

# UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE n°522

Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energie et Aéronautique

FACULTE des Sciences et Techniques

Laboratoire SPCTS – UMR CNRS 7315

Thèse N°

Thèse

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES

Spécialité : Matériaux céramiques et traitements de surface

présentée et soutenue par

Aénor PONS

le 16 décembre 2014

**Élaboration, caractérisations et modélisation  
des mécanismes de conduction de matériaux céramiques  
conducteurs anioniques et protoniques**

Thèse dirigée par Olivier MASSON

Co-direction : Emilie BÉCHADE et Pierre-Marie GEFFROY

JURY :

Rapporteurs

Mme Rose-Noëlle VANNIER      Professeur des Universités, ENSCL, Lille  
M. Gilles TAILLADES              Professeur des Universités, ICGM, Montpellier

Examineurs

M. Philippe COLOMBAN          Directeur de Recherche, MONARIS, UPMC, Paris  
M. Olivier MASSON                Professeur des Universités, SPCTS, Limoges  
Mme Emilie BECHADE            Maître de Conférences, ENSCI, SPCTS, Limoges  
M. Pierre-Marie GEFFROY        Chargé de Recherche HDR, SPCTS, Limoges

Invitée

Mme Maggy COLAS                Chargée de Recherche HDR, SPCTS, Limoges





*À mon mari et à notre fils*

*À mes parents et à mes sœurs*

*À ma famille et à mes amis ...*

## Remerciements

*Ces travaux de thèse ont été menés au sein des équipes de recherche des axes n°1 « Procédés céramiques » et n°3 « Organisation structurale multiéchelle des matériaux » du laboratoire de Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS - UMR CNRS 7315), à la Faculté des Sciences et Techniques de l'Université de Limoges. Je tiens à remercier Monsieur Thierry Chartier, Directeur du laboratoire, pour m'avoir donné l'opportunité de réaliser cette thèse au SPCTS, ainsi que Monsieur Fabrice Rossignol, Directeur de l'axe n°1, Monsieur Philippe Thomas, Directeur de l'axe n°3, et leurs équipes de recherche, pour leur accueil si sympathique.*

*Cette expérience passionnante et enrichissante s'est inscrite dans le cadre d'un partenariat entre le SPCTS et le laboratoire japonais NITTECH (Nagoya Institute of Technology), à travers un projet collaboratif CNRS-JSPS sur la thématique « Materials Design and Development of All-Ceramics Devices with Fast Ion Conduction ». Je souhaiterais saluer cette collaboration et remercier Monsieur Koichiro Fukuda, Professeur au NITTECH, ainsi que son équipe de recherche, pour leur accueil chaleureux à Nagoya, où j'ai eu la chance de présenter mes travaux lors d'un séminaire.*

*Je voudrais également exprimer ma profonde gratitude à Monsieur Philippe Colomban, Directeur de Recherche CNRS, pour m'avoir accueillie dans son équipe de recherche au laboratoire MONARIS - UMR 8233, à l'Université Pierre et Marie Curie, Paris 6, où j'ai eu la chance de passer deux semaines dans le cadre d'une collaboration fructueuse sur la thématique de la protonation en autoclave. Je souhaiterais également le remercier pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse ainsi que pour l'intérêt qu'il a porté aux travaux réalisés.*

*Je remercie l'ensemble des membres du jury de ma thèse, et en particulier Madame Rose-Noëlle Vannier, Professeur à l'ENSCCL de Lille, ainsi que Monsieur Gilles Taillades, Professeur à l'ICGM de Montpellier, pour avoir accepté de rapporter ce travail.*

*Je souhaiterais naturellement remercier les personnes qui ont eu l'idée de proposer cette nouvelle thématique de recherche au laboratoire, qui m'ont fait confiance pour mener à bien ce projet et ont dirigé ces travaux durant trois années : je pense bien sûr à mes encadrants de thèse. En premier lieu j'adresse mes remerciements à Mademoiselle Emilie Béchade, pour m'avoir fait partager sa passion de la recherche depuis le début de cette aventure et pour ses nombreux conseils, en particulier concernant la synthèse des oxyapatites. Je remercie aussi Monsieur Pierre-Marie Geffroy, pour ses conseils avisés dans le domaine des procédés céramiques et de l'électrochimie des solides, et pour avoir donné beaucoup de son temps pour l'adaptation du montage de semi-perméation. Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Olivier Masson, pour ses sages conseils et ses grandes qualités scientifiques et humaines.*

*J'adresse également mes plus sincères remerciements à Madame Maggy Colas, pour sa forte implication dans ce projet et son aide précieuse, en particulier concernant les techniques de spectroscopie vibrationnelle. Un grand merci également à Madame Jenny Jouin, pour son soutien sans faille tout au long de ces trois années de thèse et pour ses conseils avisés, en particulier concernant la diffraction des rayons X. Je remercie aussi Monsieur Jean-René Duclère pour sa participation à ce travail, notamment concernant les analyses de spectrofluorimétrie, ainsi que Madame Isabelle Julien, pour l'aide et les conseils qu'elle m'a prodigués au début de ce projet.*

*Un grand merci également aux Ingénieurs d'Etudes et de Recherche Julie Cornette, Richard Mayet, Yann Launay, Pierre Carles, Ariane Meguekam Sado, Solange Degot, Marina Soustre, Marion Vandenhende et Etienne Laborde, pour m'avoir formée à l'utilisation des différents dispositifs expérimentaux et pour leur disponibilité et leur aide experte !*

*Je souhaiterais aussi remercier Fabien Martenot, Florian Richard et David Guillermin, élèves-ingénieurs à l'Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle (ENSCI) de Limoges, ainsi que Hiroki Banno, Yoshihito Shimono, Ryosuke Kaneko et Shinji Hara, étudiants en Master au NITECH, pour leur investissement lors de leur stage au SPCTS et leur participation active dans la réalisation de ces travaux.*

*Un grand merci également à tous mes collègues et amis du laboratoire, avec qui j'ai eu la joie de partager ces trois années inoubliables. Je ne peux m'empêcher d'ajouter une mention spéciale pour les meilleurs collègues de bureau du monde, Florian Réjasse et Jayanthi Channagiri : merci pour tous ces bons moments passés ensemble et pour cette belle amitié, et bon courage à vous pour la rédaction et la soutenance de votre thèse ! J'ai également une pensée pour les « anciens » du bureau, mon « prédécesseur » Guillaume Lévêque ainsi que Jérémy David (et son fameux chat !).*

*Enfin, je souhaiterais remercier mon mari pour m'avoir si bien épaulée jour après jour, ainsi que notre fils, qui a vécu de l'intérieur la fin de la rédaction de cette thèse, et qui a été le témoin privilégié de ma soutenance ! Je voudrais également exprimer toute ma reconnaissance à mes très chers parents, qui m'ont encouragée et soutenue depuis toujours, sans oublier mes sœurs adorées - et Thomas, merci pour tes conseils ! - et toute ma famille. Enfin, par ces dernières lignes, je souhaiterais rendre hommage à ma belle-maman, Anne-Marie, qui vient de nous quitter, trop tôt hélas, mais qui restera à jamais dans nos cœurs...*



*« À l'origine de toute connaissance, nous rencontrons la curiosité !*

*Elle est une condition essentielle du progrès. »*

*Alexandra David-Néel*



# Table des matières

<b>Introduction.....</b>	<b>2</b>
--------------------------	----------

<b>Chapitre I. L'oxyapatite : un matériau prometteur en tant qu'électrolyte de pile à combustible à conduction anionique... et protonique ? .....</b>	<b>6</b>
---	----------

<b>I.1. Les piles à combustible : généralités .....</b>	<b>6</b>
---	----------

I.1.1. Le combustible principalement utilisé : le dihydrogène .....	6
---	---

I.1.2. Principe de fonctionnement d'une pile à combustible .....	7
--	---

I.1.3. Classification et historique des différents types de piles à combustible .....	8
---	---

I.1.4. Les piles à combustible à membrane céramique (SOFC) : IT-SOFC et PC-SOFC .....	11
---	----

<b>I.2. Les oxyapatites : des matériaux très prometteurs pour une utilisation en tant qu'électrolyte dans les IT-SOFC .....</b>	<b>14</b>
---	-----------

I.2.1. Généralités sur les oxyapatites .....	14
--	----

I.2.2. Structure de l'oxyapatite .....	17
--	----

I.2.3. Mécanismes de conduction anionique dans l'oxyapatite .....	19
---	----

I.2.3.1. Mécanisme de conduction de type « interstitiel direct » proposé par Tolchard <i>et al.</i> .....	20
---	----

I.2.3.2. Mécanisme de conduction de type interstitiel indirect proposé par Béchade <i>et al.</i> .....	21
--	----

I.2.3.3. Discussion sur ces différents mécanismes et chemins de conduction.....	23
---	----

I.2.4. Comment tirer parti de l'anisotropie des propriétés de conduction anionique dans les oxyapatites afin d'accroître leur conductivité ? .....	23
--	----

I.2.4.1. Technique de croissance de monocristaux d'oxyapatite par contact à haute température entre un germe de monocristal élaboré par la méthode de Czochralski et une céramique polycristalline polie miroir .....	24
---	----

I.2.4.2. Technique d'élaboration de matériaux polycristallins orientés, de type oxyapatite, par diffusion réactive entre $\text{La}_2\text{SiO}_5$ et $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .....	25
--	----

I.2.5. Bilan et perspectives sur la conduction anionique dans les oxyapatites .....	27
---	----

