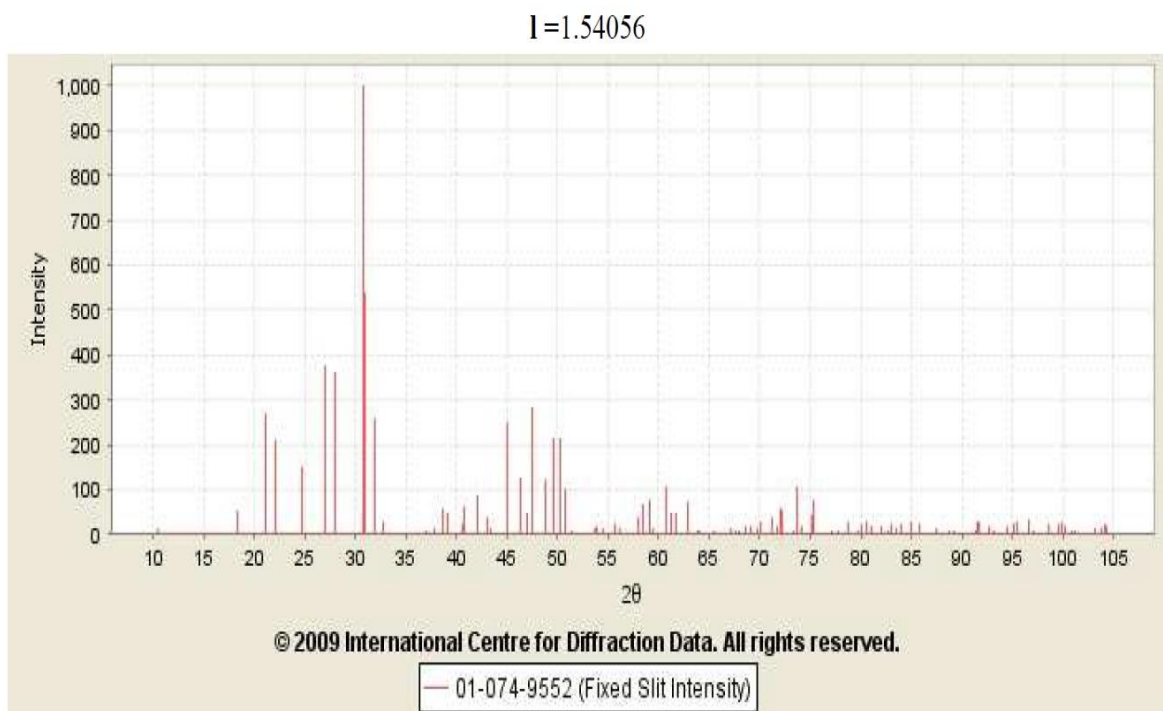


Figure IV- 4. Fichier de référence ICDD pour Lanthanum silicate (ref. 01-074-9552).

Les phases présentes dans nos échantillons sont identifiées par comparaison avec le fichier de référence ICDD (International Center for Diffraction Data). Les fichiers PDF (Powder Diffraction File) sont utilisés pour identifier les composants synthétisés sont indiqués dans le tableau IV.1.

Composés	Formules	N° PDF
Silicate de lanthane	$\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$	00-074-9552
Silicate de lanthane	La_2SiO_5	00-040-0234
Silicate de lanthane	$\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	00-047-0452
Oxyde de lanthane	La_2O_3	00-022-0641

Tableau IV- 3. Les fichiers PDF des composés présents dans nos échantillons.

L'analyse des trois diagrammes des rayons X indique que pour avoir de l'oxyapatite la plus pure possible avec le minimum de phases secondaires néfastes à la conductivité ionique, il est nécessaire de synthétiser les poudres à 1550°C pendant des durées importantes ($\geq 8\text{h}$).

I.1.2 Discussion sur le mécanisme de formation des phases secondaires La_2SiO_5 et $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

La synthèse à haute température de l'oxyapatite $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, à partir d'oxyde de lanthane et de silice, conduit à la formation de deux phases secondaires contenant du lanthane et du silicium, à savoir La_2SiO_5 et $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

D'après les caractérisations par diffraction des rayons X, réalisées lors des différentes étapes de synthèses précédentes, La_2SiO_5 semble se former dans les premiers instants de la réaction, puis tend à disparaître si le deuxième frittage à haute température (1550°C) est prolongé. Par contre, $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ se forme simultanément, mais reste présente quelle que soit la durée du cycle thermique. Ce paragraphe a pour but d'essayer de comprendre les phénomènes régissant la formation puis la disparition (ou la persistance) de ces phases.

Si on se réfère au diagramme de phases binaire $\text{La}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ de la figure II.2, le mélange correspondant à la stoechiométrie de la réaction de synthèse ($28/6 \text{ La}_2\text{O}_3 + 6 \text{ SiO}_2 \rightarrow \text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$) implique des proportions en moles de 43,75% d'oxyde de lanthane et 56,25% de silice. A 1400°C, on se trouve dans le domaine noté $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 + \text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (à savoir La_2SiO_5 et $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$). Ce diagramme date de 1962, la phase apatitique n'y est pas répertoriée. Le rapport La/Si de l'apatite est égal à $14/9 = 1,556$. Celui de La_2SiO_5 est égal à 2, et celui de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ est égal à 1.

En conséquence, par rapport à l'apatite, La_2SiO_5 est une phase excédentaire en lanthane, et $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ est excédentaire en silicium. Nous pouvons donc penser que l'une ou l'autre de ces phases se formera si localement qu'on se trouve avec un léger excès d'oxyde de lanthane ou de silice par rapport à la stoechiométrie censée donner l'apatite.

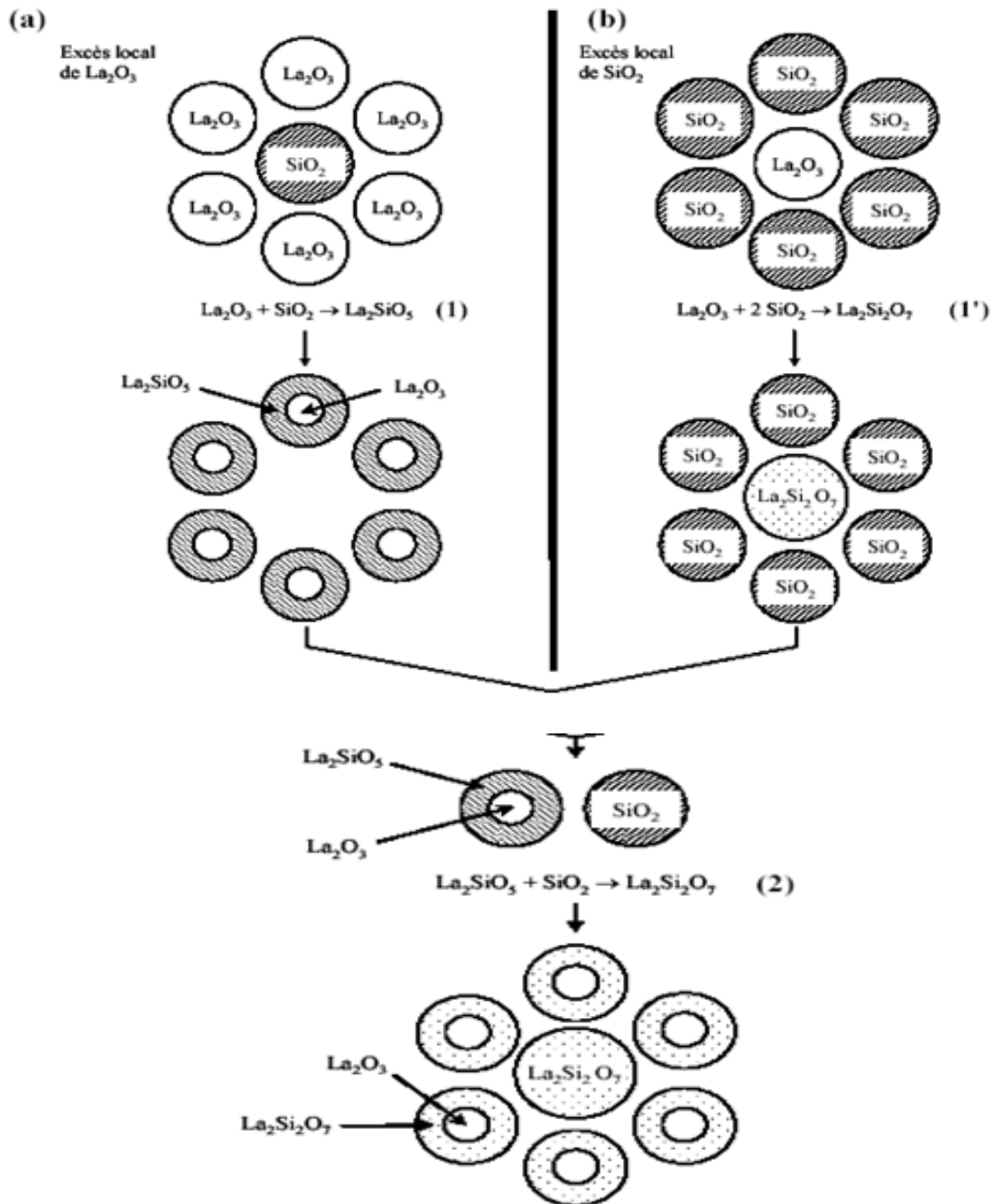


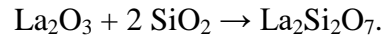
Figure IV-5. Mécanisme réactionnel proposé dans le cas d'un excès local de l'un et l'autre des réactifs.

La figure IV.5 illustre les mécanismes réactionnels possibles dans l'une ou l'autre de ces configurations. Considérons en première hypothèse que lorsque l'énergie apportée par la température de calcination est suffisante, il y a réaction par dissolution de la silice dans l'oxyde de lanthane. Dans le cas d'un excès local d'oxyde de lanthane (a), nous avons donc dissolution complète d'un grain de silice dans les grains d'oxyde de lanthane environnants selon la réaction



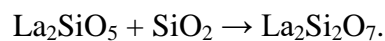
Le grain de silice se trouve donc entièrement consommé par la réaction et laisse un déficit. Le silicate de lanthane formé est ainsi localisé à la surface des grains d'oxyde de lanthane, dont l'excès reste confiné au cœur des grains.

Si c'est la silice qui est en excès (b), la phase secondaire excédentaire en silicium se forme selon la réaction (1') :



Les grains de silice voient leur dimension réduite de par leur participation à la réaction. Le grain d'oxyde de lanthane est totalement converti en $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

Ces deux réactions se passent simultanément, selon les hétérogénéités locales du mélange. Nous pouvons également imaginer que si le traitement thermique se prolonge, les produits des réactions précédentes (grains de La_2O_3 "enrobés" de La_2SiO_5 et grains de SiO_2 restant après consommation de l'oxyde de lanthane de la réaction (1')) sont susceptibles de se retrouver suffisamment proches les uns des autres pour permettre une réaction enrichissant la phase secondaire déficitaire en silicium selon la réaction (2) :



La présence des zones d'hétérogénéité dans le mélange conduirait donc (avec des traitements thermiques suffisamment longs pour le permettre) à deux types de grains comportant la même phase secondaire [3] :

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

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

I.1.3 .L'affinement des paramètres cristallins

La figure IV. 6. présente l'affinement Rietveld du diagramme de diffraction des rayons X obtenu à l'aide du logiciel JANA 2006, entre 10 et 80° de la poudre de $\text{La}_{9,33} \text{Si}_6 \text{O}_{26}$ synthétisée avec ce protocole expérimental. La différence majeure entre le diffractogramme expérimental obtenu et celui calculé est liée à une différence d'intensité des raies. Par contre la

forme, et surtout la position des raies, sont très bien respectées. Cette différence dans l'intensité est peut être liée à un problème d'homogénéité des poudres ou bien à une orientation préférentielle des cristallites.

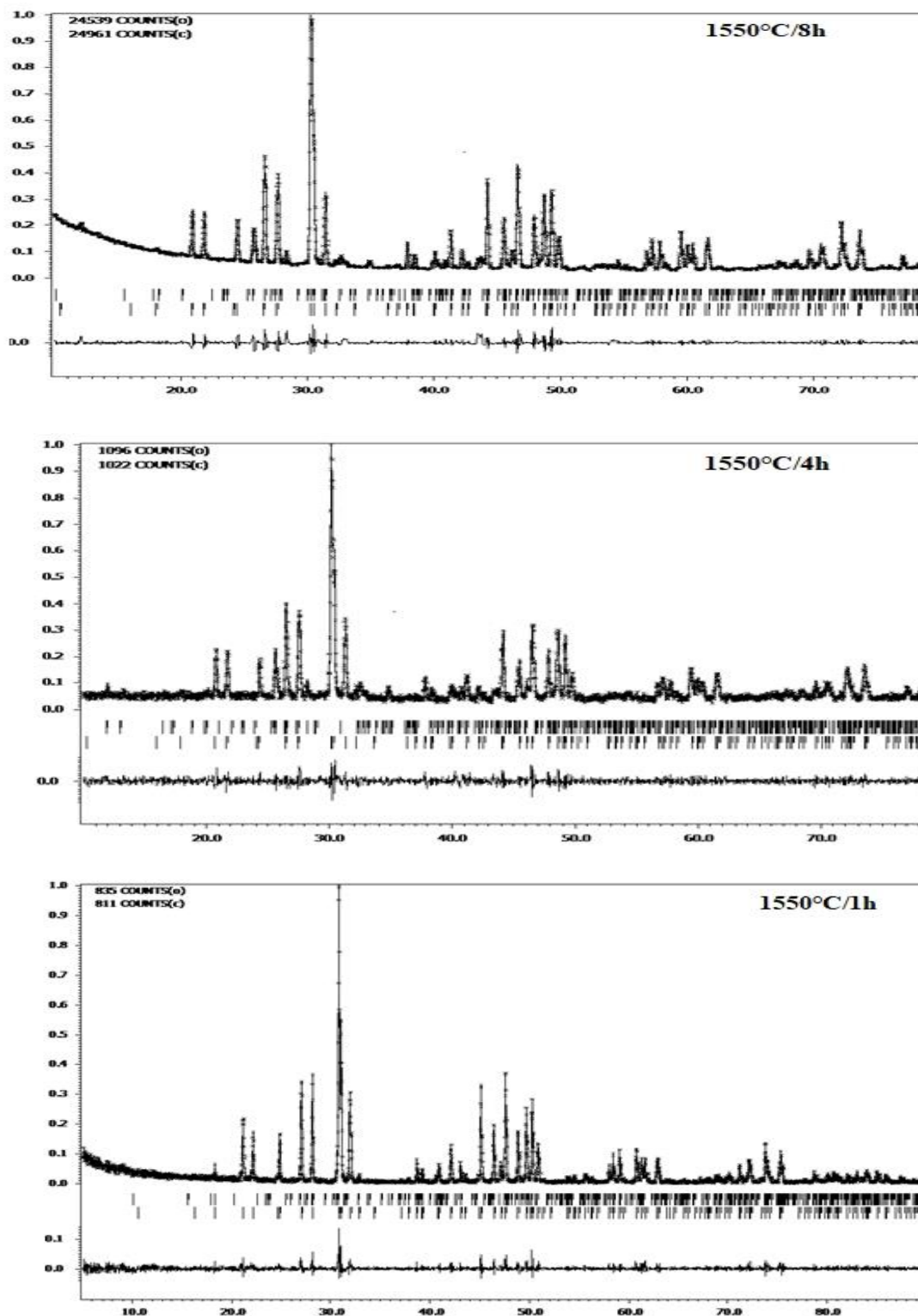


Figure IV.6. Affinement Rietveld du diagramme de diffraction X de la poudre de $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ synthétisée par voie solide. La différence entre les diagrammes expérimental et calculé est représentée par la ligne en bas de chaque diagramme.

L'affinement des paramètres de maille est effectué simultanément par l'utilisation du logiciel JANA2006 [8] dans un système hexagonal de groupe d'espace $p6_3/m$. Les valeurs des paramètres de maille (a , b , c), le volume V et les facteurs d'affinement (R_p , R_{wp} , GOF) obtenus sont énumérés dans le tableau IV.4. Les tableaux d'affinements obtenus après les cinq dernières itérations sont donnés dans l'annexe I. Les valeurs des paramètres de maille sont en bon accord avec ceux cités dans la littérature [3].

Température °C	a=b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	Gof	(R_p, R_{wp})(%)
1550°C /1h	9.725	7.186	588.672	1.13	15.66 ; 24.03
1550°C /4h	9.899	7.325	621.698	1.13	9.98 ; 13.00
1550°C /8h	9.912	7.327	623.834	3.08	4.44 ; 6.85

Tableau IV. 4. Valeurs des paramètres de maille et facteurs d'agrément.

Les valeurs de volume de maille des trois composés étant comprises entre 588.6 et 623.8 Å³(figure.IV. 7). Une évolution du volume de maille en fonction de la température et du temps de frittage est constatée.