<b>I.3. Les oxyapatites peuvent-elles être considérées comme de bons candidats pour une utilisation en tant qu'électrolyte dans les PC-SOFC ? .....</b>	<b>28</b>
I.3.1. Conduction protonique : généralités .....	29
I.3.1.1. Particularité et mise en œuvre de la conduction protonique .....	30
I.3.1.2. Mécanismes de conduction protonique dans les céramiques .....	32
I.3.1.3. Principaux matériaux conducteurs protoniques et mesures de conductivité .....	34
I.3.2. Les matériaux de type apatite peuvent-ils présenter des propriétés de conduction protonique ? .....	37
I.3.2.1. Conduction protonique dans l'HAP .....	38
I.3.2.2. Les matériaux de type oxyapatite peuvent-ils être considérés comme des matériaux conducteurs protoniques ? .....	40
I.3.3. Bilan et perspectives sur la conduction protonique dans les oxyapatites .....	44
<b>I.4. Conclusion générale .....</b>	<b>45</b>

## **Chapitre II. Synthèse de l'oxyapatite $\text{La}_{9,33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$ et des phases $\text{La}_2\text{SiO}_5$ et $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .....**

<b>II.1. Diagramme de phases <math>\text{La}_2\text{O}_3</math>-<math>\text{SiO}_2</math> .....</b>	<b>47</b>
<b>II.2. Techniques expérimentales .....</b>	<b>49</b>
II.2.1. Matériel utilisé pour la synthèse .....	50
II.2.2. Analyses thermo-gravimétriques et thermiques différentielles .....	51
II.2.2.1. Etude de la carbonatation de l'oxyde de lanthane .....	51
II.2.2.2. Etude des réactifs .....	51
II.2.3. Diffraction des rayons X .....	52
II.2.3.1. Caractérisation <i>in situ</i> de la carbonatation .....	52
II.2.3.2. Analyse de phases .....	52
II.2.4. Caractérisations des poudres utilisées pour la synthèse des phases $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et $\text{La}_2\text{SiO}_5$ .....	52
II.2.4.1. Microscopie électronique à balayage .....	52
II.2.4.2. Analyse de la taille des grains .....	53



<b>II.3. Synthèse de l'oxyapatite .....</b>	<b>53</b>
II.3.1. Utilisation du composé $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ hexagonal comme réactif .....	54
II.3.1.1. Etude de la formation du composé $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ .....	56
II.3.1.2. Conclusions générales sur l'étude de la formation du composé $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ .....	65
II.3.2. Protocole de synthèse de l'oxyapatite .....	68
II.3.2.1. Rappels sur les protocoles de synthèse de l'oxyapatite mis au point au laboratoire .....	68
II.3.2.2. Synthèse de l'oxyapatite .....	69
<b>II.4. Synthèse des phases <math>\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7</math> et <math>\text{La}_2\text{SiO}_5</math> .....</b>	<b>71</b>
II.4.1. Quelques généralités sur les phases $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et $\text{La}_2\text{SiO}_5$ .....	71
II.4.1.1. Composé $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .....	71
II.4.1.2. Composé $\text{La}_2\text{SiO}_5$ .....	73
II.4.2. Protocole de synthèse des phases $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et $\text{La}_2\text{SiO}_5$ .....	75
<b>II.5. Conclusion .....</b>	<b>79</b>

## **Chapitre III. Procédés de mise en forme des échantillons pour les caractérisations électrochimiques et étude de la formation d'oxyapatite par frittage réactif d'une architecture multicouche $\text{La}_2\text{SiO}_5$ - $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .....81**

<b>III.1. Mise en forme et frittage des échantillons d'oxyapatite en vue des caractérisations électrochimiques.....</b>	<b>82</b>
III.1.1. Techniques de mise en forme et frittage des échantillons .....	82
III.1.1.1. Mise en forme par pressage isostatique en vue des mesures électriques par spectroscopie d'impédance .....	82
III.1.1.2. Elaboration de membranes d'oxyapatite par coulage en bande et thermocompression en vue des caractérisations électrochimiques par semi-perméation .....	83
III.1.1.2.1. <i>Coulage en bande</i> .....	83
III.1.1.2.2. <i>Thermocompression</i> .....	86
III.1.1.2.3. <i>Déliantage</i> .....	86
III.1.1.3. Densification des échantillons.....	87

III.1.2.	Caractérisation de la pureté et de la microstructure des échantillons d'oxyapatite.....	87
III.1.2.1.	Techniques de caractérisation utilisées .....	87
III.1.2.1.1	<i>Diffraction des rayons X</i> .....	87
III.1.2.1.2	<i>Microscopie Electronique à Balayage</i> .....	88
III.1.2.2.	Résultats et discussions .....	89
III.1.3.	Conclusion .....	91
<b>III.2.</b>	<b>Elaboration d'oxyapatite avec une microstructure orientée à partir d'architecture multicouche .....</b>	<b>92</b>
III.2.1.	Techniques de caractérisation utilisées .....	93
III.2.1.1.	Microscopie Electronique à Balayage .....	93
III.2.1.2.	Diffraction des rayons X .....	93
III.2.1.3.	Microscope optique à lumière polarisée.....	94
III.2.1.4.	Spectroscopie Raman .....	94
III.2.2.	Caractérisations des poudres.....	94
III.2.3.	Protocole d'élaboration des bicouches et multicouches .....	96
III.2.4.	Etude des multicouches.....	97
III.2.4.1.	Comportement en température des phases $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et $\text{La}_2\text{SiO}_5$ .....	97
III.2.4.2.	Etude de la réactivité des phases dans le multicouche .....	101
III.2.5.	Impact du procédé de mise en forme .....	105
III.2.6.	Conclusion .....	108
<b>III.3.</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>109</b>
<b>Chapitre IV.</b>	<b>Caractérisations électrochimiques.....</b>	<b>111</b>
<b>IV.1.</b>	<b>Caractérisation de la conductivité anionique .....</b>	<b>111</b>
IV.1.1.	Mesure de la conductivité totale de l'oxyapatite par spectroscopie d'impédance complexe .....	111
IV.1.1.1.	Préparation des échantillons et description du montage .....	111
IV.1.1.2.	Résultats .....	112

IV.1.2.	Mesure du nombre de transport anionique par la technique de semiperméation à l'oxygène.....	115
IV.1.2.1.	Description du montage.....	115
IV.1.2.2.	Calcul de la conductivité ionique ou électronique à partir du modèle de Wagner .....	117
IV.1.2.2.1	<i>Cas général</i> .....	117
IV.1.2.2.2	<i>Cas de la semi-perméation à l'oxygène pour un conducteur ionique:</i> .....	118
IV.1.2.3.	Résultats .....	120
IV.1.2.4.	Conclusion.....	121

**IV.2. Caractérisation de la conductivité protonique : adaptation du montage de semi-perméation ..... 123**

IV.2.1.	Adaptation du montage de semi-perméation dans le cas de conducteurs mixtes protoniques-électroniques .....	124
IV.2.1.1.	Description du montage dans la configuration 1.....	124
IV.2.1.2.	Calcul du flux de semi-perméation à l'hydrogène à partir du modèle de Wagner .....	125
IV.2.2.	Adaptation du montage pour mettre en évidence la conduction protonique éventuelle de l'oxyapatite (configuration 2) .....	127
IV.2.3.	Résultats et discussions .....	128
IV.2.4.	Conclusion .....	130

**IV.3. Conclusion ..... 131**

**Chapitre V. Protonation en autoclave ..... 132**

**V.1. Protonation de matériaux de structure pérovskite : état de l'art..... 132**

V.1.1.	Réactions mises en jeu lors du processus de protonation de matériaux de structure pérovskite .....	133
V.1.2.	Diffusion des défauts protoniques depuis la surface vers le cœur des matériaux.....	135
V.1.3.	Paramètres influençant le processus de protonation des pérovskites en autoclave .....	137

V.1.4. Outils de caractérisation des échantillons protonés .....	139
V.1.3.1. Quantification et localisation des protons par diffusion des neutrons et ATG .....	140
V.1.3.2. Caractérisation par spectroscopie vibrationnelle.....	142
V.1.3.2.1 Spectroscopie IR.....	143
V.1.3.2.2 Spectroscopie Raman .....	143
<b>V.2. Mise au point des tests de protonation et d'un protocole d'étude des échantillons d'oxyapatite .....</b>	<b>146</b>
V.2.1. Autoclaves utilisés et conditions opératoires pour les tests de protonation...	146
V.2.1.1. Autoclave <i>in situ</i> optic #1 .....	147
V.2.1.2. Autoclave Heleva .....	148
V.2.1.3. Récapitulatif des échantillons et autoclaves utilisés ainsi que des conditions expérimentales.....	149
V.2.2. Techniques de caractérisation utilisées dans cette étude .....	151
V.2.2.1. Spectroscopie Raman .....	152
V.2.2.1.1 Spectroscopie Raman <i>in situ</i> .....	152
V.2.2.1.2 Spectroscopie Raman <i>ex situ</i> .....	153
V.2.2.2. Microscopie Electronique à Balayage .....	153
V.2.2.3. Diffraction des rayons X .....	154
V.2.2.4. Analyses thermogravimétriques .....	154
V.2.2.5. Spectroscopie de fluorescence.....	154
V.2.2.6. Conclusion.....	155
V.2.3. Analyse par spectroscopie vibrationnelle Raman de la structure apatite :.....	156
V.2.3.1. Etat de l'art .....	156
V.2.3.2. Méthodologie d'affinement des spectres Raman .....	158
<b>V.3. Résultats et discussion .....</b>	<b>160</b>
V.3.1. Résultats préliminaires : tests de la stabilité de l'oxyapatite en autoclave <i>in situ</i> .....	160

V.3.2.	Test de vieillissement : effet du temps de protonation .....	164
V.3.2.1.	Evolution de la microstructure .....	164
V.3.2.2.	Analyses thermiques des échantillons protonés .....	166
V.3.2.3.	Etude structurale par diffraction des rayons X .....	170
V.3.2.4.	Analyse vibrationnelle par spectroscopie Raman .....	173
V.3.3.	Campagne de protonation d'échantillons d'oxyapatite de différentes stœchiométries .....	175
V.3.3.1.	Etude vibrationnelle/structurale .....	176
V.3.3.2.	Localisation (surface/volume) et « semi-quantification » des espèces protoniques dans l'oxyapatite .....	178
V.3.3.3.	Etude du phénomène $\Phi$ .....	182
V.3.3.3.1	<i>Etude du phénomène <math>\Phi</math></i> .....	183
V.3.3.3.2	<i>Etude du phénomène <math>\Phi'</math></i> .....	185
V.3.3.3.3	<i>Discussion sur les phénomènes de luminescence dans les oxyapatites</i> .....	186
<b>V.4.</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>188</b>
	<b>Conclusion générale .....</b>	<b>191</b>
	<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>195</b>



# Introduction

Dans un monde où la demande énergétique ne cesse de s'accroître, bien que les ressources fossiles de la planète s'épuisent, la question du remplacement des énergies fossiles par des énergies renouvelables, propres et durables, est essentielle. La prise de conscience de ces enjeux énergétiques et climatiques au plus haut niveau décisionnel, que ce soit dans le monde politique ou industriel, permet d'orienter depuis quelques années les activités de recherche et développement vers de nouveaux modes de production et du stockage de l'énergie.

Parmi les différentes technologies de conversion d'énergie propre, les piles à combustible (PAC) tiennent une place majeure. Ces systèmes permettent de transformer de l'énergie chimique en énergie électrique, avec des rendements énergétiques élevés, par le biais d'une réaction d'oxydo-réduction entre un combustible réducteur et le dioxygène de l'air. Parmi les différents types de piles à combustible existant, celles dont le développement et la commercialisation sont en plein essor sont nommées PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) et SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*).

Les présents travaux de thèse se focalisent sur la technologie SOFC, qui permet d'obtenir des rendements particulièrement intéressants (>70%). Cependant, la température de fonctionnement de ces systèmes étant très élevée (de l'ordre de 800-1000°C avec l'électrolyte de référence, YSZ pour « *Yttriz-Stabilized Zirconia* »), les recherches actuelles visent à diminuer cette dernière afin de palier au vieillissement accéléré des composants de la pile. Dans le cadre de cette thèse, deux stratégies d'abaissement de cette température ont été envisagées.

En premier lieu, une étude a été menée sur des matériaux de la famille des apatites, les oxyapatites silicatées (de formule nominale  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ), en vue d'applications comme électrolytes solides dans le domaine des piles IT-SOFC (*Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cell*). Ces matériaux sont connus en raison de leurs propriétés de conduction anionique élevées à température modérée. De plus, la structure de ces matériaux, organisée en grands canaux le long de l'axe c de la maille cristalline, permet d'accommoder un large choix de dopants ainsi que des ions oxydes interstitiels (variation de stœchiométrie en oxygène). Un

des objectifs de cette thèse était donc d'étudier l'influence de la stœchiométrie en oxygène dans des silicates de lanthane de structure apatite, sur les propriétés de conduction anionique de ces matériaux.

D'autre part, de récents travaux de recherche ont mis en évidence une conductivité ionique élevée de ces matériaux, lorsque leur microstructure est orientée le long de l'axe c de la maille. Ainsi, une partie des travaux présentés dans cette thèse a pour objectif (à long terme) de tirer profit de l'anisotropie des propriétés de conduction de l'oxyapatite, en vue d'applications comme matériaux d'électrolyte haute performance dans les IT-SOFC. Les premiers essais d'élaboration d'oxyapatite à microstructure orientée, menés en collaboration avec le *Nitech Institut* (Nagoya, Japon), seront donc présentés dans le chapitre 3 de cette thèse. Ces essais mettent en œuvre une technique innovante, couplant le procédé de coulage en bande avec la diffusion réactive à haute température des espèces chimiques à l'interface entre deux phases de composition  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  et  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .

En second lieu, la deuxième solution pour une diminution de la température de fonctionnement des SOFC, envisagée dans cette thèse, s'appuie sur la technologie PC-SOFC (*Proton-Conducting Solid Oxide Fuel Cell*). Cette technologie, basée sur les propriétés de conduction des protons dans les oxydes solides, pourrait en effet être envisageable dans le cas de l'oxyapatite, à condition que cet oxyde solide anhydre présente la capacité d'insérer des protons dans sa structure. Une partie de ce travail de thèse va donc s'attacher à répondre à la question suivante : les silicates de lanthane de structure apatite sont-ils des matériaux potentiellement prometteurs en tant qu'électrolytes solides dans les PC-SOFC ? Pour répondre à cette question, une réflexion concernant les moyens de caractérisation de la conductivité protonique a été menée, et une étude de la protonation de ce matériau a été réalisée en collaboration avec le laboratoire MONARIS (Université Pierre et Marie Curie, Paris VI).

Ces travaux de thèse s'articulent donc autour de cinq chapitres, qui vont traiter des différents aspects qui viennent d'être évoqués.

Le premier chapitre est une synthèse bibliographique, dont l'objectif vise à présenter la famille de matériaux étudiée au cours de cette thèse, les oxyapatites, et leurs applications potentielles comme matériaux d'électrolyte pour piles IT-SOFC ou PC-SOFC. Aussi, dans un



premier temps, une revue des différents types de piles à combustible est réalisée, avec une attention particulière portée aux SOFC. Puis, une présentation des oxyapatites comme des matériaux de choix en vue des applications IT-SOFC sera faite. Elle expose ainsi les propriétés de conduction anionique de ce matériau, et les développements envisageables de manière à améliorer ces propriétés. Dans un second temps, un état de l'art sur le mécanisme de conduction protonique dans les oxydes solides est présenté, en vue d'introduire les mécanismes potentiels de protonation de l'oxyapatite.

Le second chapitre vise à présenter les différents protocoles de synthèse utilisés pour élaborer d'une part les oxyapatites de différentes stœchiométries en oxygène en vue des différentes caractérisations électrochimiques, et d'autre part les phases  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  et  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  en vue de l'élaboration d'oxyapatite à microstructure orientée. Dans la continuité des travaux précédemment effectués au laboratoire, les synthèses des différentes compositions d'oxyapatite ( $\text{La}_{9,33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$  avec  $-0,2 < x < 0,27$ ) sont réalisées par voie solide, à partir des réactifs  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  (synthétisé au laboratoire) et  $\text{SiO}_2$  (commercial). Ce chapitre permet d'apporter une meilleure compréhension du mécanisme de carbonatation de l'oxyde de lanthane, menant à la formation de  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ . D'autre part, un protocole de synthèse, par voie solide, des phases  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  et  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  est proposé, sur la base des connaissances apportées par des travaux antérieurs sur la réactivité de l'oxyde de lanthane et d'une silice commerciale de granulométrie plus fine que celle utilisée pour la synthèse de l'oxyapatite.

Les poudres d'oxyapatite synthétisées ont ensuite été mises en forme en vue des différentes caractérisations électrochimiques. Le chapitre 3 décrit les deux procédés utilisés : le pressage isostatique et le coulage en bande. Le premier permet l'élaboration de barreaux, puis de pastilles, en vue des mesures par spectroscopie d'impédance complexe. Le procédé de coulage en bande est utilisé pour l'élaboration de membranes en vue des caractérisations électrochimiques par semi-perméation. Le frittage des échantillons est effectué avec les paramètres optimisés au cours des précédents travaux de thèse. Dans la deuxième partie de ce chapitre, les phases  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  et  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  sont également mises en forme par le procédé de coulage en bande, et la diffusion réactive à haute température, à l'interface entre ces bandes thermocompressées selon une architecture multicouche, est étudiée. En effet, cette technique permettrait d'élaborer de l'oxyapatite à microstructure orientée.

Le chapitre 4 traite des différentes caractérisations électrochimiques effectuées sur les matériaux de type oxyapatite. La première partie de ce chapitre aborde la caractérisation des

propriétés de conduction anionique de ce matériau, à travers des mesures d'impédance complexe dans l'air sur les différentes compositions d'oxyapatite. Des caractérisations électrochimiques par semi-perméation à l'oxygène sont également réalisées afin de déterminer le nombre de transport anionique de nos matériaux. Dans un second temps, une réflexion sur la caractérisation des propriétés de conduction protonique de l'oxyapatite a été menée. Elle a débouché sur l'adaptation du montage de semi-perméation existant, et sur la mise en évidence que l'oxyapatite ne présente pas de conduction protonique dans nos conditions de mesure (à faible pression de vapeur d'eau).

Le chapitre 5 présente les résultats d'une étude de la protonation d'échantillons d'oxyapatite en autoclave haute température-haute pression. Après un état de l'art concernant la protonation en autoclave de matériaux de structure pérovskite (matériaux de référence dans le domaine de la conduction protonique), ces connaissances sont mises en œuvre pour déterminer les conditions de protonation des oxyapatites. Ces travaux, effectués dans le cadre d'une collaboration avec le laboratoire MONARIS, (UMPC, Paris VI), ont permis de déterminer si la structure de nos matériaux a la capacité de s'accommoder à l'insertion d'espèces protoniques, sous l'action d'une forte pression de vapeur d'eau à haute température.

En conclusion, un rappel des résultats majeurs obtenus au cours de cette thèse est présenté à la fin de ce manuscrit.