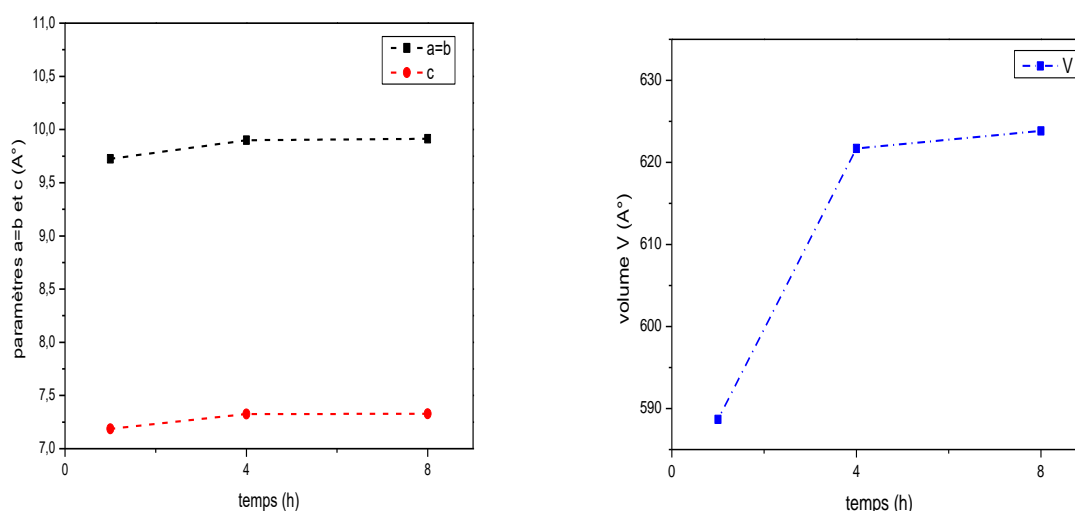


Figure IV- 7. Variation des paramètres de maille (a,b,c) et du volume (V) en fonction de la durée de frittage (1h, 4h et 8h).

Les fluctuations erratiques de volume de maille montrent que nous ne maîtrisons pas tous les paramètres. Il se peut que l'histoire thermique influence la distribution des lacunes dans le composé, d'où les différences de volume de maille observées selon les manipulateurs. En raison des chevauchements des pics de $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ avec ceux de l'impureté, cette étude n'a pas été poursuivie car elle requièrerait des méthodes d'analyse plus lourdes que la diffraction des rayons X (comme la Microscopie Electronique à Transmission).

I.2. Caractérisation par microscope électronique a balayage MEB

L'analyse par microscopie électronique a balayage de nos composés $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, nous permet d'avoir une idée sur la microstructure.

L'évolution de la morphologie des poudres avec la température de synthèse est ensuite observée par microscopie électronique à balayage. Ces images sont obtenues sur la poudre de composition supposée $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ synthétisée à 1550°C durant 1h, 4h et 8h (Figure IV.8).

Les poudres frittés à 1550°C/1h et 1550°C/4h présentent une taille de grains proche du micromètre (Figure IV.8). Lorsqu'on augmente la durée de synthèse jusqu'à 8h, les grains commencent à grossir et à s'agencer entre eux pour former de gros agglomérats. La taille des agglomérats augmente lorsque la durée de synthèse augmente.

La formation de gros agglomérats à partir de 4h engendre une augmentation très importante de la taille des grains pour atteindre une valeur de l'ordre de 150 μm .

Ces changements de taille de grains peuvent être engendrés par la modification du nombre et de la nature des défauts (lacunes ou interstitiels) dans la structure apatite. La diffusion des espèces chimiques au cours du frittage pourra donc être modifiée d'un matériau à l'autre.

La porosité observée est très importante, et peut être directement corrélée au mauvais taux de densification de cet échantillon. Cette porosité est située majoritairement aux joints de grains et plus particulièrement aux points triples.

Ces trois matériaux seront, par la suite, caractérisés électriquement à l'aide de la technique de spectrométrie d'impédance complexe afin de déterminer l'influence de la composition et de la microstructure des échantillons sur leurs propriétés de conduction ionique.

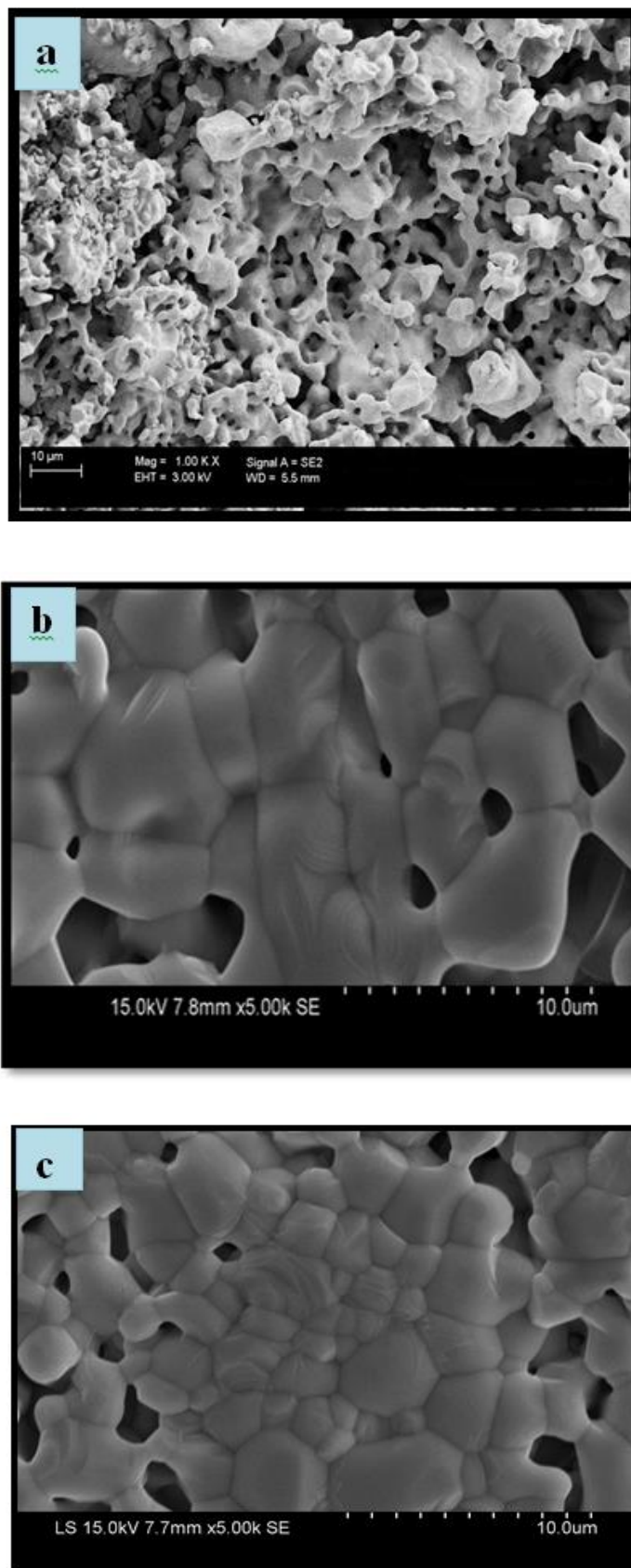


Figure IV-8. Photographie MEB de l'échantillon $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ fritté à 1550°C pendant 1h(a), 4h(b) et 8h(c).

I.3. Conclusion

Le premier protocole de synthèse a permis de synthétiser des poudres d'oxyapatites à différentes températures et durant différent temps de synthèse. Afin d'obtenir une poudre sans traces de réactifs, il est nécessaire de synthétiser le mélange brut (oxyde de lanthane/silice) à 1550°C pendant une longue durée. La poudre est alors peu réactive du fait de la présence de gros agglomérats de poudre néfastes pour le frittage.

Les poudres d'oxyapatite sont synthétisées à différentes températures comprises entre 1000 et 1550°C pendant différents temps de synthèse. Ces essais sont réalisés dans le but de déterminer une température et une durée optimale de synthèse correspondant à la température minimale à laquelle la réaction de formation de l'oxyapatite est totale (les réactifs disparaissent).

Ces diverses observations révèlent une dépendance de la qualité de ces phases à leur histoire thermique. Dans le but de découvrir l'origine de ces anomalies, nous avons cherché à observer le comportement des matériaux au cours des variations de température via la technique de diffraction des rayons X en température.

I.4. Etude électrochimique

I.4.1. Etude de la précision et de la qualité des mesures électriques

Les propriétés électriques de $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ont été mesurées par spectroscopie d'impédance complexe. Les conditions expérimentales des mesures électriques ont été ajustées et optimisées de façon rigoureuse afin d'obtenir des résultats précis et reproductibles voir chapitre III. Cette étude a été effectuée à l'aide d'échantillons denses de $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ préparés dans les mêmes conditions (synthèse, broyage, mise en forme et frittage).

I.4.2. Température de mesure

I.4.2.1. Choix de la température de mesure

Les diagrammes d'impédance, ont été enregistrés sous air dans un domaine de fréquence à différentes températures de mesure. A haute fréquence (HF), le diagramme obtenu présente un demi-cercle caractéristique d'une relaxation due au mouvement des ions dans les grains (bulk). Une deuxième contribution, caractéristique de défauts de microstructure (MD), apparaît de façon systématique associé au demi-cercle haute fréquence (HF). La séparation entre ces deux contributions est difficile (voir le chapitre III). A plus basses fréquences (BF), la polarisation d'électrode apparaît sous forme d'un segment lié au demi-cercle dans le plan complexe. En augmentant la température de mesure, la contribution haute fréquence (HF) disparaît progressivement pour ne laisser visibles à hautes températures qu'un effet inductif (de nature probablement instrumentale) et la polarisation d'électrodes. Pour toutes ces raisons, nous avons

choisi d'enregistrer les diagrammes d'impédance de $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ entre 302 °C et 700 °C, domaine de température où la contribution décrivant les propriétés massiques du matériau est complète et obtenue avec une grande précision.

➤ **Cas d'apatites fritté à 1550/1h**

Afin d'illustrer l'interprétation des spectres d'impédance dans le cas des apatites, les résultats concernant une pastille de composition $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ frittée à 1550°C pendant 1h sont présentés dans ce paragraphe.

A 304°C, la réponse électrochimique de l'électrolyte peut se décomposer en trois arcs de cercles (Figure IV-9) :

- 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 ($10^2 - 10^3$ Hz)

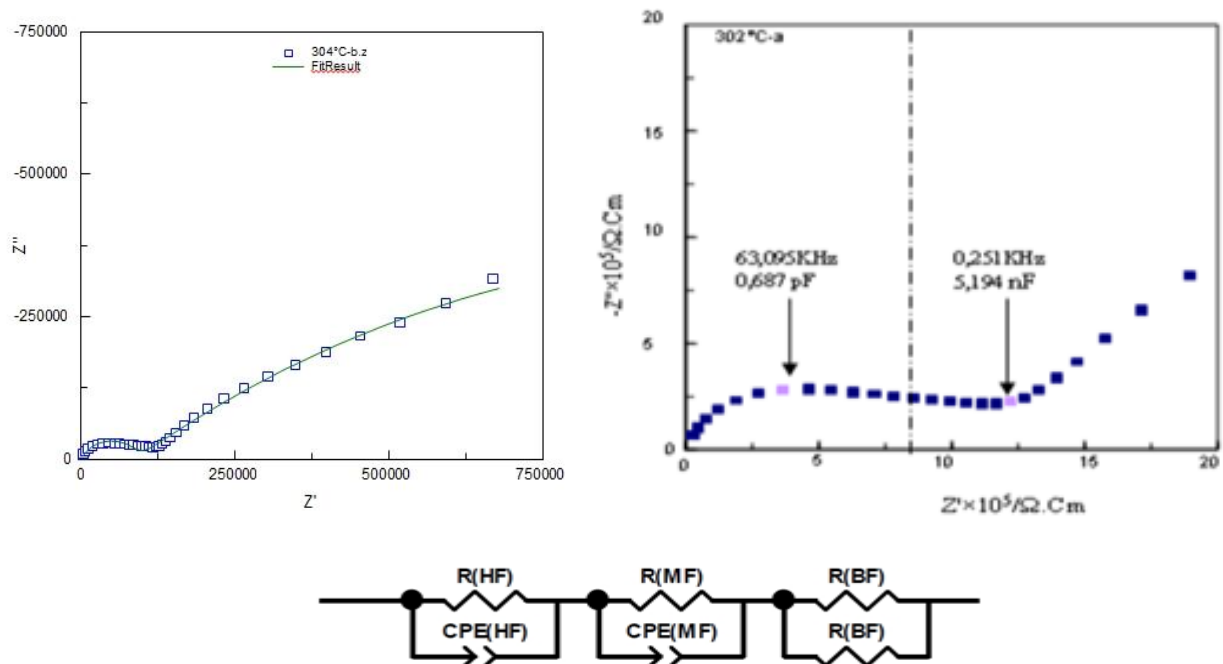


Figure IV-9. Diagramme de Nyquist à 304°C et circuit électrique équivalent correspondant à la réponse électrochimique d'un échantillon d'apatite $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ fritté à 1550°C/1h.

La contribution basse fréquence (BF) correspond à la réponse électrochimique des électrodes d'OR 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 [9]. 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.

A partir de 408°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 IV-10).

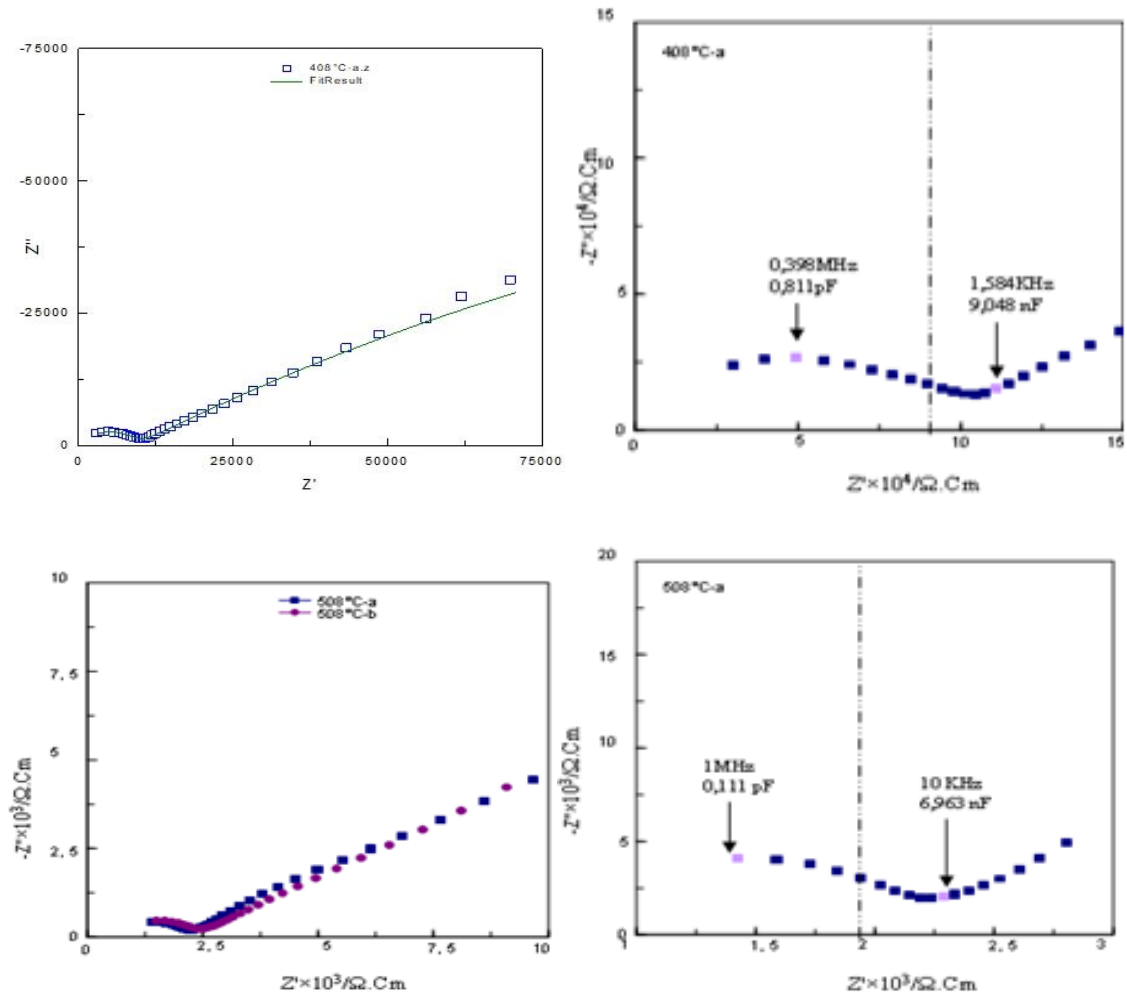


Figure IV-10. Diagramme de Nyquist à 408°C, 508°C et circuit électrique équivalent correspondant à la réponse électrochimique d'un échantillon d'apatite $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ fritté à 1550°C/1h

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 IV-11 présente la variation de la conductivité des grains et des joints de grains dans une gamme de température allant de 302°C à 608°C.