# **Chapitre I. L'oxyapatite : un matériau prometteur en tant qu'électrolyte de pile à combustible à conduction anionique... et protonique ?**

## **I.1. Les piles à combustible : généralités**

### **I.1.1. Le combustible principalement utilisé : le dihydrogène**

Découvert en 1766 par Cavendish, l'hydrogène (du grec «  $\nu\delta\omega\rho$  » signifiant « eau » et «  $\gamma\epsilon\nu\nu\alpha\nu$  », « engendrer ») est le combustible utilisé dans la plupart des piles à combustible. Bien qu'il soit l'élément le plus abondant dans tout l'Univers, l'hydrogène sous forme de dihydrogène n'est présent à la surface de la terre qu'à l'état de traces. Il est le plus souvent associé à une molécule d'oxygène (dans l'eau) ou à de longues chaînes carbonées (dans les hydrocarbures). C'est pourquoi le dihydrogène, qui n'est pas considéré à proprement parler comme une source d'énergie mais plutôt comme un vecteur énergétique, doit être synthétisé avant d'être utilisé comme combustible, par exemple à partir de la biomasse (huiles végétales, bioéthanol, biogaz), de l'eau (après électrolyse en utilisant l'électricité solaire, éolienne et nucléaire), par reformage d'hydrocarbures à haute température ou encore par des procédés biologiques exploitant le principe de la photosynthèse. Actuellement, les recherches s'intensifient dans la filière hydrogène tant au niveau du stockage que de la production, dans le but de fabriquer, stocker et distribuer ce combustible en plus grande quantité et à moindre coût. Ceci permet d'envisager une transition vers une économie durable de l'hydrogène, et ouvre donc la voie au développement des piles à combustible.

## I.1.2. Principe de fonctionnement d'une pile à combustible

La pièce centrale des piles à combustible qui produit du courant, le *Stack*, est constituée d'un empilement de cellules électrochimiques élémentaires, dont le nombre détermine la puissance totale de la pile. Dans le cas le plus simple d'une pile à membrane échangeuse de protons (« *Proton Exchange Membrane* », PEM), dont un schéma est donné à la Figure 1, chaque cellule est constituée de deux électrodes : une anode alimentée en dihydrogène et une cathode alimentée en dioxygène. Entre ces électrodes se trouve une membrane, que l'on appelle électrolyte, et qui sert de barrière à la diffusion des gaz et des électrons tout en permettant le transport des ions ( $H^+$  dans cet exemple). A noter qu'en fonctionnement inverse, on a un électrolyseur, l'eau étant dissociée en  $H_2$  et  $O_2$ .

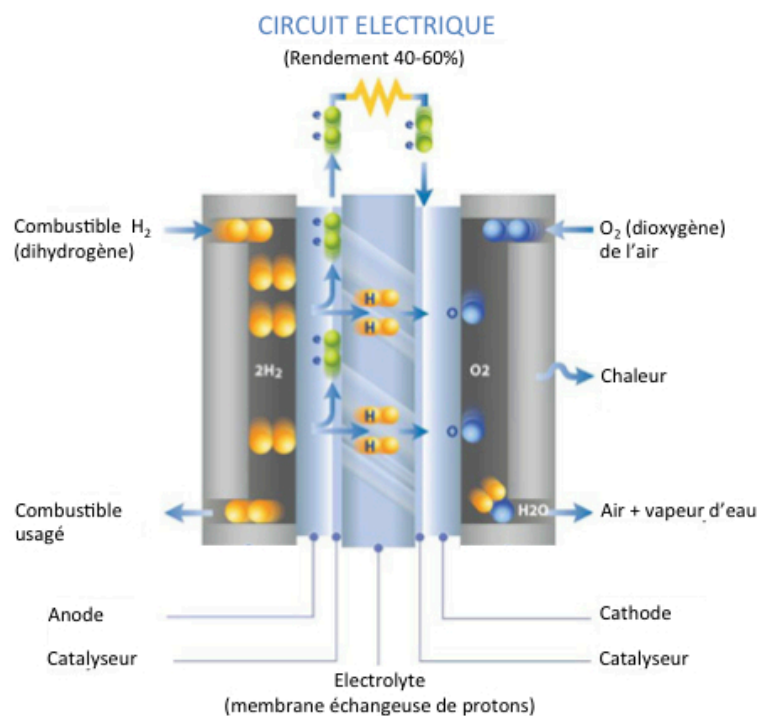


Figure 1 : Schéma de principe d'une pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEM) [1]

Comme le montre la Figure 1, le dihydrogène  $H_2$  se dissocie à l'anode sous l'effet de la température, pour former un proton  $H^+$  et un électron  $e^-$ . A noter que dans cet exemple, la température de fonctionnement est relativement faible (de 60 à 220°C), d'où l'utilisation d'un catalyseur (généralement du platine). Le proton  $H^+$  traverse ensuite l'électrolyte tandis que

l'électron est récupéré dans un circuit externe raccordé vers la cathode, créant ainsi un courant électrique continu. A la cathode, le proton  $H^+$ , l'électron  $e^-$  en provenance de l'anode, et le dioxygène de l'air  $O_2$  se recombinent pour former de l'eau, avec production de chaleur. Cette chaleur peut être récupérée dans certains types de piles (qui fonctionnent à une température suffisamment élevée), telles que les PAFC, les MCFC ou les SOFC, qui vont être décrites dans la partie suivante. Ainsi, il est possible de valoriser l'énergie thermique en la récupérant via un échangeur de chaleur et en l'utilisant pour le chauffage ou la production d'eau chaude, comme l'illustre la Figure 2. Ce principe de cogénération permet d'améliorer le rendement global de la pile à combustible.

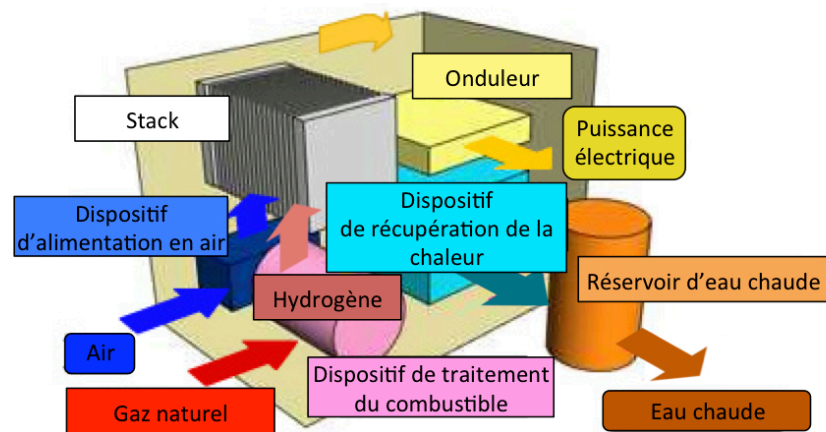


Figure 2 : Représentation du principe de cogénération (production simultanée de deux énergies différentes, ici électrique et thermique) [2]

### I.1.3. Classification et historique des différents types de piles à combustible

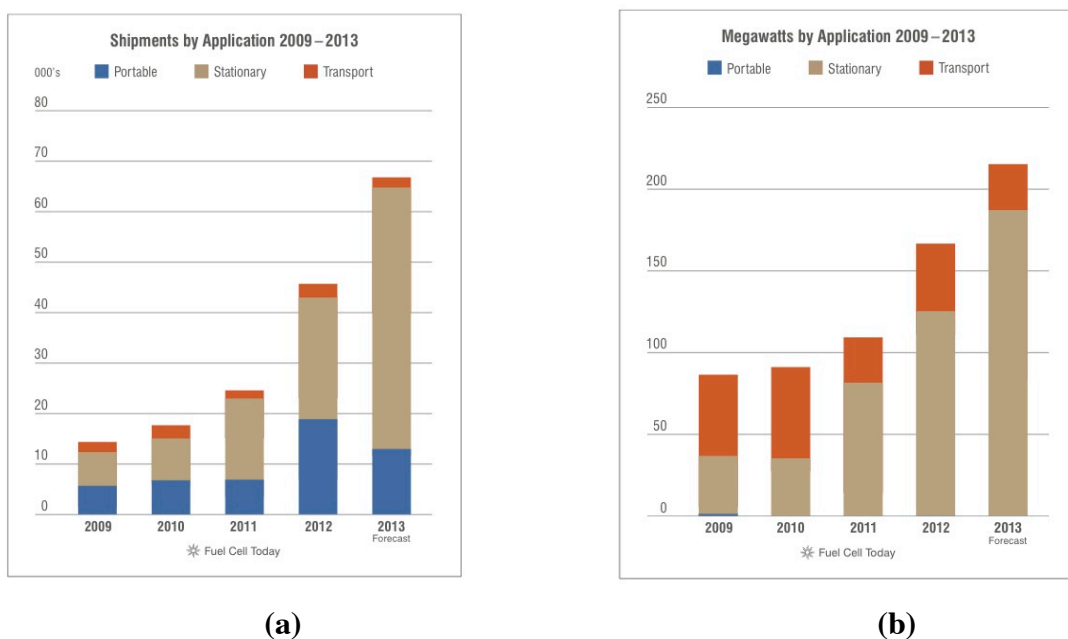
Les différents types de piles à combustible sont classés généralement en fonction du type d'électrolyte utilisé, comme le montre le Tableau 1.

Type de pile	PEMFC Pile à combustible à membrane d'échange de protons	AFC Pile à combustible alcaline	DMFC Pile à combustible à méthanol direct	PAFC Pile à combustible à acide phosphorique	MCFC Pile à combustible à carbonate fondu	SOFC Pile à combustible à oxyde solide
Electrolyte	Membrane polymère Nafion -PBI	Hydroxyde de potassium	Membrane polymère	Acid phosphorique	Carbonate de métaux alcalins	Céramique
Ions mis en œuvre	H <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O <sup>2-</sup>
Gaz à l'anode	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	méthanol	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> , méthane, gaz de synthèse	H <sub>2</sub> , méthane, gaz de synthèse
Gaz à la cathode	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
Température de fonctionnement	60 - 220 °C	60 - 90 °C	90 - 120 °C	200 °C	650 °C	800 - 1000 °C
Rendement électrique	Stack: 50 - 70 % Système: 30 - 50 %	Stack : 60 - 70 % Système : 62 %	Stack: 20 - 30 %	Stack: 55% Système: 40 %	Stack: 55% Système: 47%	Stack: 60 - 65 % Système: 55 - 60 %
Puissance électrique	0,1 à 500 kW	10 - 100 kW	1 mW -100 kW	jusqu'à 10 MW	jusqu'à 100 MW	jusqu'à 100 MW
Applications	Portable, transport, stationnaire de petite puissance	Portable, transport	Portable, transport, stationnaire de petite puissance	Stationnaire	Stationnaire	Stationnaire
Avantages	→ Gestion de l'électrolyte plus facile → Faibles températures de fonctionnement → Démarrage rapide	→ Performances élevées car l'électrolyte alcalin permet une réaction de cathode plus rapide → Composants à bas coût	→ Fonctionnement avec du méthanol liquide directement → Pas besoins de reformeur	→ Cogénération possible → Plus grande tolérance aux impuretés du combustible	→ Rendement élevé → Flexibilité au niveau du carburant utilisé → Possibilité d'utiliser divers catalyseurs → Cogénération possible	→ Rendement élevée → Flexibilité au niveau du combustible utilisé → Possibilité d'utiliser divers catalyseur → Electrolyte solide → Possibilité de cogénération et de réformage
Inconvénients	→ Catalyseurs chers → Peu de chaleur récupérable	→ Sensibilité au CO2 éventuellement présent dans le combustible et dans l'air → Gestion de l'électrolyte plus difficile	→ Rendement faible	→ Catalyseur platine → Temps de démarrage relativement long → Faible densité de courant	→ Usure et corrosion des composants de la cellule dues aux températures élevées → Temps de démarrage relativement long → Faible densité de courant	→ Usure et corrosion des composants de la cellule dues aux températures élevées → Temps de démarrage relativement long

**Tableau 1 : Les différents types de piles à combustible et caractéristiques principales**

Pour en arriver à une telle diversité de piles à combustible, il a fallu plus de deux siècles, selon la revue *Fuel Cell Today* [3]. En effet, le concept-même de pile à combustible a été démontré dès 1801 par Humphry Davy. Près de quarante ans plus tard, en 1839, William Grove invente la « batterie à gaz », ce qui lui vaudra d'être considéré comme le père de la pile à combustible. Cependant, ce n'est qu'en 1889 que le terme « *fuel cell* », signifiant « pile à combustible », est utilisé par Charles Langer et Ludwig Mond, qui ont développé l'invention de Grove et conçu une pile fonctionnant au gaz de houille. En 1959, Francis Bacon, un professeur de l'Université de Cambridge, réalise la première AFC (*Alkaline Fuel Cell*) d'une puissance de 5 kW. A la même période, la NASA, en collaboration avec des partenaires industriels, commence à développer des piles à combustible pour des missions spatiales, et c'est ainsi que la première PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) a été inventée par William Thomas Grubb, travaillant pour la société General Electric. Ces avancées scientifiques et technologiques ont abouti à l'utilisation de piles à combustible dans des missions spatiales dès le milieu des années 60, avec le programme de vols spatiaux habités Gemini. Dans les années 70, la crise pétrolière accélère le développement de technologies alternatives plus performantes pour la production d'énergie, telles que les PAFC (*Phosphoric Acid Fuel Cells*) qui peuvent être utilisées pour des applications stationnaires de petite

puissance. Dans les années 80, la US Navy commence à utiliser les piles à combustible dans les sous-marins, tirant ainsi profit de leur efficacité, de leur fonctionnement silencieux et du fait qu'elles ne produisent aucune émission autre que de l'eau. Dans les années 90, l'attention s'accroît autour des piles à combustible pour des applications stationnaires de petite puissance, telles que les PEMFC et les SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*), dont le coût par unité diminue, ouvrant la voie à une industrialisation de ces systèmes. On peut noter par exemple la commercialisation au Canada en 1993, par Ballard Power Systems, du premier bus dit « véhicule à zéro émission » (*Zero Emission Vehicle, ZEV*) fonctionnant avec une PEMFC au Nafion. L'année 2007 marque un tournant dans la commercialisation des piles à combustible, qui se diversifie. Ces dernières sont désormais utilisées dans des Groupes Auxiliaires de Puissance (GAP), par exemple dans des bateaux de plaisance ou des camping-cars, et également dans des systèmes d'alimentation électrique de secours pour des applications stationnaires [3]. Depuis, le marché des piles à combustible ne cesse de se développer, comme le montre la Figure 3, avec en (a) l'évolution, entre 2009 et 2013, du nombre d'expéditions annuelles de PAC (en milliers) en fonction des différentes applications (portable, stationnaire et transport), et en (b) l'évolution de la puissance produite (par ces dispositifs) à l'échelle mondiale. On peut noter l'exemple du succès grandissant au Japon, depuis 2009, de la commercialisation par Tokyo Gas des « *Ene-Farm* », des systèmes résidentiels de micro-cogénération (appelés également micro-CHP pour « *Micro Combined Heat and Power* »), qui produisent électricité et chaleur grâce à la technologie PEMFC [4].



**Figure 3 : Evolution entre 2009 et 2013, en fonction du type d'application (portable, stationnaire et transport) : (a) du nombre d'expéditions annuelles de piles à combustible (en milliers) dans le monde (b) de la puissance produite en mégawatts à l'échelle mondiale [5]**

Ainsi à l'heure actuelle, l'industrialisation et la commercialisation des PEMFC et des SOFC sont en forte progression. En effet, ces deux types de piles présentent les rendements électriques les plus élevés (de 50 à 70 % pour une PEMFC et de 60 à 65% pour une SOFC), comme indiqué dans le Tableau 1. Dans les travaux de recherche présentés ici nous allons nous intéresser plus particulièrement aux piles à combustible SOFC et à leur électrolyte céramique, car elles présentent l'avantage d'avoir un meilleur rendement global grâce à la cogénération (> 70 % [6]), une grande stabilité chimique ainsi qu'une gamme de puissance supérieure aux PEMFC.

#### **I.1.4. Les piles à combustible à membrane céramique (SOFC) : IT-SOFC et PC-SOFC**

La plupart des SOFC actuellement sur le marché fonctionnent à des températures de l'ordre de 800-1000°C, pour que la conductivité ionique (anionique, plus précisément) de l'électrolyte céramique, en général de la zircone yttrée (YSZ pour « *Yttria Stabilized Zirconia* »), atteigne la valeur minimale nécessaire de 0,1 S.cm<sup>-1</sup> [7]. La grande quantité de chaleur produite, du fait de ces températures de fonctionnement élevées, peut être valorisée *via* l'utilisation de la cogénération (Figure 2). Le rendement énergétique global du système peut ainsi atteindre plus de 70% [6]. De plus, l'utilisation directe d'hydrocarbures, facilement réformés (sans faire intervenir de catalyseurs à base de métaux nobles), est réalisable. Ceci pourrait ainsi faciliter la transition entre l'économie actuelle dépendante des hydrocarbures et l'économie future basée sur l'hydrogène.

Cependant, les hautes températures de fonctionnement des SOFC posent de nombreux problèmes tels qu'une mise en température longue et compliquée, des problèmes de sécurité liés à la gestion des gaz à haute pression, l'augmentation de la réactivité chimique entre les différents matériaux constituant les cellules et leur vieillissement prématuré, qui entraîne une diminution de la durée de vie de la pile. C'est pourquoi, les recherches actuelles ont pour objectif de diminuer la température de fonctionnement des SOFC en dessous de 800°C pour un rendement équivalent.

Il est actuellement possible de diminuer la température de fonctionnement des SOFC à 700°C, tout en conservant une conductivité ionique suffisante. Tout d'abord, en réduisant l'épaisseur de l'électrolyte de 150 μm environ à quelques dizaines de microns. Pour cela, des

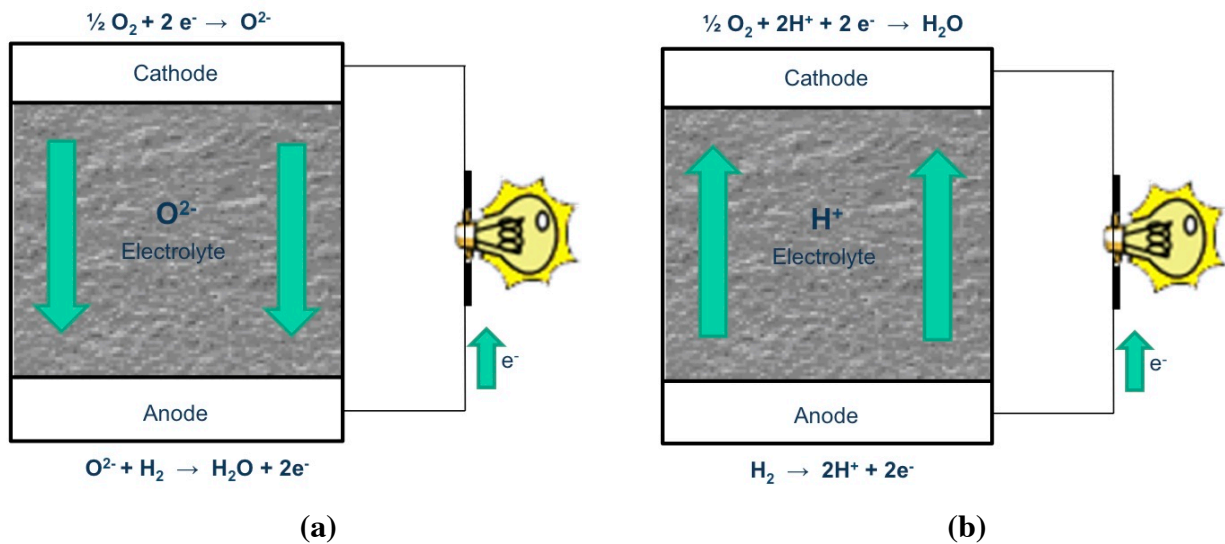


techniques telles que les dépôts physique et chimique en phase vapeur, respectivement appelées PVD (pour « *Physical Vapor Deposition* ») et CVD (pour « *Chemical Vapor Deposition* »), la projection plasma, ou encore le coulage en bande, sont utilisées [6,8]. Cependant, la tenue mécanique de l'électrolyte s'en trouve diminuée, et ce dernier ne peut alors plus assurer son rôle de support de la cellule électrochimique. La cellule doit, dans ce cas, être réalisée à l'aide d'une électrode support [6].