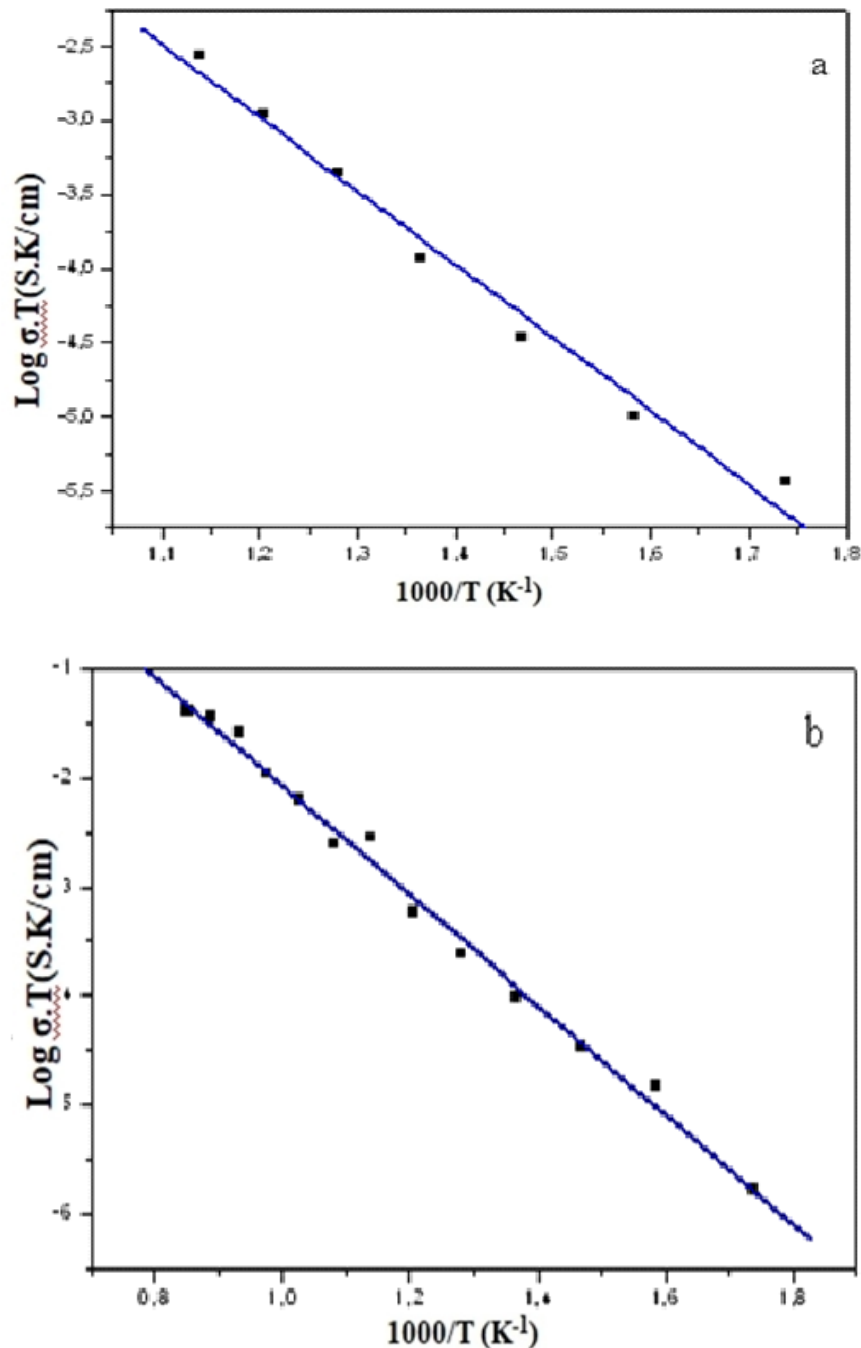


Figure IV-11. Variation du logarithme de la conductivité (Diagramme d'Arrhenius) en fonction de la température (a) pour les grains et (b) les joints de grains de l'apatite $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$, frittée à 1550°C/1h.

Pour cet échantillon, la conductivité des grains est supérieure à celle des joints de grains. A 302°C , la conductivité des grains ($3,68 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$) et celle des joints de grains ($1,68 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$). De plus, l'énergie d'activation des grains ($E_a = 0,99 \text{ eV}$) est supérieure à celle des joints de grains ($E_a = 0,89 \text{ eV}$). La conductivité totale de l'apatite est $1 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ semble ainsi être limitée par la conductivité des joints de grains.

A partir de 752°C , seule la contribution des électrodes est observable (Figure IV-12). La contribution globale de l'électrolyte se traduit par une résistance pure R (électrolyte). Celle-ci est déduite de l'intersection du diagramme de Nyquist à hautes fréquences avec l'axe des réels.

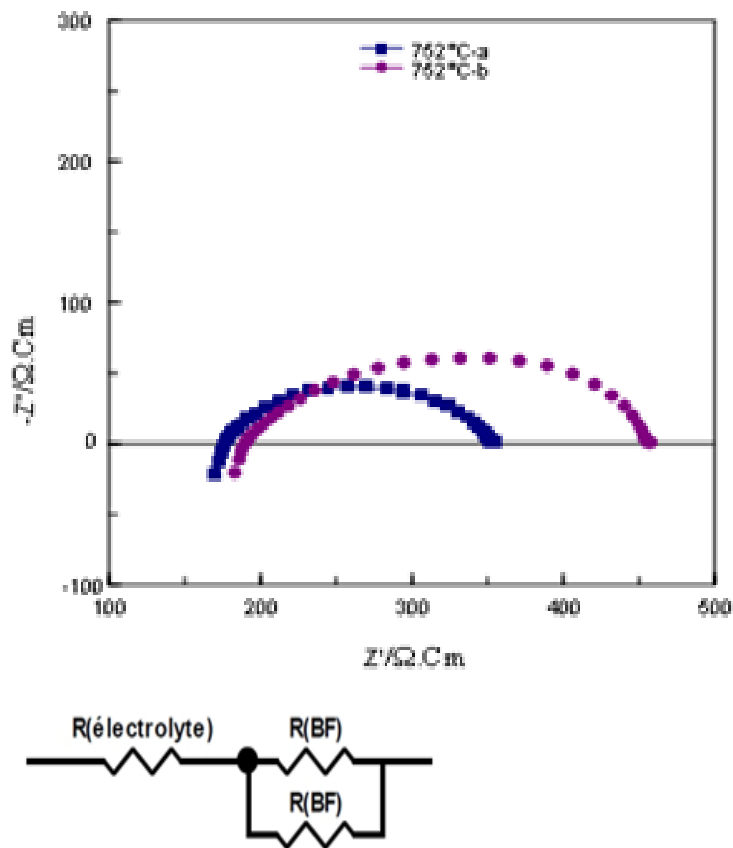


Figure IV-12. Diagramme de Nyquist à 752°C et le circuit électrique équivalent correspondant à la réponse électrochimique d'un échantillon d'apatite $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ fritté à $1550^{\circ}\text{C}/1\text{h}$

➤ Cas d'apatites fritté à $1550/4\text{h}$

Nous pouvons observer l'évolution de l'allure des diagrammes d'impédance en fonction de la température et la durée de traitement. Pour ce faire, les diagrammes enregistrés autour de 400°C - 600°C pour l'échantillon $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ synthétisé à une température et à un temps de frittage de $1550^{\circ}\text{C}/4\text{h}$ sont présentés à la Figure IV.13 .

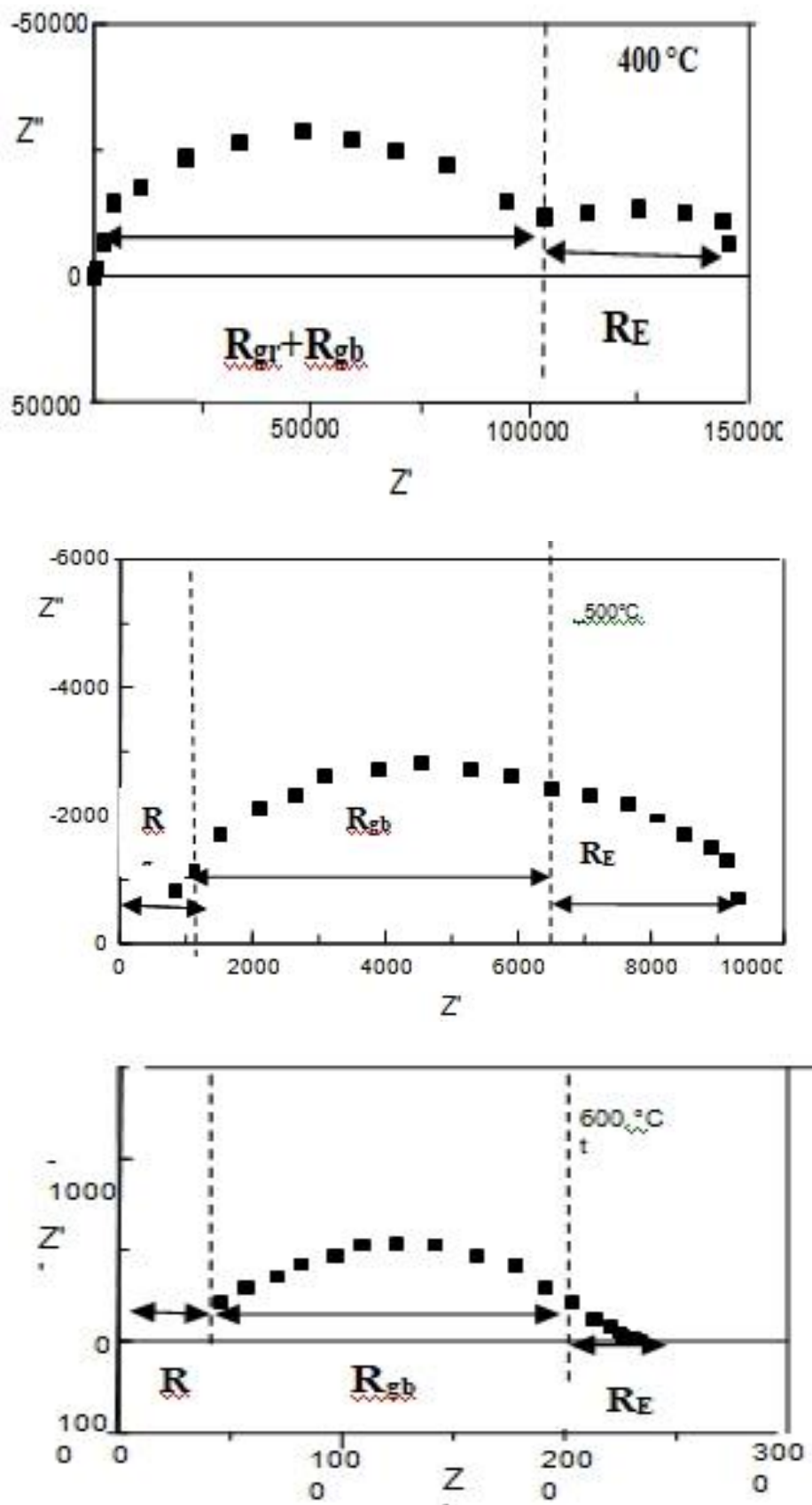


Figure IV-13. Les diagrammes d'impédance enregistrés à différentes températures pour l'échantillon fritté à 1550°C/4h.

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

Nous pouvons constater que l'allure des diagrammes est changée lorsque la température varie. La résistance totale du matériau diminue, par conséquent, la réponse des électrodes, à basse fréquence est mieux définie.

La modélisation du comportement électrique de ces matériaux est réalisée à l'aide d'un modèle série de trois cellules (R//CPE), correspondant aux trois contributions du volume, des joints de grains et de l'électrode pour différentes températures de mesure. Ce modèle est présenté à la Figure IV.10 .

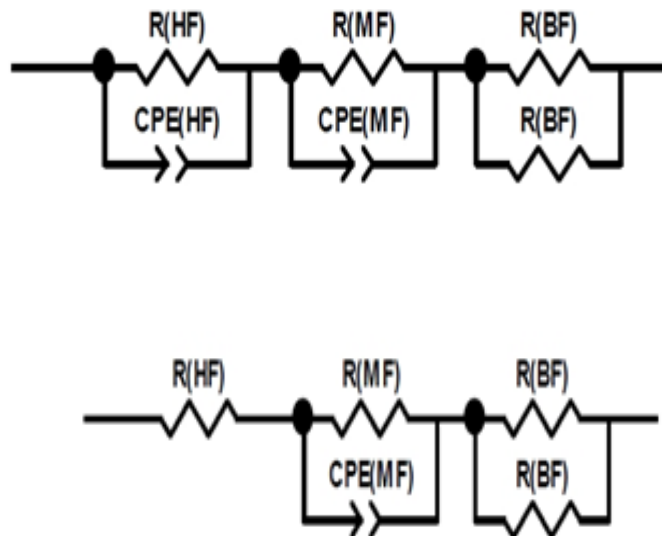


Figure IV-14. Circuit équivalent au diagramme de Nyquist de la Figure IV.13.

Selon un modèle série.

Il est dépendant 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 IV-11 présente la variation de la conductivité des grains et des joints de grains dans une gamme de température allant de 300°C à 608°C.

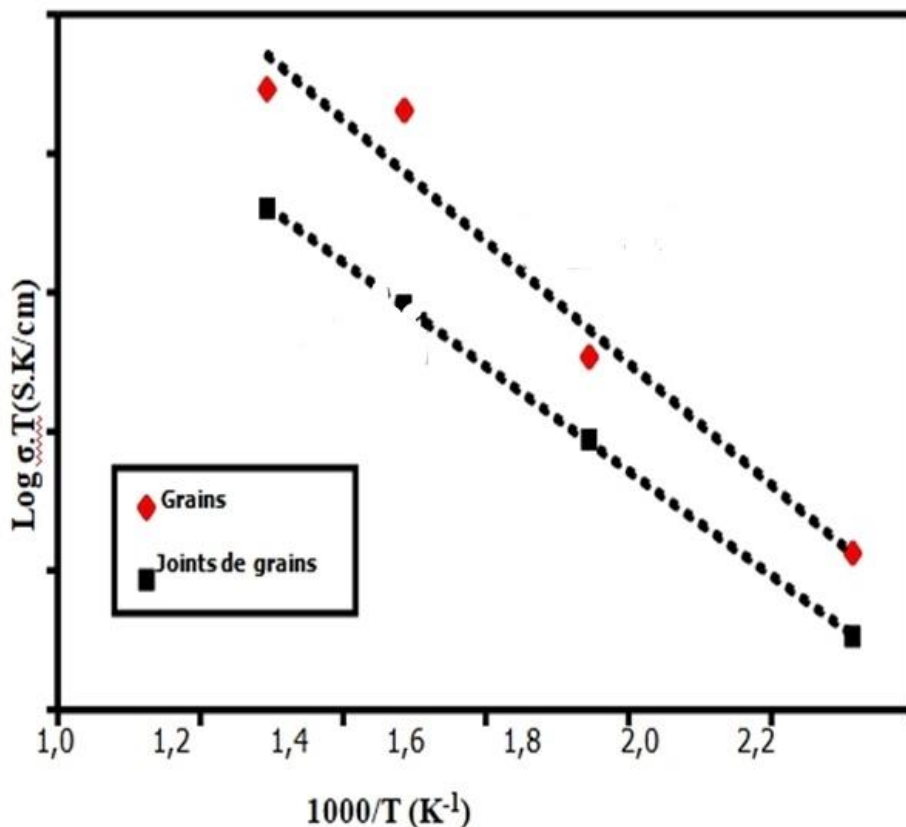


Figure IV-15. Variation du logarithme de la conductivité (Diagramme d'Arrhenius) en fonction de la température pour les grains et les joints de grains de l'apatite $\text{La}_{0,933}\text{Si}_6\text{O}_{26}$, frittée à $1550^\circ\text{C}/4\text{h}$.

Pour cet échantillon, la conductivité des grains est supérieure à celle des joints de grains. A 400°C , la conductivité des grains ($5,83 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$) et celle des joints de grains ($3,38 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$). 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 est $1 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ semble ainsi être limitée par la conductivité des joints de grains.

A partir de 700°C , seule la contribution des électrodes est observable (Figure IV-16). La contribution globale de l'électrolyte se traduit par une résistance pure R (électrolyte). Celle-ci est déduite de l'intersection du diagramme de Nyquist à hautes fréquences avec l'axe des réels.

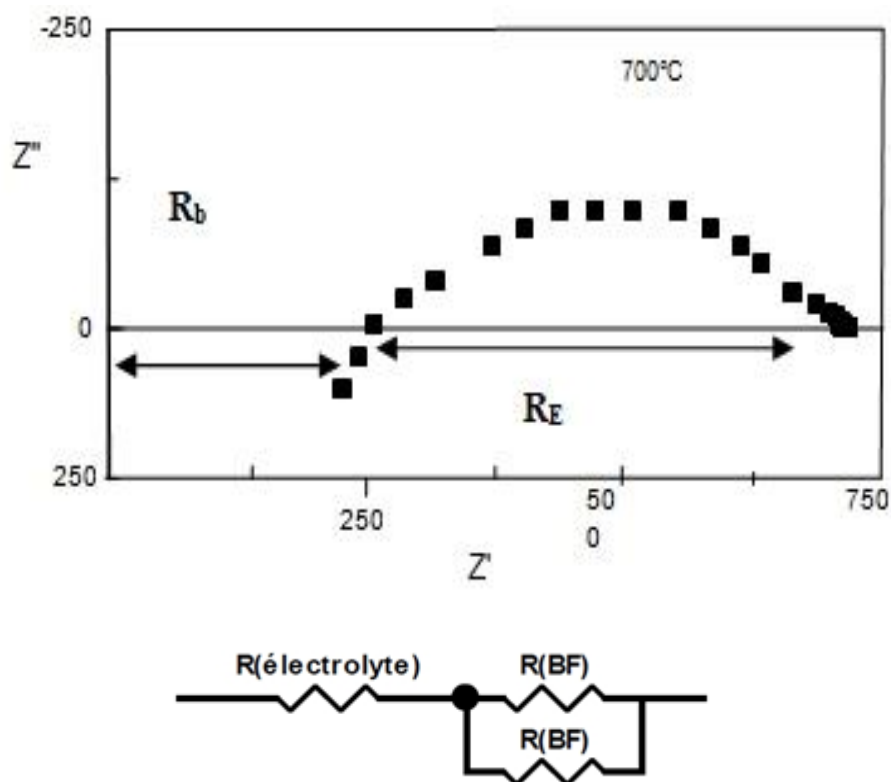


Figure IV-16. Diagramme de Nyquist à 700°C et le circuit électrique équivalent correspondant à la réponse électrochimique d'un échantillon d'apatite $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ fritté à 1550°C/4h

➤ **Cas d'apatites fritté à 1550/8h**

De la même façon pour l'échantillon traité à 1550/8h, nous pouvons observer l'évolution de l'allure des diagrammes d'impédance enregistrés sur le massif. Les mesures électriques sont effectuées entre 200 et 800°C. Quelques exemples de spectres sont reportés sur la Figure IV.17. Des changements sont observés sur les contributions des grains et des joints de grains.

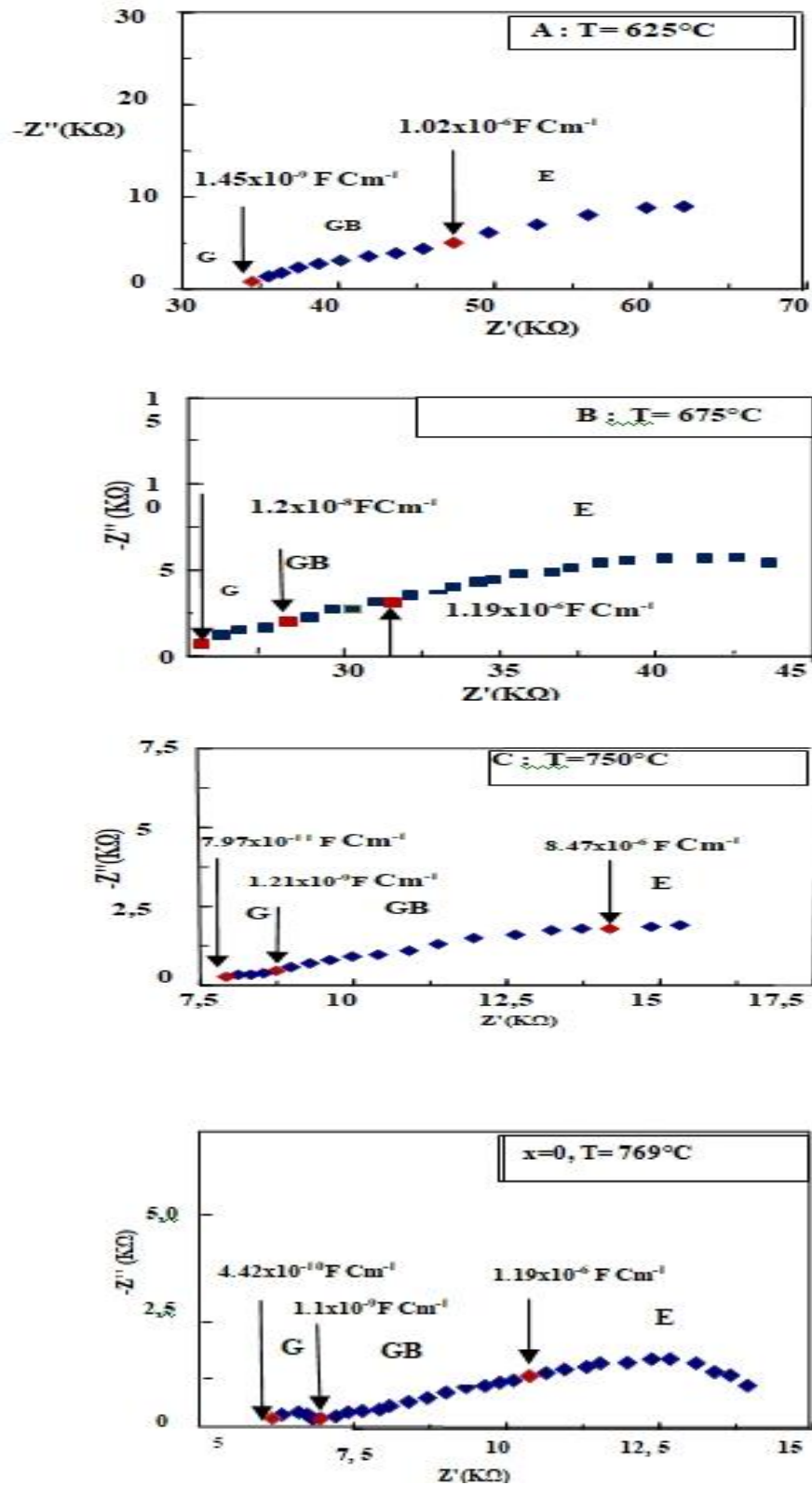


Figure IV-17. Les diagrammes d'impédance enregistré à des températures différentes pour un frittage $1550^\circ\text{C}/8\text{h}$.

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 IV-18 présente la variation de la conductivité totale dans une gamme de température allant de 302°C à 608°C.

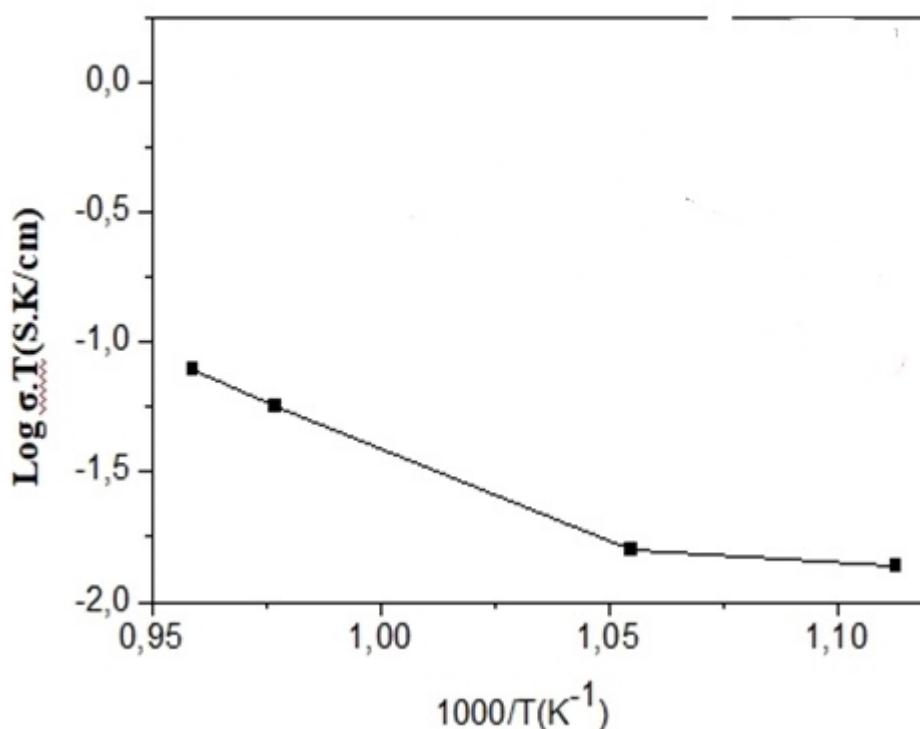


Figure IV-18. Diagrammes d'Arrhenius des conductivités totale en fonction de la température, de l'échantillon fritté à 1550°C/8h.

Le Tableau IV.5. regroupe les valeurs des énergies d'activation et des différentes conductivités totales mesurées à différentes températures sur l'échantillon fritté à 1550°C/8h.

$\sigma_t \text{ (S.Cm}^{-1}\text{)}$				$E_a \text{ (eV)}$
625°C	675°C	750°C	769°C	
1.525×10^{-5}	1.663×10^{-5}	5.544×10^{-5}	7.571×10^{-5}	0.3294

Tableau IV- 5. Energie d'activation des conductivités des grains, des joints des grains et totale en fonction de la température de l'échantillon fritté à 1550°C/8h.

Pour cet échantillon, la conductivité des grains est supérieure à celle des joints de grains. A 400°C, la conductivité des grains ($5,83 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$) et celle des joints de grains ($3,38 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$). 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 est $1 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ semble ainsi être limitée par la conductivité des joints de grains.

La morphologie des grains ainsi que leur orientation vont avoir un effet direct sur les valeurs de conductivité ionique mesurées sur les grains (premier demi-cercle à hautes fréquences). La taille des grains va influencer sur les valeurs de conductivité ionique mesurées sur les joints de grains du matériau (deuxième demi-cercle à moyennes fréquences). Ces phénomènes ont été mis en évidence par les travaux de Vincent [13], qui a mesuré des valeurs de conductivité sur des pastilles de composition $\text{La}_9\text{Ba}_1(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,5}$ frittées à différentes températures (entre 1575 et 1675°C).

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

IV.II. Etude de la Série dopée par l'oxyde de cérium : $\text{La}_{9,33-x}\text{Ce}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ($x=0, 0.1$ et 0.2)

Dans cette nouvelle série on a étudié le paramètre du dopage par le CeO_2 . Pour élaborer cette série, qui est $\text{La}_{9,33-x}\text{Ce}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, on a procédé à plusieurs traitements thermiques. Par la suite, le produit final est caractérisé par quelques méthodes de caractérisation telle que la DRX, MEB, etc.

II.1. Etude structurale

II.1.1 Caractérisation par diffraction des rayons X

La figure IV.19 montre le diagramme de diffraction des rayons X réalisé après le deuxième frittage de la série des composé $\text{La}_{9,33-x}\text{Ce}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ à différents taux de dopage par CeO_2 ($x=0, 0,1$ et $0,2$). L'indexation des raies est réalisée par le logiciel Jana 2006[8].

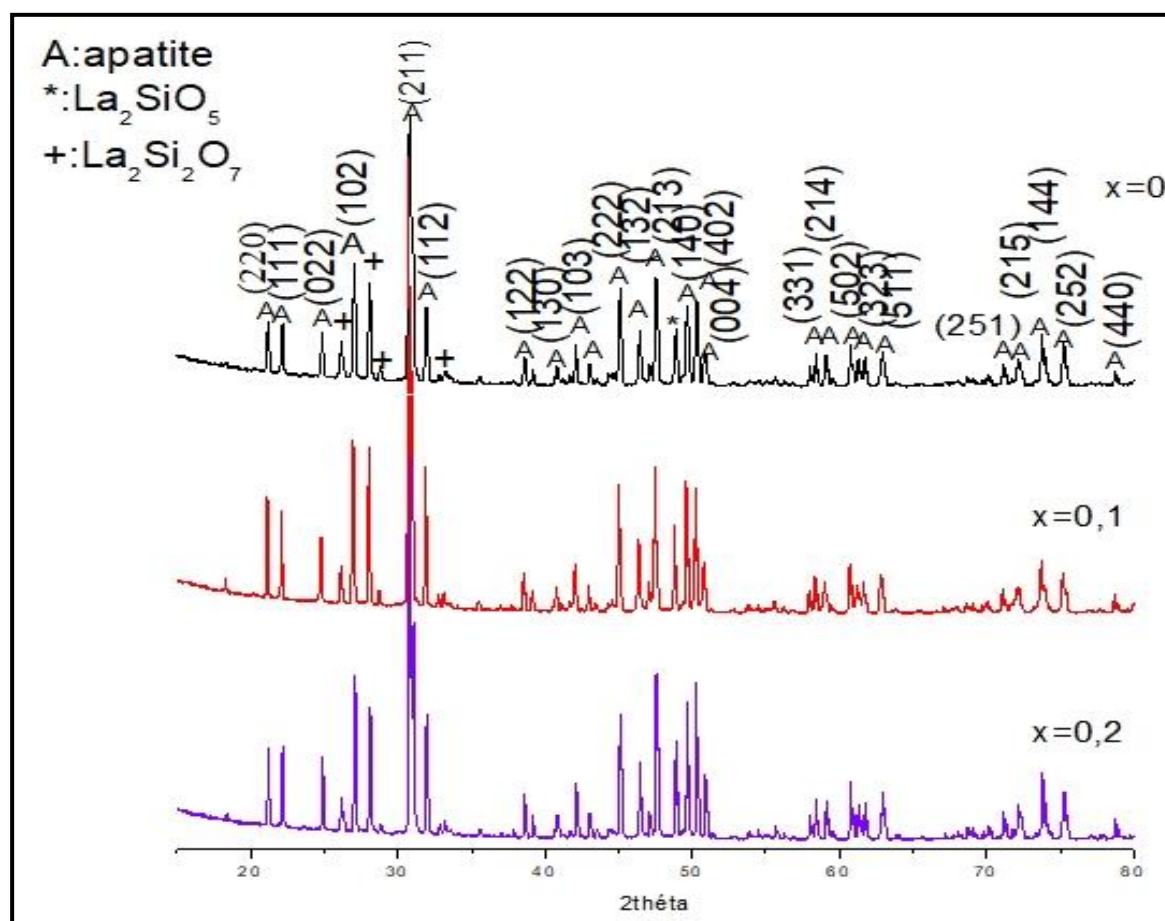


Figure IV-19. Diagrammes de diffraction des rayons X de la série $\text{La}_{9,33-x}\text{Ce}_x\text{Si}_6\text{O}_{26}$. $x=0, 0.1$, et 0.2 après le 2^{ème} frittage.

D'après La figure IV.19, l'allure du diagramme DRX de l'échantillon non dopé est identique à celui des échantillons dopés. Ce diagramme permet de constater que la phase apatite est prépondérante. La phase secondaire La_2SiO_5 est également apparue en petites quantités.

Toutes les raies de diffraction de la phase apatite sont observées sur la fiche (01-074-9552 fichier JCPDS). De plus, tous les échantillons contiennent des traces de phases secondaires La_2SiO_5 et $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (fichiers JCPDS 40-0234 et 47-0452). Ces deux phases sont généralement observées lorsque ces composés sont préparés par la méthode de réaction à l'état solide [7, 17]. Selon le diagramme de phase $\text{La}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ [18], ces phases sont plus stables dans la phase apatite préparée en dessous de 1600°C , c'est le cas pour nos échantillons.

D'après la figure IV.19, avec l'augmentation du dopage l'intensité des raies des deux phases a diminué de façon remarquable, alors que d'autres pics de la phase apatite deviennent plus intenses.

Le raffinement des paramètres de la maille est effectué simultanément pour les deux phases par l'utilisation du logiciel JANA2006 dans un système hexagonal avec le groupe d'espace $P6_3/m$ et monoclinique avec de groupe d'espace $P2_1/c$ pour la phase apatite et la phase secondaire, respectivement.

La superposition des diagrammes DRX observés et calculés des échantillons est donnée dans la figure IV.20. Les affinements réalisés sont de très bonne qualité pour les deux phases. La différence entre ces deux diagrammes est représentée par un signal aligné qui montre que tous les pics sont recouverts.