Une autre voie de réduction de la température de fonctionnement des SOFC porte sur le développement de nouveaux matériaux d'électrolyte, à la fois stables chimiquement, isolants électroniques et possédant une conduction ionique élevée à température modérée (600-800°C), en vue d'applications dans des dispositifs alors appelés IT-SOFC (*Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cell*) (Figure 4 (a)).

Par ailleurs, des études plus fondamentales s'intéressent à un nouveau type de pile ayant un principe de fonctionnement découlant des SOFC : les PCFC (*Protonic Ceramic Fuel Cells*), ou PC-SOFC (*Proton Conducting Solid Oxide Fuel Cell*) (Figure 4 (b)), dont la température de fonctionnement serait inférieure à 600°C.

Les principes de fonctionnement de ces deux dispositifs voisins sont représentés à la Figure 4.



**Figure 4 : Représentation schématique de deux piles à combustible SOFC fonctionnant à température modérée :**

(a) par conduction anionique (IT-SOFC) ; (b) par conduction protonique (PC-SOFC)

Le Tableau 2 regroupe les principales caractéristiques et différences entre ces deux types de piles.

	IT-SOFC	PC-SOFC
<b>Température de fonctionnement</b>	600 - 800 °C	400 – 600 °C
<b>Caractéristiques de l'électrolyte céramique</b>	Dense ( $d_{rel} > 90\%$ ) Stable chimiquement (sous différentes $p_{O_2}$ et $p_{H_2O}$ ) Isolant aux $e^-$	
	Conducteur $O^{2-}$ $\sigma_{O_2} \geq 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ [7]	Conducteur $H^+$ $\sigma_{H^+} \geq 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ [9]
<b>Réaction à l'anode</b>	$O^{2-} + H_2 \rightarrow H_2O + 2 e^-$	$H_2 \rightarrow 2 H^+ + 2 e^-$
<b>Réaction à la cathode</b>	$\frac{1}{2} O_2 + 2 e^- \rightarrow O^{2-}$	$\frac{1}{2} O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2O$
<b>Réaction bilan</b>	$\frac{1}{2} O_2 + H_2 \rightarrow H_2O$	

**Tableau 2 : Tableau comparatif des deux types de piles à membrane céramique IT-SOFC et PC-SOFC**

Les caractéristiques présentées dans le Tableau 2 indiquent que la principale différence entre les IT-SOFC et les PC-SOFC réside dans la nature du porteur de charge qui traverse l'électrolyte céramique,  $O^{2-}$  et  $H^+$  respectivement (Figure 4). Les protons étant de très petite taille, la barrière énergétique qu'ils doivent franchir pour migrer (énergie d'activation de l'ordre de 0,1 à 0,5 eV selon le réseau hôte) est plus faible que celle des ions  $O^{2-}$  (souvent supérieur à 0,8 eV). La température de fonctionnement des piles PC-SOFC est de ce fait inférieure à celle des IT-SOFC. De plus, le produit de la réaction électrochimique (l'eau), qui apparaît à l'anode dans le cas des IT-SOFC, se forme à la cathode dans les PC-SOFC. Ainsi, la configuration des PC-SOFC présente les avantages d'éviter la dilution du combustible (à l'anode), qui pourrait induire une diminution de la force électromotrice de la pile, et de garder l'environnement de l'anode réducteur et indépendant de la charge de la pile [10]. Dans les travaux présentés par la suite, nous nous intéresserons plus particulièrement au matériau de type oxyapatite, qui pourrait être utilisé en tant qu'électrolyte solide dans les IT-SOFC et éventuellement dans les PC-SOFC.

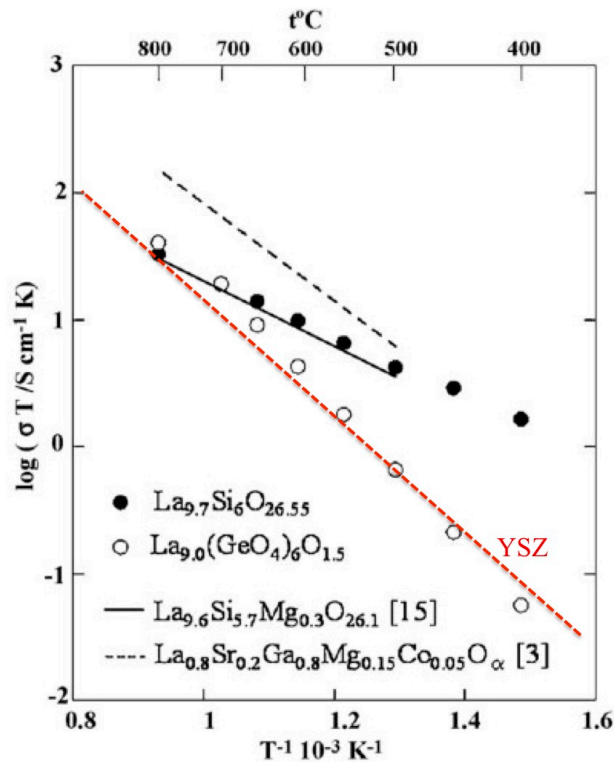
## I.2. Les oxyapatites : des matériaux très prometteurs pour une utilisation en tant qu'électrolyte dans les IT-SOFC

Existant à l'état naturel sous forme de phosphates hexagonaux dans des roches aux aspects et couleurs variés, l'apatite a longtemps été confondue avec des minéraux très divers. C'est pourquoi le géologue allemand Abraham Gottlob Werner (1749-1817) lui a donné, en 1786, un nom inspiré du grec « *απαταιν* », signifiant « tromper ». La formule générale de l'apatite est  $M_{10}(XO_4)_6Z_2$ , où  $M$  est en général un élément alcalino-terreux ou une terre rare,  $X$  un élément du bloc  $p$  de la classification périodique ou un métal de transition et  $Z$  un anion mono- ou divalent tel que  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $OH^-$ ,  $O^{2-}$ , etc. Les compositions pour lesquelles  $Z = OH^-$ , appartiennent à la famille des hydroxyapatites, dont la formule usuelle est de la forme  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ . Ces matériaux sont étudiés depuis longtemps, principalement pour leurs applications dans le domaine biomédical comme prothèses [11;12;13] ou comme systèmes de délivrance d'agents médicamenteux [14] mais aussi dans les domaines de la catalyse hétérogène [15] ou encore du piégeage de déchets dangereux [16] ou radioactifs [17;18]. Lorsque  $Z = O^{2-}$ , 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 [19;20].

### I.2.1. Généralités sur les oxyapatites

Les oxyapatites sont des matériaux aujourd'hui considérés comme de sérieux candidats pour des applications en tant qu'électrolytes dans les piles IT-SOFC. En 1995, Nakayama *et al.* [19] mirent en évidence les propriétés de conduction des ions oxyde dans les matériaux silicatés de structure apatite  $Ln_{10}(SiO_4)_6O_3$  ( $Ln = La, Nd, Sm, Gd, Dy$ ) avec des valeurs maximales de conductivité obtenues pour les cations de grande taille (respectivement  $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  pour  $Ln=La$  et  $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  pour  $Ln=Nd$  à  $500^\circ\text{C}$ ). Depuis, de nombreuses recherches ont été menées afin d'améliorer ces valeurs.

Les matériaux de type oxyapatite présentant les meilleures performances sont ceux à base de germanium et ceux à base de silicium [21]. Comme indiqué à la Figure 5, où seules les compositions optimales sont présentées, bien que l'étude ait été réalisée sur les compositions  $\text{La}_x\text{M}_6\text{O}_{12+1,5x}$  (avec  $\text{M} = \text{Si}$  ou  $\text{Ge}$  et  $x$  variant de 8 à 11), les valeurs de conductivité anionique de ces matériaux sont supérieures à celles de l'électrolyte de référence, YSZ, pour des températures inférieures à 800°C.



**Figure 5 : Diagramme d'Arrhenius des oxyapatites silicatée ( $\text{La}_{9,7}\text{Si}_6\text{O}_{26,55}$ ) et germanatée ( $\text{La}_{9,0}\text{Ge}_6\text{O}_{25,5}$ ) et de quelques matériaux conducteurs anioniques de référence [22]**

Ce sont les oxyapatites silicatées, en particulier les silicates de lanthane se rapprochant de la composition  $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ , qui présentent le plus grand intérêt pour ce type d'application, car leurs valeurs de conductivité ionique sont élevées [22] et ces matériaux ont l'avantage d'être plus stables (en température et chimiquement) que les germanates. En effet, dans ces derniers, sont généralement observés une volatilisation du germanium à haute température [23;24] et un changement de phase triclinique-hexagonal (lors de la chauffe du composé  $\text{La}_{9,33+x}(\text{GeO}_4)_6\text{O}_{2+1,5x}$ ) [23].