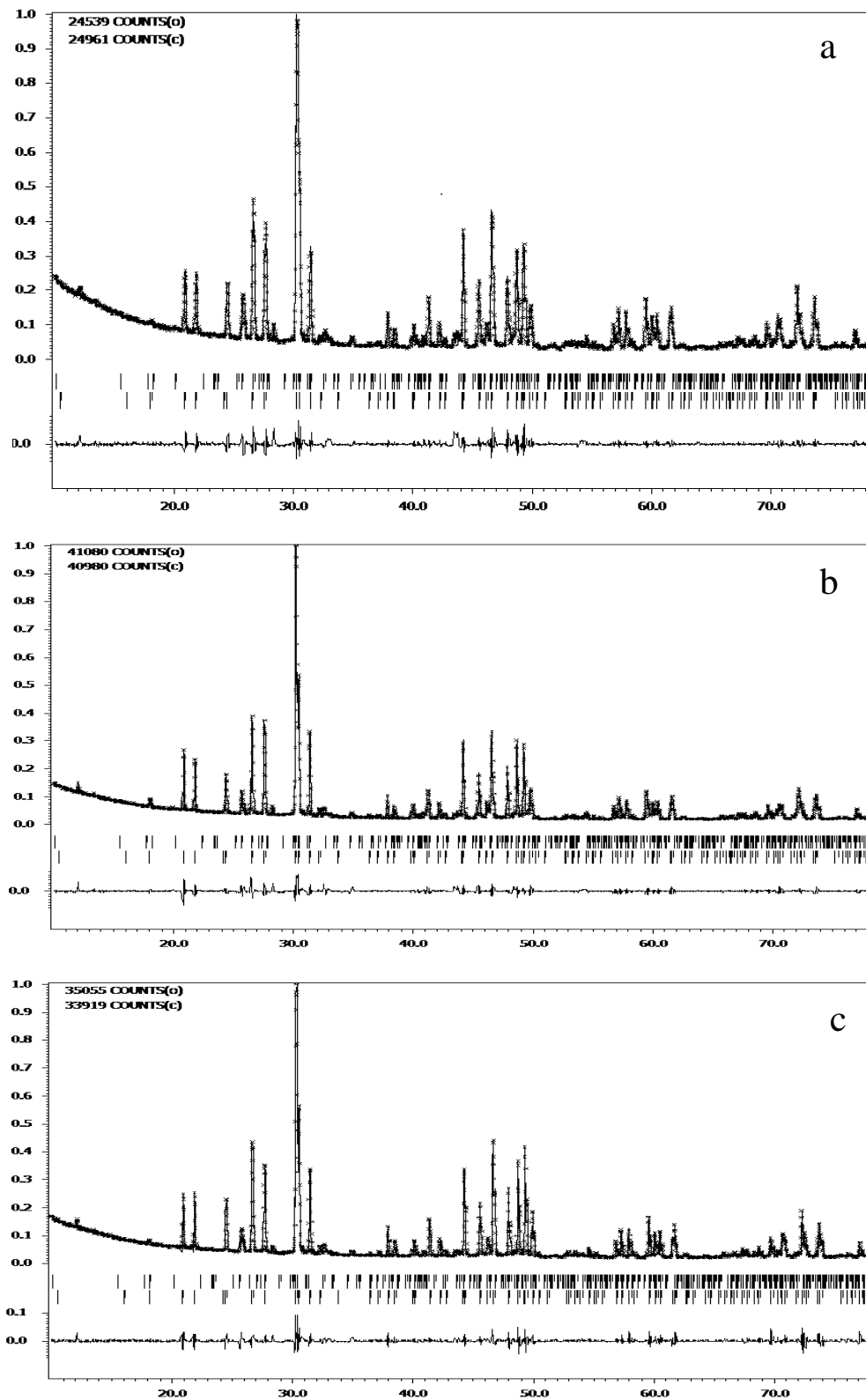


Figure IV-20. Superposition des diagrammes de RX observés et calculés de la série $\text{La}_{9.33-x}\text{Ce}_x\text{Si}_6\text{O}_{26}$. La différence entre les diagrammes est représentée par la ligne en bas de chaque figure.

Les paramètres de maille obtenus, ainsi que les facteurs d'accord (R_p , R_{wp}) et la qualité d'affinement (GOF), sont répertoriés dans le tableau IV.6. D'après les résultats du tableau, on a réalisé un très bon affinement. Les tableaux d'affinement des échantillons après les cinq dernières itérations sont donnés dans l'annexe. Les valeurs des paramètres de maille sont augmentées par rapport avec ceux citées dans la littérature.

Comme on le voit sur le même tableau, la densité des échantillons diminue également avec le dopage.

X	a=b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	Gof	(R_p, R_{wp})(%)	ρ_{th}, ρ_{cal}	d (%)
0	9.912	7.327	623.834	3.08	4.44 ; 6.85	5.003, 3.273	65
0.1	9.928	7.341	626.734	3.64	5.01 ; 7.85	4.981, 2.725	54.7
0.2	9.913	7.323	623.264	4.33	6.04 ; 9.44	5.009, 2.757	55

Tableau IV-6. Paramètres de maille des échantillons $La_{9,33-x}Ce_xSi_6O_{26}$.

La figure IV.21 illustre la variation des paramètres de maille a=b, c et V en fonction du taux de dopage x des composés $La_{9,33-x}Ce_xSi_6O_{26}$. L'introduction de Ce^{4+} se traduit par une augmentation sur les paramètres de maille, ce qui peut être expliqué par la différence de degré d'oxydation entre La^{3+} et Ce^{4+} .

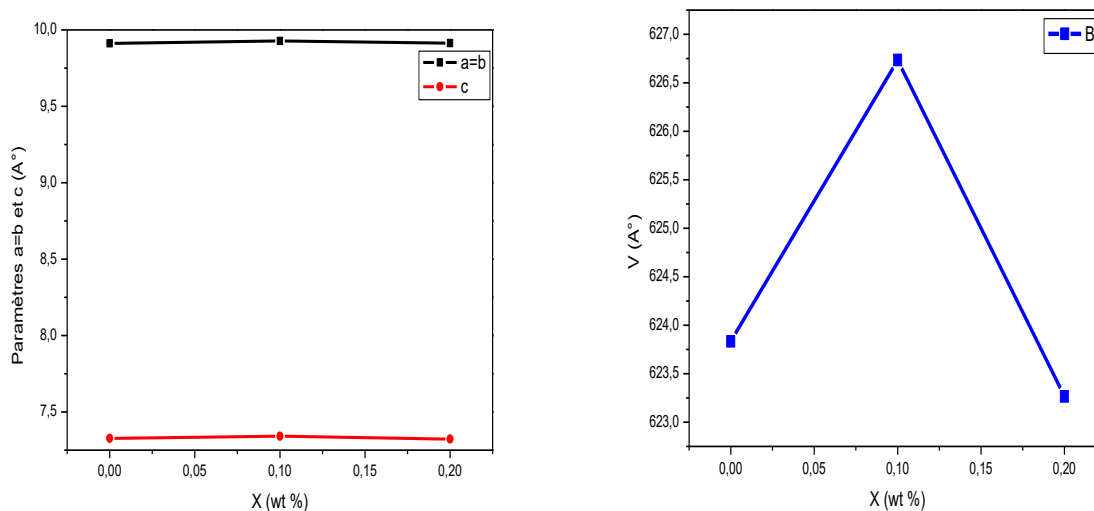


Figure IV-21. Variation du volume (V) et des paramètres (a,b,c) de la maille en fonction de x de la série $La_{9,33-x}Ce_x(SiO_4)_6O_2$ (x=0, 0.1 et 0.2).

II .2. Caractérisation par microscope électronique à balayage MEB

L'analyse par microscopie électronique à balayage de nos composés $\text{La}_{9,33-x}\text{Ce}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ($x=0, 0.1$ et 0.2), nous permet d'avoir une idée sur la microstructure.

L'évolution de la morphologie des poudres avec le taux de dopage est ensuite observée par microscopie électronique à balayage.

D'après la figure IV-22, Il est clairement montré que le dopage augmente la taille des grains des échantillons et par conséquent, diminue leur porosité.

La porosité ouverte observée est très importante, et peut être directement corrélée au mauvais taux de densification de ces échantillons.

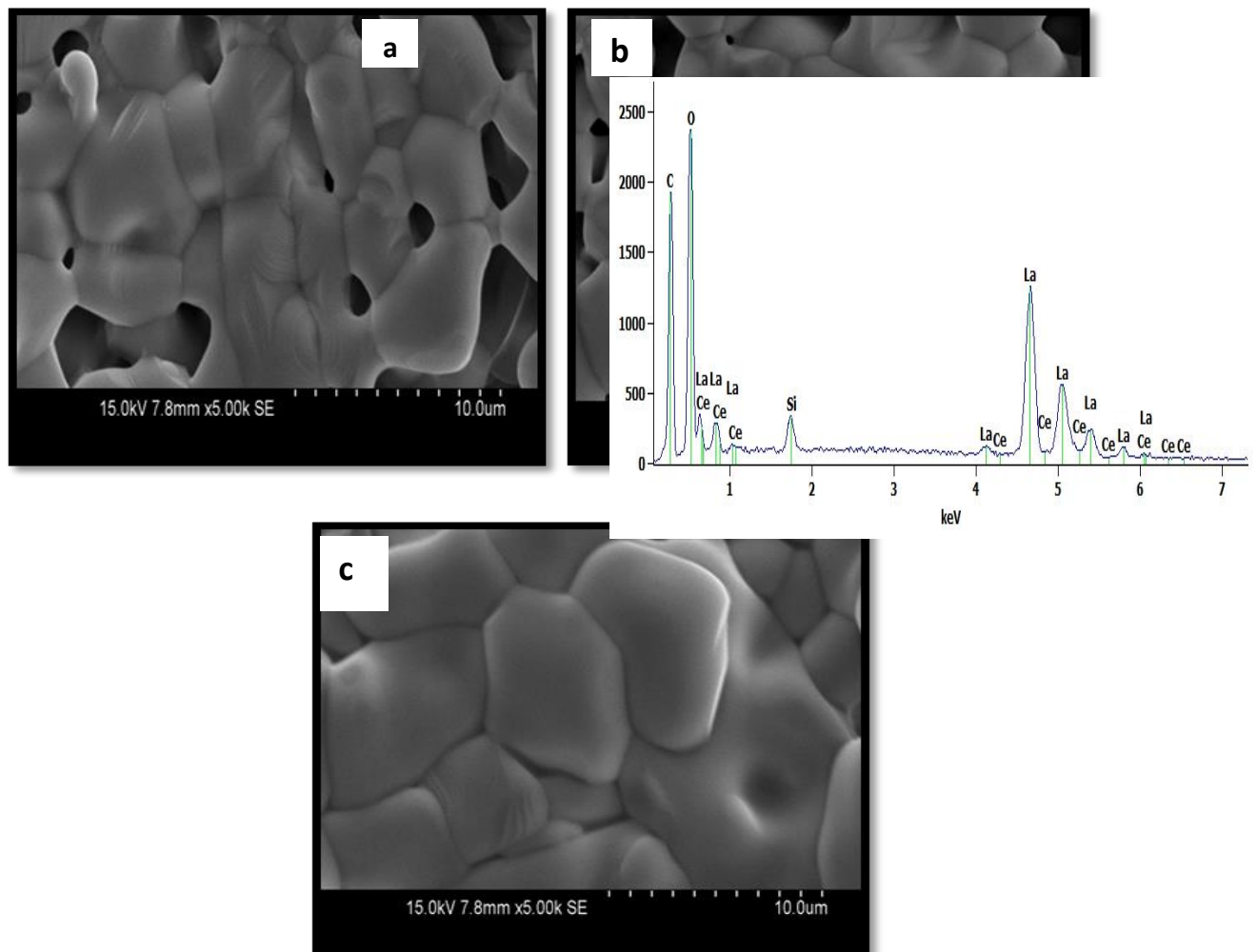


Figure IV-22. Photographie MEB de la série $\text{La}_{9,33-x}\text{Ce}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$. $x=0$ (a), 0.1 (b), et 0.2 (c)

II.3. Etude électrochimique

II IV.23.3. 1. Traitement des diagrammes d'impédance

Les mesures par spectroscopie d'impédance complexe ont été réalisées pour séparer la contribution des grains, des joints de grains et de l'interface électrode/électrolyte à la résistance totale observée.

Généralement, dans un diagramme d'impédance complexe, trois demi-arcs peuvent être observés : des grains, des joints de grains et des électrodes de polarisation. La présence ou l'absence de ces trois arcs dépend de la nature des échantillons.

Les interceptions de ces arcs sur l'axe réel, Z' donnent la résistance des contributions correspondantes .

Les figures (IV.23, IV.24 et IV.25) montrent l'évolution de l'allure des diagrammes d'impédance en fonction de la température obtenus à 625°C, 675°C, 750°C et 769°C, respectivement, de $\text{La}_{9,33-x}\text{Ce}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0,2$) fritté à 1550°C/8h.

Les mesures complexes de spectroscopie d'impédance ont été utilisées pour séparer la contribution des grains, des joints de grains et de l'interface électrode / électrolyte à la résistance totale observée.

Evidemment, à 625°C pour ($0 \leq x \leq 0,2$) , le spectre est composé de trois demi-cercles de fréquences différentes correspondant aux résistances d'interface de grain (R_g), de joints de grain (R_{gb}) et d'électrode.

Les demi-cercles deviennent plus petits avec l'augmentation de la température et le taux de dopage. Les paramètres d'ajustement de R_g , R_{gb} , capacité de grain (CPEg) et capacité de limite de grain (CPEgb) sous différentes mesures de température sont tous acquis par le logiciel Zview.

La capacité obtenue varie dans des intervalles de 10^{-11} à 10^{-10} F.cm⁻¹, 10^{-9} à 10^{-7} F.cm⁻¹ et $\leq 10^{-6}$ F.cm⁻¹ pour les hautes, moyennes et basses fréquences, respectivement.

La conductivité totale σ_t des échantillons est calculée par:

$$\sigma_t = \frac{e}{RS}$$

où e est l'épaisseur de l'échantillon, S est la surface d'électrode de la surface de l'échantillon et R est la résistance totale, qui comprend R_g et R_{gb} .

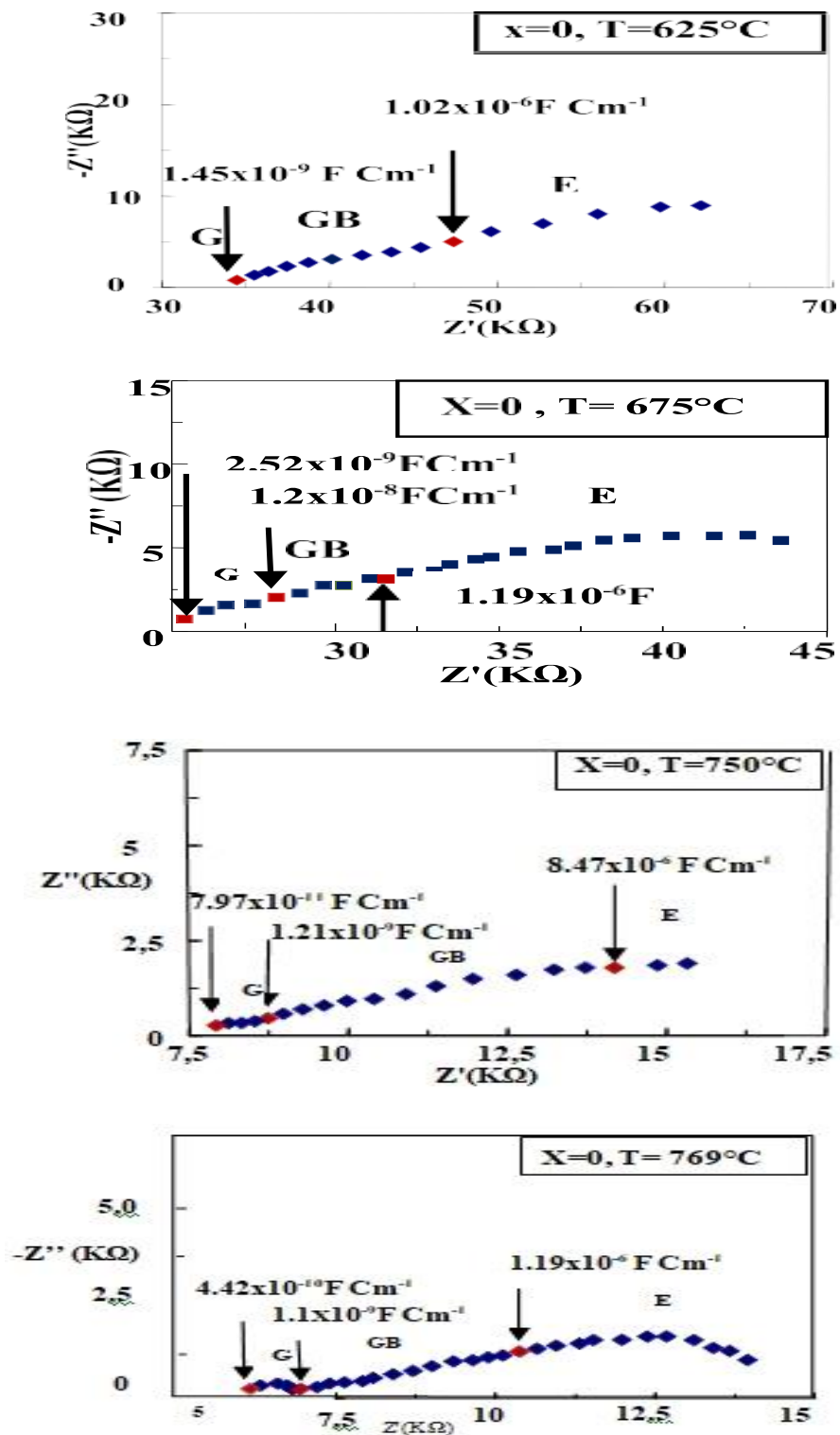


Figure IV-23. Les diagrammes d'impédance enregistrée à des températures différentes pour $X=0$.

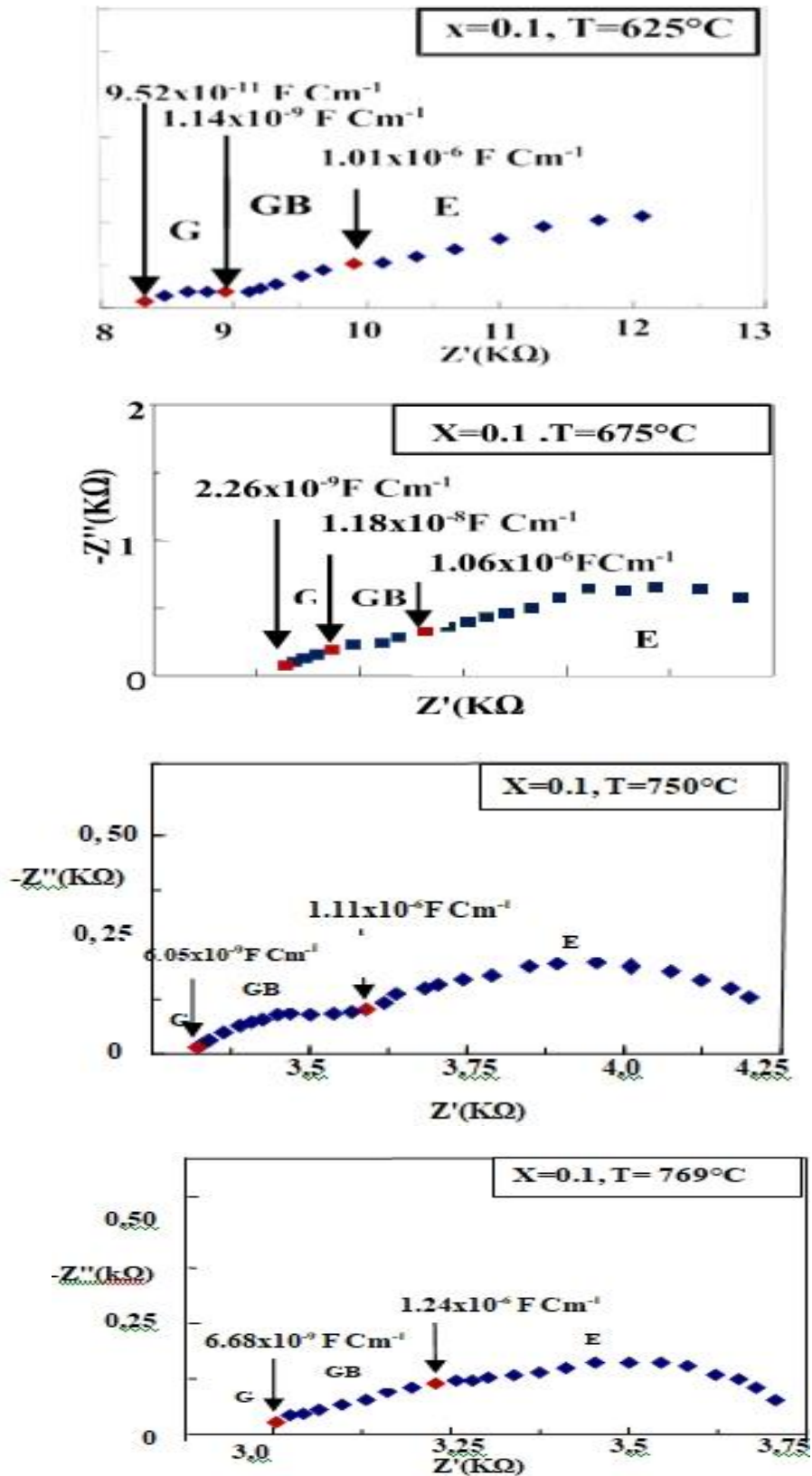


Figure IV-24. Les diagrammes d'impédance enregistrée à des températures différentes pour $X=0,1$.

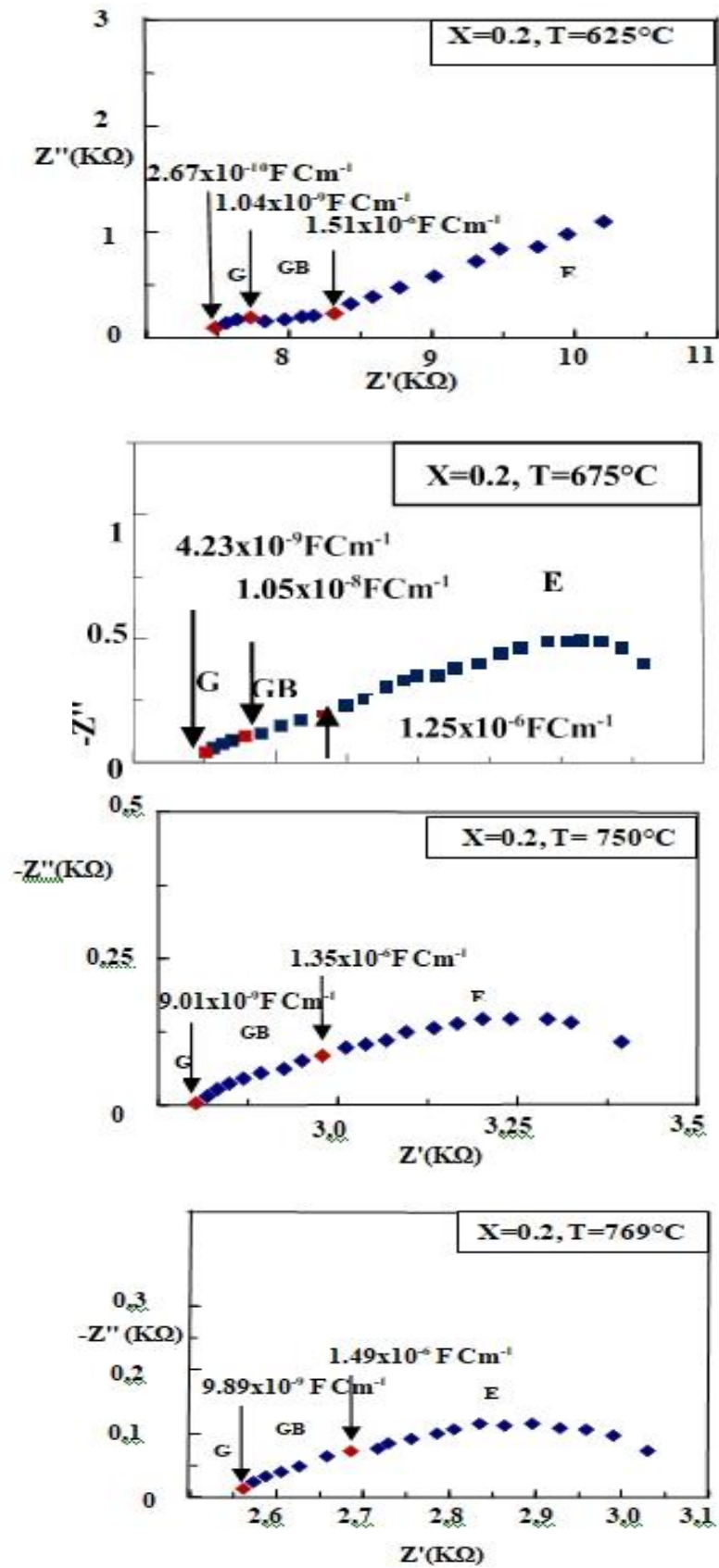


Figure IV-25. Les diagrammes d'impédance enregistrée à des températures différentes pour $X=0,2$.

La conductivité ionique obtenue et l'énergie d'activation E_a à partir des tracés d'impédance à 625, 750 et 769°C sont données dans le tableau IV.7 La variation de la conductivité totale en fonction de la température pour chaque échantillon est analysée à partir de l'équation d'Arrhenius donnée par:

$$\sigma_t = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{KT}\right)$$

Où σ_t est la conductivité totale, σ_0 est le facteur pré-exponentiel lié au nombre effectif d'ions oxydes mobiles, E_a est l'énergie d'activation du processus de conduction électrique, k est la constante de Boltzmann et T est la température absolue.

$\text{La}_{9,33-x}\text{Ce}_x\text{Si}_6\text{O}_{26}$	$\sigma_t/\text{S.Cm}^{-1}$ at 625°C	Conductivity at 750°C ($\sigma_t/\text{S.Cm}^{-1}$)	Conductivity at 769°C ($\sigma_t/\text{S.Cm}^{-1}$)	Activation energy (ev)
X=0.0	1.525×10^{-5}	5.544×10^{-5}	7.571×10^{-5}	0.4127
X=0.1	9.206×10^{-5}	2.915×10^{-4}	6.360×10^{-4}	0.4482
X=0.2	1.909×10^{-4}	1.145×10^{-3}	1.354×10^{-3}	0.5177

tableauIV-7. Conductivité et énergie d'activation des échantillons $\text{La}_{9,33-x}\text{Ce}_x\text{Si}_6\text{O}_{26}$.

L'augmentation initiale de σ est vraisemblablement attribuée à une formation de défauts de lacunes d'oxygène ($\text{VO}^{\bullet\bullet}$) dus à l'ajout de CeO_2 au système lanthane-silicate puisque cet oxyde est bien connu pour être dopé par ce type de défauts. La réaction de CeO_2 dans La_2O_3 peut être écrite par l'équation de Kröger-Vink:



où $\text{Ce}^{\bullet}\text{La}$, $\text{VO}^{\bullet\bullet}$ et OOx désignent respectivement Ce sur le site de La avec une charge positive, une lacune d'oxygène doublement chargée et un atome d'oxygène neutre sur le site d'oxygène, respectivement.

Comme on le voit dans le tableau IV. 7, la conductivité ionique oxydée des échantillons augmente avec l'augmentation du taux de dopage et de la température de mesure. Une valeur maximale de $1,354 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ est observée à une température de 769°C pour $\text{La}_{9.13}\text{Ce}_{0.2}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ($x = 0,2$). Selon l'équation 3, ce résultat peut être expliqué par l'augmentation des lacunes d'oxygène lorsque La^{3+} est remplacé par Ce^{4+} .

Les ions oxygène (O^{2-}) peuvent alors diffuser à travers les lacunes d'oxygène créées (Vo^{oo}) et par conséquent, contribuer à l'augmentation de la conductivité ionique. Les valeurs obtenues sont conformes à celles rapportées précédemment pour d'autres types de dopage [9, 19, 20]. Aussi, ce résultat corrèle bien avec l'analyse MEB (Fig.IV.22) qui a montré une amélioration de l'interconnectivité des grains avec le dopage.

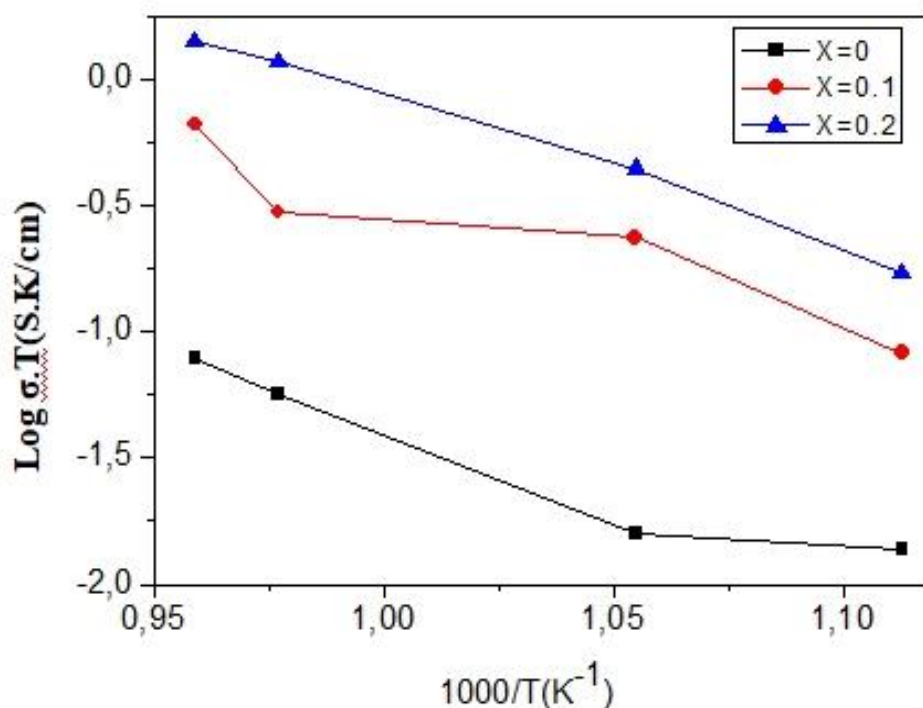


Figure IV-26. Diagramme d'Arrhenius de la conductivité totale des échantillons $\text{La}_{9,33-x}\text{Ce}_x\text{Si}_6\text{O}_{26}$.

La figure IV.26. montre le graphique d'Arrhenius de la conductivité en fonction de la température. Il est révélé que le dopage améliore l'énergie d'activation des échantillons. Comme indiqué dans le tableau 7, il atteint la valeur la plus élevée de 0,517 eV pour $x = 0,2$. Les valeurs obtenues sont également comparables à celles rapportées pour les échantillons $\text{Re}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (0,33, 0,31 et 0,45 eV pour $\text{Re} = \text{Pr}$, Nd et Sm , respectivement) [21,22].

IV. Conclusion

En conclusion, nous avons montré que le dopage au cérium sur le site La des silicates de lanthane de type apatite $\text{La}_{9.33-x}\text{Ce}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, élaboré par une méthode de réaction à l'état solide, induit une modification de la microstructure des échantillons, abaisse leur densité et améliore la conductivité ionique. D'après Ce résultat, ces phases deviennent des candidats potentiels pour une application technologique en tant que matériaux d'électrolyte pour SOFC.

Références bibliographiques

- [1] Gale, J.D. GULP : A computer program for the symmetry-adapted simulation of solids. Chem. Soc., Faraday Trans. (1997), 93 (4), 629-637 (1997).
- [2] Losilla, L. E.R., Martinez-Lara, M. et al., Interstitial oxygen in oxygen-stoichiometric apatites, Mater. Chem., 15, 2489-2498 (2005).
- [3] Sansom, J.E.H., Riching, D. et al. :A powder neutron diffraction study of the oxide-ion-conducting apatite-type phase, $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ and $\text{La}_8\text{Sr}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$. Sol. Sta. Ion. 139, 205-210(2001).
- [4].Nakayama, S., Aono, H., Sadaoka, Y.: Ionic conductivity of $\text{Ln}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ (Ln = La, Nd, Sm, Gd and Dy). Chem. Lett. 24(6), 431–432 (1995)
- [5] Panteix, P.J., Julien, I., Bernache-Assollant, D., Abelard, P.: Synthesis and characterization of oxide ions conductors with the apatite structure for intermediate temperature SOFC. Mater. Chem. Phys. 95(2–3), 313–320 (2006)
- [6] Nakayama, S., Sakamoto, M.: Electrical properties of new type high oxide ionic conductor $\text{RE}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ (RE = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy). Eur. Cer. Soc. 18(10), 1413–1418 (1998)
- [7] Béchade, E., Julien, I., Iwata, T., Masson, O., Thomas, P., Champion, E., Fukuda, K.: Synthesis of lanthanum silicate oxyapatite materials as a solid oxide fuel cell electrolyte. Eur. Cer. Soc. 28(14), 2717–2724 (2008)
- [8] Petricek, V., Dusek, M., Palatinus, L.: JANA2006, the crystallo- graphic computing system. Institute of Physics, Praha
- [9] 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
- [10] Kendrick, E., Islam Saiful, M., Slater, P.R.: Developing apatites for solid oxide fuel cells: insight into structural, transport and doping properties. Mater. Chem. 17(30), 3104–3111 (2007)
- [11] Sansom, J.E.H., Richings, D., Slater, P.R.: A powder neutron dif- fraction study of the oxide- ion-conducting apatite-type phases, $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ and $\text{La}_8\text{Sr}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$. Sol. Sta. Ion. 139(3–4), 205–210 (2001)
- [12] McFarlane, J., Barth, S., Swaffer, M., Sansom, J.E.H., Slater, P.R.: Synthesis and conductivities of the apatite-type systems, $\text{La}_{9.33+x}\text{Si}_{6-y}\text{M}_y\text{O}_{26+z}$ (M=co, Fe, Mn) and $\text{La}_8\text{Mn}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$. Ionics. 8(1–2), 149–154 (2002)
- [13] Zhou, J., Ye, X.F., Li, J.L., Wang, S.R., Wen, T.L.: Synthesis and characterization of apatite- type $\text{La}_{9.67}\text{Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_{26.5-x/2}$ electrolyte materials and compatible cathode materials. Sol. Sta. Ion. 201(1), 81–86 (2011)