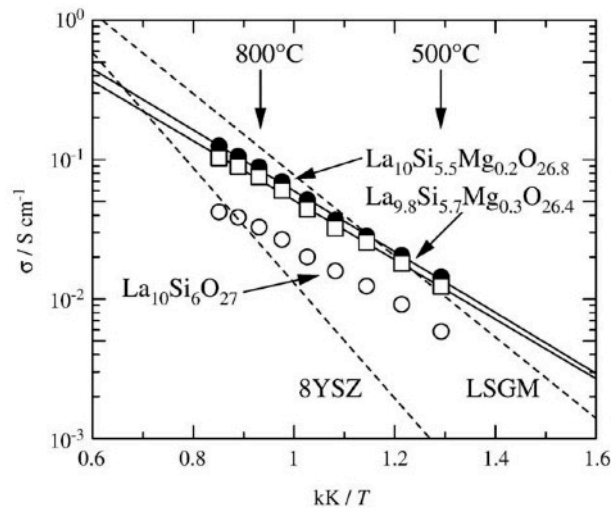
Avec un nombre de transport de l'oxygène supérieur à 0,99 entre 700 et 1000°C, les silicates de lanthane de structure apatite, tels que  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ , peuvent être considérés comme des conducteurs ioniques purs, dans une large gamme de pression partielle d'oxygène ( $p_{\text{O}_2} = 10^{-24} - 0,2 \text{ atm}$ ) [25]. Cependant, les valeurs de conductivité de ces matériaux, annoncées dans la littérature, varient fortement en fonction du nombre d'atomes d'oxygène présents dans la structure (création de lacunes d'oxygène ou d'ions oxygène interstitiels) [26;27;28;29;30], de la nature et de la concentration en dopants [31;32;33;34;35;36;37;38], de la méthode d'élaboration et de la microstructure (taille de grains, porosité) [39;40;41;42;43;44;45].

De manière générale, les travaux de la littérature mettent en évidence les effets, sur la conductivité anionique, des paramètres suivants:

- i) Effet de la stœchiométrie en oxygène : la conductivité ionique augmente lorsque le nombre d'oxygènes interstitiels augmente [26-30]
- ii) Effet du dopage : le dopage par des cations de valence inférieure ( $\text{Me}^{2+}$ ) sur le site du lanthane peut améliorer légèrement les valeurs de conductivité ionique, mais c'est le dopage sur le site du silicium qui conduit aux augmentations les plus significatives de ces dernières [31-38]
- iii) Effets de la microstructure et des conditions de frittage : la conductivité ionique augmente lorsque la taille des grains, et surtout la densité du matériau, augmentent, *ie* lorsque la durée et la température de frittage augmentent [39-45]
- iv) Effet de la pureté : La présence de phases isolantes de type  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  ou  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  diminue les performances du matériau [22;66;150]

Il est à noter que certains de ces paramètres sont dépendants les uns des autres et que, pour obtenir des valeurs de conductivité maximales, il est parfois nécessaire de faire des compromis. Par exemple, l'effet de la stœchiométrie est couplé à celui de la pureté dans la mesure où, bien que la conductivité augmente avec le nombre d'oxygènes interstitiels, il existe une limite au-delà de laquelle la structure apatite ne peut plus accommoder les oxygènes interstitiels supplémentaires, et il peut alors y avoir apparition de la phase secondaire  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  qui diminue les valeurs de conductivité anionique [22;66;150]. Il convient alors de déterminer la composition optimale qui permet d'avoir un maximum d'oxygènes interstitiels dans la structure tout en évitant la formation de phases secondaires. Or, cette composition limite est sujette à controverse dans la littérature.

D'après les travaux de la littérature, les meilleures valeurs de conductivité ionique ont été obtenues sur un matériau polycristallin de composition  $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{26,8}$  après synthèse par voie solide et frittage à  $1750^\circ\text{C}$  pendant 8h ( $\sigma_{800^\circ\text{C}} = 8,8 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{700^\circ\text{C}} = 5,1 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$  et  $\sigma_{500^\circ\text{C}} = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ ) [46]. Ces valeurs sont bien supérieures à celles du matériau conducteur anionique de référence, YSZ, comme le montre la Figure 6.



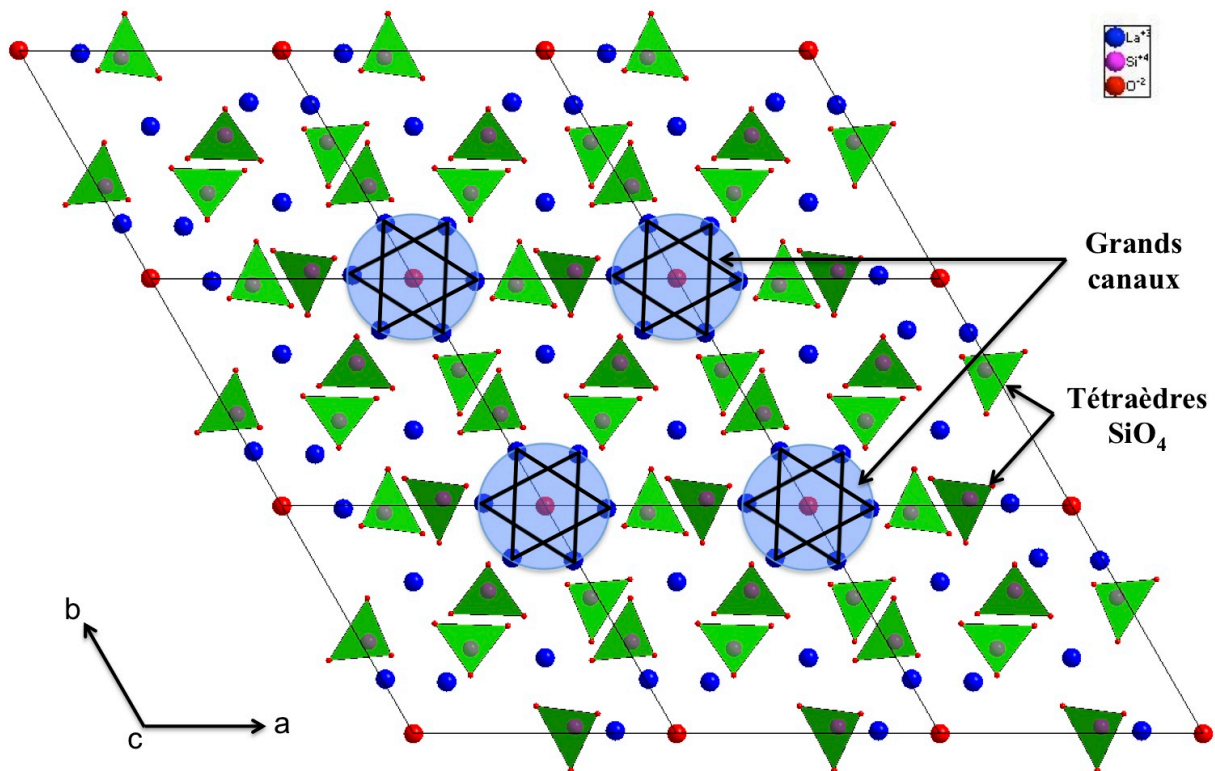
**Figure 6 : Diagramme d'Arrhenius des oxyapatites de compositions  $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ ,  $\text{La}_{9,8}\text{Si}_{5,7}\text{Mg}_{0,3}\text{O}_{26,4}$  et  $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{26,8}$  ainsi que des matériaux conducteurs anioniques de référence 8mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  (8YSZ) et  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_{2,9}$  (LSGM) [46]**

Afin de mieux comprendre l'origine de ces propriétés prometteuses de conduction anionique, il est nécessaire de s'intéresser à la structure de l'oxyapatite qui, en accommodant ainsi différentes stœchiométries en oxygène et en permettant le dopage par une très large gamme d'éléments sur les sites du lanthane et du silicium, fait preuve d'une flexibilité structurale importante.

## I.2.2. Structure de l'oxyapatite

Appartenant au groupe d'espace  $P6_3/m$ , la structure de l'oxyapatite (Figure 7) non dopée et stœchiométrique en oxygène, de formule  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , est de symétrie hexagonale. On peut noter que l'oxyapatite ici décrite, est isostructurale avec l'hydroxyapatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , qui est la structure apatite de référence [47,48], de formule générale

$M_{10}(XO_4)_6Z_2$ . Or, les éléments présents sur les sites M, X et Y ayant une valence différente dans le cas de l'hydroxyapatite et de l'oxyapatite, respectivement  $Ca^{2+}$ ,  $P^{5+}$ ,  $OH^-$  et  $La^{3+}$ ,  $Si^{4+}$ ,  $O^{2-}$ , la structure  $La_{10}(SiO_4)_6O_2$  ne peut pas exister en tant que telle et nécessite une compensation de charge par l'introduction de lacunes cationiques, sur le site du lanthane. Ainsi, la formule exacte de l'oxyapatite est  $La_{9,33}\square_{0,67}(SiO_4)_6O_2$  (notation usuelle  $La_{9,33}(SiO_4)_6O_2$  par la suite).



**Figure 7 :** Représentations, à l'aide du logiciel Diamond [49] et des données structurales de Iwata T. *et al.* [50], de la structure apatite  $La_{9,33}(SiO_4)_6O_2$  stœchiométrique en oxygène (3 x 3 mailles élémentaires), où les sphères rouges représentent les ions  $O^{2-}$ , les sphères bleues représentent les cations  $La^{3+}$  et les tétraèdres verts centrés sur les sphères mauves représentent les groupements  $SiO_4$ . Les disques bleus représentent les « grands canaux » orientés le long de l'axe c, caractéristiques de la structure apatite.