- [14] Li, B., Liu, J., Hu, Y., Huang, Z.: Preparation and characterization of La_{9.33}Si₆O₂₆ powders by molten salt method for solid electrolyte application. *All. Comp.* 509(6), 3172–3176 (2011)
- [15] Peng, C., Lv, M., Li, H., Ma, M., Wu, J.: *Sol-Gel Sci. Technol.* 80, 103–108 (2016)
- [16] Kharlamova, T., Pavlova, S., Sadykov, V., Krieger, T., Batuev, L., Muzykantov, V., Uvarov, N., Argirusis, C.: Fe- and Al-doped apatite-type lanthanum silicates: structure and property characterization. *Sol. Sta. Ion.* 180, 796–799 (2009)
- [17] Nojiri, Y., Tanase, S., Iwasa, M., Yoshioka, H., Matsumura, Y., Sakai, T.: Ionic conductivity of apatite-type solid electrolyte material, La₁₀–xBaXSi₆O₂₇–X/2 (X=0–1), and its fuel cell performance. *Power Sour.* 195(13), 4059–4064 (2010)
- [18] Lee, D.-J., Lee, S.-G., Noh, H.-J., Jo, Y.-W.: Characteristics of lanthanum silicates electrolyte for solid oxide fuel cells. *Trans. Electr. Electron. Mater.* 16(4), 194–197 (2015)
- [19] Xiang, J., Ouyang, J.H., Liu, Z.G.: Microstructure and electrical conductivity of apatite-type La₁₀Si₆–xW_xO₂₇+ δ electrolytes. *Power Sour.* 284(7), 49–55 (2015)
- [20] Cao, X.G., Jiang, S.P.: Effect of Sr and Al or Fe co-doping on the sinterability and conductivity of lanthanum silicate oxyapatite electrolytes for solid oxide fuel cells. *Int. J. Hydrog. Energy.* 39(33), 19093–19101 (2014)
- [21] Petricek, V., Dusek, M., Palatinus, L.: JANA2006, the crystallographic computing system. Institute of Physics, Praha
- [22] Kuo, Y.L., Liang, Y.Y.: Assessment of thermochemically stable apatite La₁₀(SiO₄)₆O₃ as electrolyte for solid oxide fuel cells. *Ceram. Int.* 38(5), 3955–3961 (2012)
- [23] Felsche, J.: Rare earth silicates with the apatite structure. *Sol. State Chem.* 5(2), 266–275 (1972)
- [24] Guang-Chao, Y., Hong, Y., Lin-Hong, Z.: Crystal structure and ionic conductivity of Mg-doped apatite-type lanthanum silicates La₁₀Si₆–xMg_xO₂₇–x (x = 0–0.4). *Chin. Phys. B.* 23(4), 048202(2014)
- [25] Liu, W., Tsuchiya, T., Miyoshi, S., Yamaguchi, S., Kobayashi, K., Pan, W.: The effect of local structure on ionic conductivity of apatite-type La_{9.5}Si₆O_{26.25}. *Power Sour.* 248(10), 685–689 (2014)
- [26] Jiang, S.P., Zhang, L., He, H.Q., Yap, R.K., Xiang, Y.: Synthesis and characterization of lanthanum silicate apatite by gel-casting route as electrolytes for solid oxide fuel cells. *Power Sour.* 189(2), 972–981 (2009)
- [27] Sansom, J.E.H., Kendrick, E., Tolchard, J.R., Islam, M.S., Slater, P.R.: A comparison of the

effect of rare earth vs Si site doping on the conductivities of apatite-type rare earth silicates. *Solid State Electron.* 10(8), 562–568 (2006)

[28] Xiang, J., Liu, Z.-G., Ouyang, J.-H., Yan, F.-Y.: Influence of sintering parameters on microstructure and electrical conductivity of La₁₀Si₆O₂₇ ceramics. *Ceram. Int.* 40(1), 2401–2410 (2014)

[29] Nakayama, S., Higuchi, M.: Electrical properties of apatite-type oxide ionic conductors RE_{9.33}(SiO₄)₆O₂ (RE = Pr, Nd and Sm) single crystals. *Journal of Materials Science Letters.* 20(10), 913–915 (2001)

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

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

La littérature fait souvent état des bonnes propriétés de conduction de la formulation $La_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ et précise qu'il est possible d'améliorer sensiblement ces propriétés par :

- ✓ Une amélioration sur les traitements thermiques (température et temps) de calcination et frittage ;
- ✓ diverses substitutions.

$La_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ étant prise comme formulation de référence, une étude systématique a été menée sur deux séries d'oxyapatites:

- Une première série, de formulation générale $La_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ vise à déterminer une température et une durée optimale de synthèse correspondant à la température minimale à laquelle la réaction de formation de l'oxyapatite est totale (les réactifs disparaissent).
- Une deuxième série, de formulation générale $La_{9,33-x}Ce_x(SiO_4)_6O_2$ vise à observer l'influence d'un excès d'oxygène dans la structure cristalline en substituant les cations La^{3+} trivalents par un cations Ce^{4+} tétravalent.

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

Le silicium, le lanthane et le cérium ont été apportés par leurs oxydes (SiO_2 , La_2O_3 et CeO_2). L'alternance de cobroyages et de frittage à $1550^\circ C$ a amené à des poudres relativement pures. Cependant, deux phases secondaires peuvent se former en cours de synthèse. La première (La_2SiO_5) tend à disparaître en prolongeant les traitements thermiques. La deuxième ($La_2Si_2O_7$) est par contre impossible à éliminer une fois formée. Lorsqu'elle est détectée, c'est toutefois en quantité très limitée.

Ceci montre les limites des synthèses de poudres par voie solide : le seul moyen d'atteindre des puretés supérieures serait très probablement d'utiliser d'autres méthodes (notamment la voie sol-gel, coprécipitation...).

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

L'effet de la porosité sur les propriétés électriques a été mis en évidence sur l'apatite de référence frittée sous charge. De manière assez surprenante, la porosité a des répercussions sur la réponse en impédance complexe du volume du matériau. La localisation de la porosité au niveau des points triples de la microstructure a amené à considérer la porosité comme étant une deuxième phase incluse dans l'apatite.

le dopage par cérium sur le site La des silicates de lanthane de type apatite $\text{La}_{9,33-x}\text{Cex}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, induit une modification de la microstructure des échantillons, abaisse leur densité et améliore la conductivité ionique.

Les visualisations au MEB sur différentes pastilles montrent que la taille des grains est de l'ordre de micromètre, la formation des agglomérats et aussi la porosité de la pastille.

La caractérisation électrochimique par spectroscopie d'impédance complexe montre l'évolution des valeurs de conduction ionique en fonction de la température pour les grains, les joints de grains et totale pour les deux séries.

Les valeurs des énergies d'activation sont grandes pour les grains, les joints de grains et total. ces augmentation aux valeurs des énergies être liées a la porosité de la phase $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$.

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

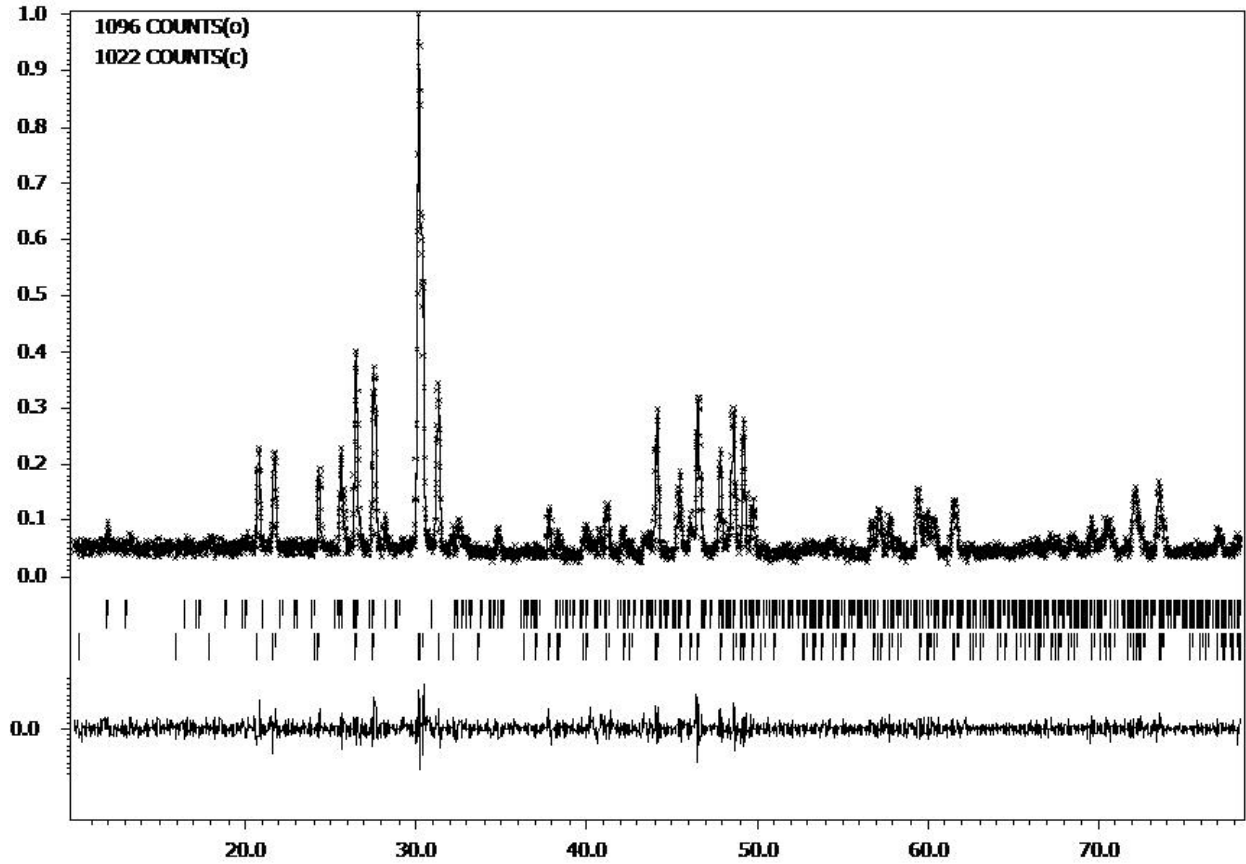
Nous avons montré dans ce travail l'effet des traitements thermiques (température et temps) de calcination et frittage et la substitution par un tétravalent sur la morphologie et les propriétés électrochimiques de la phase apatite. D'après les résultats obtenus, il serait donc intéressant de continuer cette recherche en utilisant d'autres méthodes d'élaborations (comme la

méthode sol-gel, la coprecipitation, etc.) et aussi l'effet du dopage par d'autres éléments sur le site de silicium.

ANNEXE

Annexes

Résultats d'affinement obtenus pour $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ fritté à 1550°C/4h



```

-----
|Profile R factors :[3418/39+2],   Damping factor:   1.0000
|GOF  = 1.13 Rp   = 9.98 Rwp   = 13.00
|Last Rwp: 13.02 13.06 13.01 13.01 13.15 13.01 13.00 13.03
|Maximum change/s.u. :   2.0424 for phvol2
-----

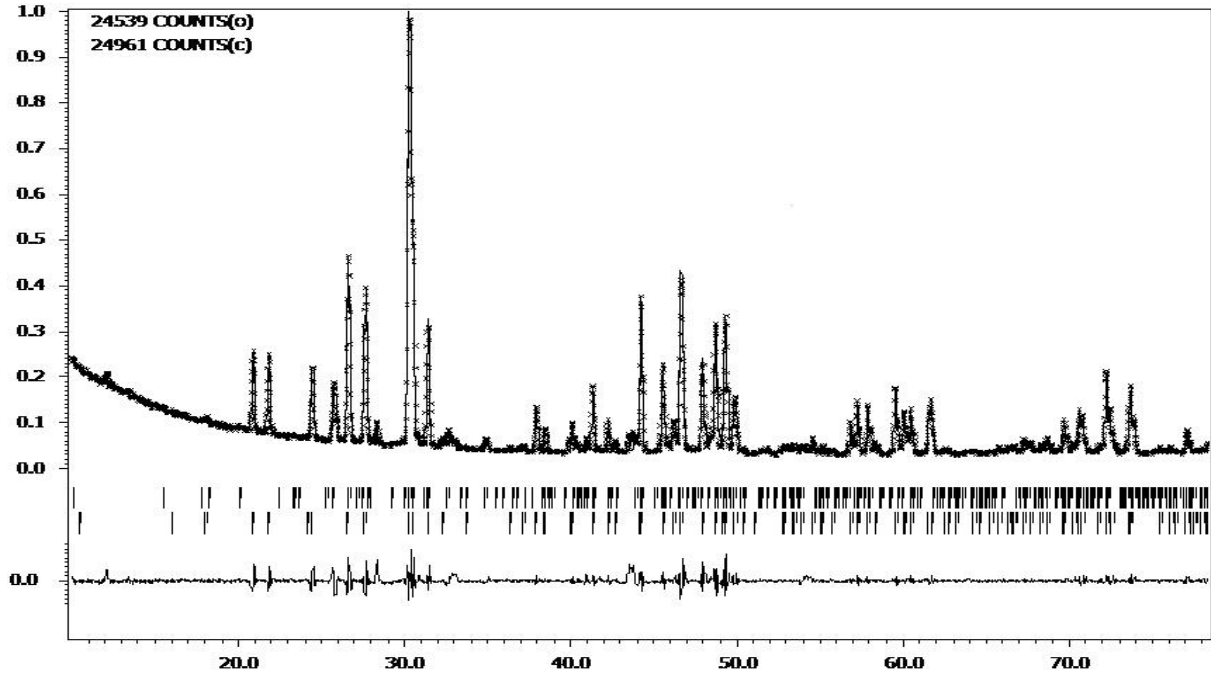
```

Phase#1	a	b	c	alpha	beta	gamma	Volume	Density
5	9.899389	9.899389	7.325419	90.00000	90.00000	120.0000	621.6986	5.021086* -0.21
6	9.899419*	9.899419	7.325408	90.00000	90.00000	120.0000	621.7014	5.021063 -0.70
7	9.899078	9.899078	7.325253*	90.00000	90.00000	120.0000	621.6455	5.021514 0.38
8	9.899216	9.899216	7.325411	90.00000	90.00000	120.0000	621.6761	5.021267* -0.24
9	9.899321*	9.899321	7.325405	90.00000	90.00000	120.0000	621.6888	5.021165 0.45
10	9.899518	9.899518	7.325490	90.00000	90.00000	120.0000	621.7208	5.020906
su	0.000443	0.000000	0.000410	0.00000	0.00000	0.0000	0.0499	0.000403

Phase#2	a	b	c	alpha	beta	gamma	Volume	Density
5	5.545125	8.886497	14.68296	90.00000	112.7400	90.00000	667.2872	1.109450* -0.21
6	5.545090	8.886497	14.68289	90.00000	112.7400	90.00000	667.2798	1.109462* 0.25
7	5.545072	8.886481	14.68291	90.00000	112.7400	90.00000	667.2775	1.109466* -0.27
8	5.545139	8.886614	14.68313	90.00000	112.7400	90.00000	667.3055	1.109420* -0.24
9	5.545115	8.886621*	14.68300	90.00000	112.7400	90.00000	667.2974	1.109433 0.15
10	5.545170	8.886736	14.68315	90.00000	112.7400	90.00000	667.3195	1.109396
su	0.000415	0.000784	0.00122	0.00000	0.0000	0.00000	0.0609	0.000101

Annexes

Résultats d'affinement obtenus pour $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ fritté à 1550°C/8h



```

-----
| Profile R factors : [3418/35+2],   Damping factor:   1.0000
| GOF = 3.08 Rp = 4.44 Rwp = 6.85
| Last Rwp: 7.19 7.10 7.03 7.01 6.92 6.92 6.91 6.86
| Maximum change/s.u. : -0.8172 for GU[Phase#2]
-----

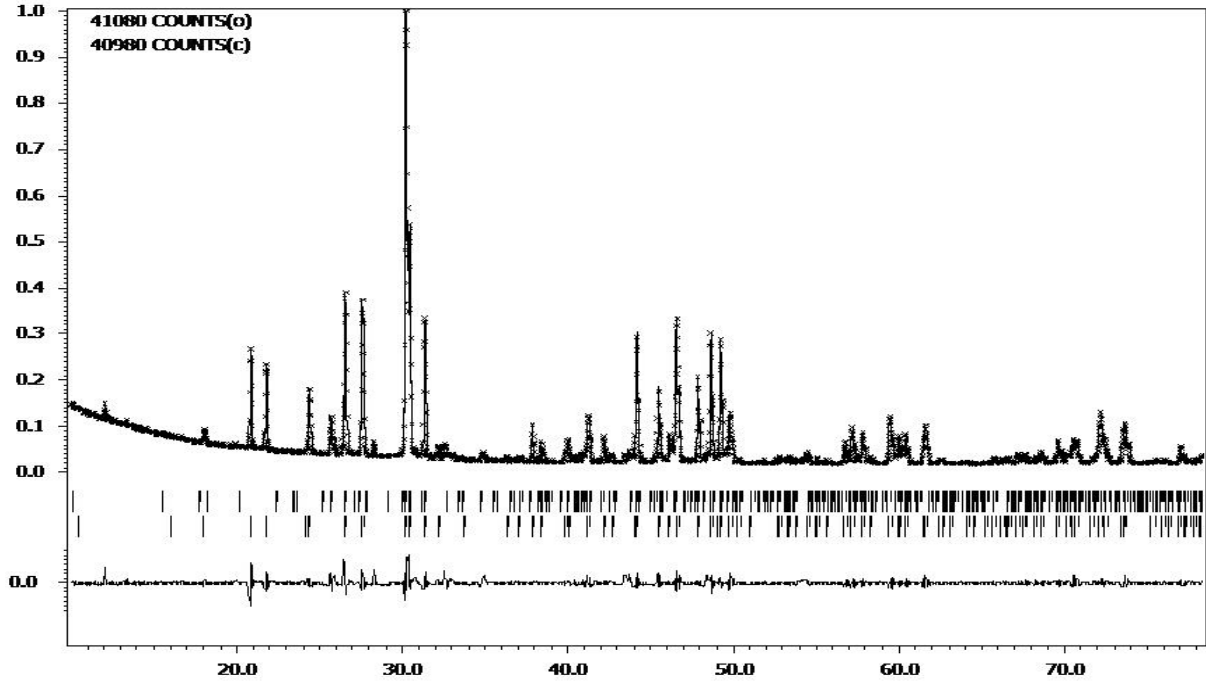
```

Phase#1	a	b	c	alpha	beta	gamma	Volume	Density	
5	9.912410	9.912410	7.327917*	90.00000	90.00000	120.0000	623.5476	5.006196	-0.98
6	9.912203*	9.912203	7.327599	90.00000	90.00000	120.0000	623.4946	5.006622	0.78
7	9.912492*	9.912492	7.327734	90.00000	90.00000	120.0000	623.5425	5.006238	1.91
8	9.913186	9.913186	7.328303*	90.00000	90.00000	120.0000	623.6782	5.005148	1.95
9	9.913831	9.913831	7.328907*	90.00000	90.00000	120.0000	623.8107	5.004085	0.45
10	9.913929	9.913929	7.329045	90.00000	90.00000	120.0000	623.8348	5.003891	
su	0.000359	0.000000	0.000307	0.00000	0.00000	0.0000	0.0455	0.000365	

Phase#2	a	b	c	alpha	beta	gamma	Volume	Density	
5	9.383544	7.554893*	7.085394	90.00000	108.6900	90.00000	475.8075	1.346306	2.59
6	9.384457	7.555691*	7.085976	90.00000	108.6900	90.00000	475.9431	1.345922	2.65
7	9.385349	7.556530*	7.086668	90.00000	108.6900	90.00000	476.0877	1.345513	1.74
8	9.385667	7.557074*	7.087050	90.00000	108.6900	90.00000	476.1638	1.345298	1.34
9	9.385927	7.557504	7.087204*	90.00000	108.6900	90.00000	476.2144	1.345155	0.81
10	9.385878	7.557756	7.087436	90.00000	108.6900	90.00000	476.2434	1.345073	
su	0.000563	0.000328	0.000286	0.00000	0.0000	0.00000	0.0363	0.000102	

Annexes

Résultats d'affinement obtenus pour $\text{La}_{9,23}\text{Ce}_{0,1}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ fritté à $1550^\circ\text{C}/8\text{h}$



```

-----
| Profile R factors : [3418/36+2],      Damping factor:  1.0000
| GOF  = 3.64 Rp    = 5.01 Rwp    = 7.85
| Last Rwp: 7.99 7.94 7.89 7.89 7.83 7.84 7.83 7.83
| Maximum change/s.u. : -0.7069 for shift
-----

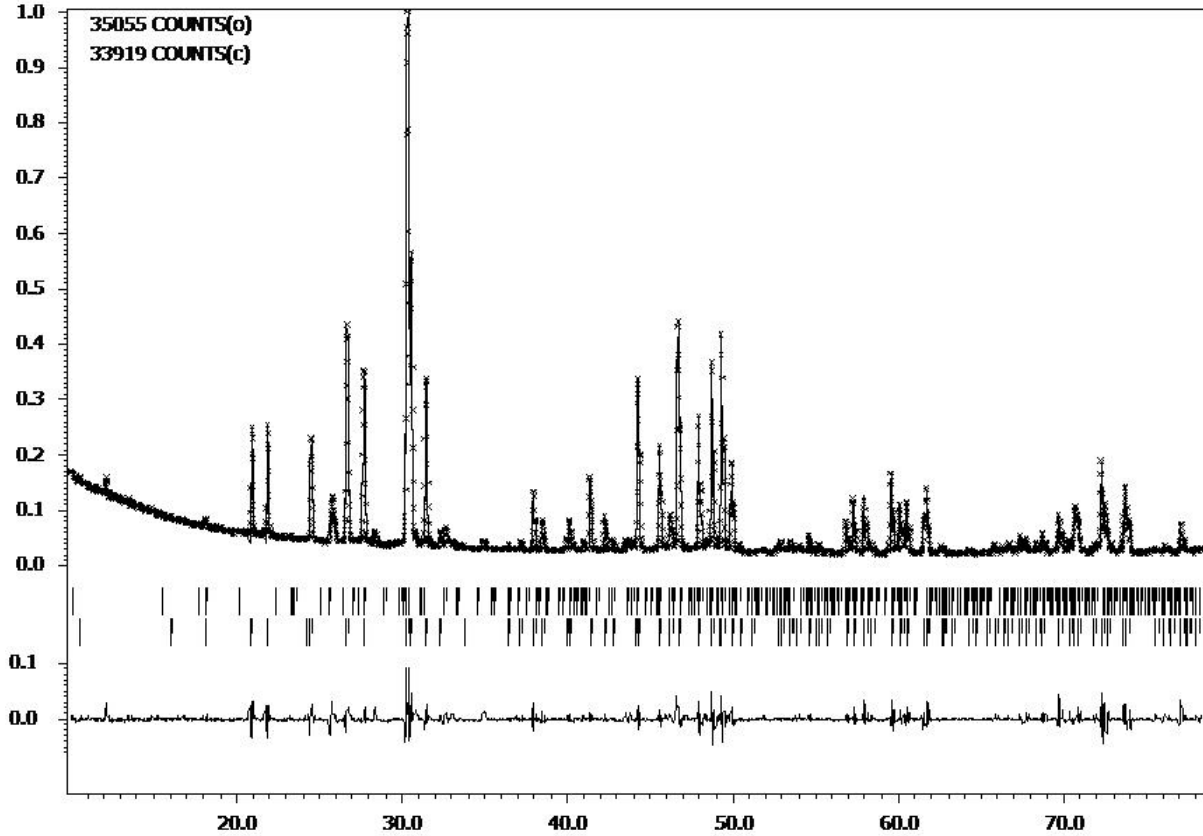
```

Phase#1	a	b	c	alpha	beta	gamma	Volume	Density	
5	9.927496	9.927496	7.340563*	90.00000	90.00000	120.0000	626.5265	4.982715	0.38
6	9.927410	9.927410	7.340663*	90.00000	90.00000	120.0000	626.5242	4.982733	1.09
7	9.927601*	9.927601	7.340948	90.00000	90.00000	120.0000	626.5726	4.982349	1.60
8	9.928075*	9.928075	7.341280	90.00000	90.00000	120.0000	626.6608	4.981647	1.29
9	9.928452*	9.928452	7.341457	90.00000	90.00000	120.0000	626.7234	4.981150	0.22
10	9.928516	9.928516	7.341488	90.00000	90.00000	120.0000	626.7343	4.981063	
su	0.000292	0.000000	0.000258	0.00000	0.00000	0.0000	0.0380	0.000302	

Phase#2	a	b	c	alpha	beta	gamma	Volume	Density	
5	9.360490	7.576863*	7.123648	90.00000	108.6900	90.00000	478.5888	1.338482	1.06
6	9.360605	7.577316*	7.124159	90.00000	108.6900	90.00000	478.6576	1.338289	0.92
7	9.360685	7.577709*	7.124469	90.00000	108.6900	90.00000	478.7074	1.338150	0.43
8	9.360638	7.577896*	7.124500	90.00000	108.6900	90.00000	478.7188	1.338118	0.28
9	9.360655	7.578017*	7.124565	90.00000	108.6900	90.00000	478.7317	1.338082	0.43
10	9.360697	7.578203	7.124759	90.00000	108.6900	90.00000	478.7587	1.338007	
su	0.000545	0.000429	0.000603	0.00000	0.0000	0.00000	0.0303	0.000085	

Annexes

Résultats d'affinement obtenus pour $\text{La}_{9,13}\text{Ce}_{0,2}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ fritté à 1550°C/8h



```

-----
| Profile R factors : [3418/36+2],   Damping factor:  0.2500
| GOF = 4.33 Rp   = 6.04 Rwp   = 9.44
| Last Rwp: 11.63 12.42 11.84 12.21 11.37 10.67 10.27  9.61
| Maximum change/s.u. : 10.2800 for a[Phase#2]
-----

```

Phase#1	a	b	c	alpha	beta	gamma	Volume	Density	
5	9.911426	9.911426	7.321651*	90.00000	90.00000	120.0000	622.8907	5.012123	4.87
6	9.911520	9.911520	7.321895*	90.00000	90.00000	120.0000	622.9233	5.011860	6.24
7	9.911725	9.911725	7.322185*	90.00000	90.00000	120.0000	622.9739	5.011454	7.14
8	9.911969	9.911969	7.322498*	90.00000	90.00000	120.0000	623.0311	5.010993	7.50
9	9.912501	9.912501	7.323131*	90.00000	90.00000	120.0000	623.1519	5.010022	7.26
10	9.913013	9.913013	7.323702	90.00000	90.00000	120.0000	623.2649	5.009114	
su	0.000373	0.000000	0.000314	0.00000	0.00000	0.0000	0.0476	0.000383	

Phase#2	a	b	c	alpha	beta	gamma	Volume	Density	
5	9.378914*	7.601381	7.168726	90.00000	108.6900	90.00000	484.1268	1.323171	9.13
6	9.379504*	7.601449	7.168599	90.00000	108.6900	90.00000	484.1530	1.323099	10.6
7	9.380138*	7.601618	7.168757	90.00000	108.6900	90.00000	484.2072	1.322951	10.5
8	9.380722*	7.601768	7.168958	90.00000	108.6900	90.00000	484.2605	1.322806	10.5
9	9.381842*	7.602031	7.169405	90.00000	108.6900	90.00000	484.3652	1.322520	10.3
10	9.382912	7.602235	7.170014	90.00000	108.6900	90.00000	484.4746	1.322221	
su	0.000416	0.000575	0.000434	0.00000	0.0000	0.00000	0.0384	0.000105	

الخلاصة

في مجال إنتاج الطاقة الكهربائية ، خضعت خلايا وقود الأكسيد الصلب (SOFCs) لعدة سنوات لدراسات تهدف إلى تحسين أدائها. تظل النقطة الرئيسية للتحسين هي درجة حرارة التشغيل المرتفعة بشكل مفرط ، والمرتبطة قبل كل شيء بطبيعة المنحل بالكهرباء: في الوقت الحالي ، فإن المادة الأكثر استخدامًا هي زركونيا الإيتريجات (YSZ) ، والتي تكفي خصائص توصيل أيونات O²⁻ حوالي 1000 درجة مئوية لذا فإن خفض درجة حرارة التشغيل إلى ما يسمى بدرجة الحرارة "المتوسطة" (600-800 درجة مئوية) يتطلب البحث عن مادة تؤدي أداءً جيدًا في نطاق درجة الحرارة هذا. Oxyapatites هي مرشحة محتملة.

يقترح هذا العمل في البداية مراجعة بيبليوغرافية. تم تلخيص القيود المرتبطة بشروط استخدام مركبات الكربون الهيدروكلورية فلورية ، وتحديد المواصفات لمختلف المواد المكونة لها. ثم يتم تفصيل التركيب البلوري للأباتيت. تم سرد الدراسات المختلفة التي أجريت بالفعل على خصائص التوصيل الأيوني للأوكسيباتيت.

يتم تصنيع الأوكسيباتيت المختار كمرجع 6O₂ (SiO₄) La_{9.33} بواسطة المسار الصلب ثم تكثيفه عن طريق التليد. يتم التركيز بشكل خاص على تحسين بروتوكولات التوليف والتكثيف ، بهدف الحصول على مادة نقية وكثيفة قدر الإمكان. تم تفصيل تأثير المسامية المتبقية على الاستجابة الكهربائية.

تحسين الموصلية من خلال فهم أفضل للآليات التي تحكم انتشار أيونات O₂ داخل الهيكل البلوري.

بالنسبة للسلسلة الثانية ، تم تقديم دراسة تأثير منشطات السيريوم على التركيب والتوصيل الأيوني لسيليكات اللانثانوم الأباتيت.

يتم تصنيع عينات التركيب $La_{9.33-x}Ce_xSi_6O_{26}$ ($x = 0$ و 0.1 و 0.2) بواسطة المسار الصلب. وهي تتميز بحيود الأشعة السينية (XRD) ، والفحص المجهر الإلكتروني (SEM) وقياسات المعاوقة المعقدة.

أظهرت الدراسة أن العينات ، التي تحتوي على كمية صغيرة من المراحل الثانوية من La₂SiO₅ و La₂Si₂O₇ ، هـ م إجراء قياسات مقاومة معقدة في نطاق درجة حرارة من 625 إلى 769 درجة مئوية. تتم معالجة النتائج عن طريق فصل الحبوب عند حدود الحبوب مما يدل على أن الموصلية الأيونية قد تحسنت بشكل ملحوظ من خلال هذا النوع من المنشطات يكل الأباتيت الذي يتبلور في النظام السداسي مع المجموعة الفضائية P63 / m

الكلمات الرئيسية: المنحل بالكهرباء. الأباتيت. لانثانم سيليكات. الموصلية الأيونية وخلايا وقود الأكسيد (SOFC)

ABSTRACT

In the field of the production of electrical energy, the solid oxide fuel cells (SOFC) have been for a few years the object of studies aiming at optimizing their performances. The too high operating temperature remains the principal point to improve, related above all to the nature of the electrolyte: at the present time, the most used material is the yttria stabilized zirconia (YSZ), which properties of conduction of the ions O^{2-} are sufficient about $1000^{\circ}C$. The lowering of the operating temperature to an "intermediate" range ($600-800^{\circ}C$) thus passes by the search for an efficient material in this range of temperature. The oxyapatites are potential candidates.

This work initially proposes a bibliographical review. The constraints linked to the conditions of use of SOFCs are summarized, establishing the specifications for the various materials constituting them. The crystal structure of the apatites is then detailed. The various studies already carried out on the ionic conduction properties of oxyapatites are listed.

The oxyapatite chosen as a reference $La_{9.33}(SiO_4)_6O_{26}$ is synthesized by the solid route and then densified by sintering. Particular emphasis is placed on optimizing synthesis and densification protocols, with a view to obtaining a material as pure and dense as possible. The influence of residual porosity on the electrical response is detailed.

The improvement of conductivity through a better understanding of the mechanisms governing the diffusion of O^{2-} ions within the crystal structure.

For the second series, the effect of cerium doping on the structure and ionic conductivity of the apatite-type lanthanum silicates is presented. Ceramic samples with nominal composition of $La_{9.33-x}Ce_xSi_6O_{26}$ ($x = 0, 0.1, \text{ and } 0.2$) are synthesized via a solidstate reaction process. They are characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and complex

impedance measurements. The study shows that the samples, having small amount of secondary phases of La_2SiO_5 and $La_2Si_2O_7$, crystallize in the hexagonal apatite type structure with $P6_3/m$ space group. The complex impedance measurements have been carried out in the temperature range $625-769^{\circ}C$. The results are treated by separating the grain from the grain boundaries components and show that the ionic conductivity is remarkably improved by this kind of doping.

Keywords : Electrolyte . Apatite . Lanthanumsilicate . Ionic conductivity, oxide fuel cells (SOFC)

RESUME

Dans le domaine de la production d'énergie électrique, les piles à combustible à oxyde solide (SOFC) sont depuis quelques années l'objet d'études visant à optimiser leurs performances. Le principal point à améliorer reste la trop haute température de fonctionnement, liée avant tout à la nature de l'électrolyte : à l'heure actuelle, le matériau le plus utilisé est la zircone yttrée (YSZ), dont les propriétés de conduction des ions O^{2-} sont suffisantes aux alentours de $1000^{\circ}C$. La diminution de la température de fonctionnement à une température dite "intermédiaire" ($600-800^{\circ}C$) passe donc par la recherche d'un matériau performant dans cette gamme de température. Les oxyapatites sont des candidats potentiels.

Ce travail propose dans un premier temps une revue bibliographique. Les contraintes liées aux conditions d'utilisation des SOFC sont résumées, instaurant le cahier des charges des différents matériaux la constituant. La structure cristalline des apatites est ensuite détaillée. Les différentes recherches déjà effectuées sur les propriétés de conduction ionique des oxyapatites sont répertoriées.

Dans ce travail nous avons préparé deux séries, la série non dopée et la série dopée par l'oxyde de cérium.

Pour la série non dopée l'oxyapatite choisie comme référence $La_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ est synthétisée par voie solide puis densifiée par frittage. L'accent est particulièrement mis sur l'optimisation des protocoles de synthèse et de densification, et ce dans l'optique d'obtenir un matériau aussi pur et dense que possible. L'influence de la porosité résiduelle sur la réponse électrique est détaillée.

L'amélioration de la conductivité passant par une meilleure compréhension des mécanismes régissant la diffusion des ions O^{2-} au sein de la structure cristalline.

Pour la deuxième série, l'étude de l'effet du dopage au cérium sur la structure et la conductivité ionique des silicates de lanthane de type apatite est présenté.

Des échantillons de composition $La_{9.33-x}Ce_xSi_6O_{26}$ ($x = 0, 0,1$ et $0,2$) sont synthétisés par voie solide. ils sont caractérisés par la diffraction des rayons X (XRD), la microscopie électronique à balayage (MEB) et des mesures d'impédance complexe.

L'étude montre que les échantillons, ayant une petite quantité de phases secondaires de La_2SiO_5 et $La_2Si_2O_7$, la structure apatite se cristallise dans le système hexagonale avec le groupe d'espace $P6_3/m$.

Les mesures d'impédance complexe ont été effectuées dans l'intervalle de température de 625 à $769^{\circ}C$. Les résultats sont traités en séparant les grains aux joints de grains montrent que la conductivité ionique est remarquablement améliorée par ce type de dopage.

Mots-clés: électrolyte. Apatite. Lanthanum silicate. Conductivité ionique, piles à combustible à oxyde (SOFC)