Comme le montre la représentation de la Figure 7, la structure de l'oxyapatite est composée d'un assemblage de tétraèdres  $SiO_4$  isolés, formant deux types de canaux orientés le long de l'axe c. Les plus petits canaux contiennent des cations  $La^{3+}$  en position de Wyckoff notée 4f et la majorité des lacunes cationiques. Les grands canaux, représentés par les cercles bleus sur la Figure 7, contiennent les cations  $La^{3+}$  en position 6h, formant des triangles équilatéraux inversés qui, en se superposant (lorsque l'on regarde dans la direction de l'axe c) apparaissent comme des cercles. Au centre de ces cercles, le long de l'axe  $6_3$  (parallèle à l'axe c), se trouvent les anions  $O^{2-}$  en position 2a, dits « libres » car non liés aux tétraèdres  $SiO_4$ .

Ainsi, la grande flexibilité structurale de l'oxyapatite s'explique par cette organisation particulière en grands canaux, ces derniers pouvant accueillir aussi bien des ions oxygène interstitiels (grands canaux) que de nombreux dopants (petits canaux).

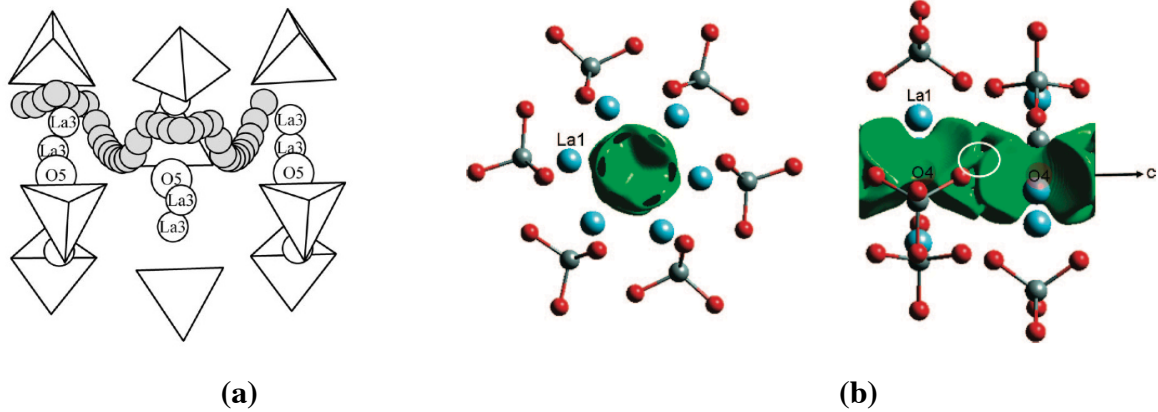
De plus, le fait que les anions en position 2a soient relativement peu liés au reste du réseau (vu la taille importante des canaux), favorise la mobilité de ces ions le long de l'axe c, en présence d'un champ électrique ou d'un gradient chimique. Ceci permet d'expliquer les bonnes propriétés de conduction anionique mesurées. En outre, le fait que ces canaux soient orientés le long de l'axe c de la maille cristalline, induit une forte anisotropie des propriétés de conduction ionique.

Dans la suite de cette étude, nous allons tout d'abord nous attacher à décrire en détail le mécanisme de conduction anionique qui a lieu dans ce type de matériau. Puis, nous nous intéresserons plus particulièrement aux travaux qui ont été réalisés sur l'élaboration d'oxyapatite à microstructure orientée, et à l'impact de cette orientation sur les propriétés de conduction anionique du matériau.

### **I.2.3. Mécanismes de conduction anionique dans l'oxyapatite**

Comme nous venons de le voir en étudiant la structure de l'oxyapatite, il est aujourd'hui établi que, dans le cas des oxyapatites, ce sont les ions oxyde situés à l'intérieur des grands canaux de conduction qui sont responsables de la conductivité anionique [26;33;51;52;53;54;55;56;57;58;59;60;61;62;63;64], contrairement aux conducteurs anioniques traditionnels de structure fluorine (YSZ, CGO) ou pérovskite (LSGM), dans lesquels le mécanisme de conduction s'effectue par le biais de la migration de lacunes d'oxygène. Cependant, dans les compositions dites sur-stœchiométrique en oxygène (avec plus de deux ions oxydes par canal), une controverse existe au sujet de la localisation du site cristallographique des atomes d'oxygène interstitiels et du chemin de conduction précis emprunté par les ions oxyde le long des grands canaux. Deux chemins et mécanismes principaux sont proposés dans la littérature. Ils sont présentés à la Figure 8, et sont décrits plus en détail dans les parties I.2.3.1 et I.2.3.2.

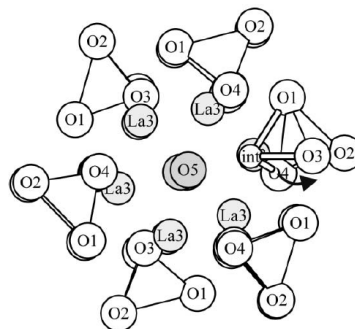




**Figure 8 : Comparaison des deux mécanismes et chemins de conduction principaux proposés pour l'oxyapatite  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  le long des grands tunnels. (a) Chemin sinusoïdal proposé par l'équipe de Tolchard *et al.* [59] associé à un mécanisme interstitiel direct (l'oxygène noté O5 correspond à la position 2a, en symétrie P6<sub>3</sub>/m). (b) Chemin proposé par Béchade *et al.* passant par les oxygènes en positions 2a (noté ici O4) et faisant intervenir un mécanisme de type « push-pull » impliquant un défaut complexe ( $2\text{O}_i''$ ,  $1\text{V}_\text{o}''$ ) [60]**

### I.2.3.1. Mécanisme de conduction de type « interstitiel direct » proposé par Tolchard *et al.*

Des travaux effectués par un même groupe de recherche [33;51,53;55;57-59] ont conclu que les atomes d'oxygène interstitiels, notés  $\text{O}_i$ , étaient positionnés à la périphérie des grands canaux, très proches des tétraèdres  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , impliquant une importante distorsion de ces derniers, comme le montre la Figure 9. Durant le processus de conduction anionique, les ions interstitiels formeraient avec les tétraèdres  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  des entités  $[\text{SiO}_5]^{6-}$ ,  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$  ou  $[\text{Si}_2\text{O}_9]^{10-}$ , donnant lieu à un mécanisme de conduction de type interstitiel direct avec un chemin de conduction de type sinusoïdal, non linéaire, ne mettant pas en jeu les anions en position de 2a de la structure (Figure 8 (a)) [59].



**Figure 9: Représentation de la position de l'oxygène interstitiel, noté "int" et de la relaxation du réseau due à sa présence. Les déplacements des ions du tétraèdre adjacent sont les suivants : O1 (0,1 Å), O2 (0,4 Å), O3(1,3 Å), O4 (0,2 Å) et Si (0,2) Å [59]**

Sur la Figure 8 (a), qui illustre ce chemin de conduction (issu d'une étude de simulation à l'échelle atomique réalisée par Tolchard *et al.* [59]), les anions en position de 2a sont notés O5 et les ions oxygène interstitiels sont censés migrer le long du chemin représenté par les sphères grises. L'énergie d'activation calculée pour ce type de chemin/mécanisme, de l'ordre de 0,56 eV, est en bonne adéquation avec les valeurs mesurées sur des matériaux polycristallins d'oxyapatite (orientation aléatoire des grains).

### I.2.3.2. Mécanisme de conduction de type interstitiel indirect proposé par Béchade *et al.*

D'autres études décrites dans la littérature [26;52;56;60-64], proposent une localisation différente des oxygènes interstitiels  $O_i$ , qui seraient placés à l'intérieur des canaux formés par les cations  $La^{3+}$  en position 6h (cercles bleus sur la Figure 7). L'accommodation de ces ions interstitiels dans la structure induirait un léger déplacement (*tilt*) des tétraèdres  $SiO_4$  sans pour autant induire la formation d'unités silicatées plus complexes. Les simulations à l'échelle atomique réalisées préalablement au SPCTS par Béchade *et al.* [60] ont permis de proposer un nouveau mécanisme et chemin de conduction (représenté en vert sur la Figure 8 (b)). Le mécanisme de conduction anionique proposé dans ce cas serait de type interstitiel indirect. Ainsi, à la différence du premier mécanisme proposé par Tolchard *et al.* [59], les anions en position 2a seraient également impliqués dans le mécanisme de conduction [60]. En effet, l'incorporation d'un ion interstitiel  $O_i$  (en jaune, noté O6 ou O6' respectivement en (1) et (2) de la Figure 10) dans la structure de l'oxyapatite, entrainerait le déplacement d'un ion oxygène initialement en position de 2a, dans une position interstitielle équivalente à  $O_i$  (en vert, noté O6 sur la Figure 10 (2) ou en rouge, noté O6' sur la Figure 10 (1)). Ce déplacement donnerait ainsi lieu à la création d'une lacune anionique  $V_{\dot{O}}$  en position 2a (site initialement occupé par l'ion oxygène du réseau) et de deux ions interstitiels  $O_i$  en position équivalente (O6 et O6' Figure 10). Cet ensemble est appelé « défaut complexe » et est noté  $(2O_i'', 1V_{\dot{O}})$  [60].

Ainsi, ce défaut complexe se déplacerait le long de l'axe c par le biais de ce mécanisme de type « *push-pull* ». Le chemin proposé ici est de type sinusoïdal (Figure 10) et passe par les positions  $O_i$  et O (en site 2a) de la structure, [60] contrairement à celui proposé

par l'équipe de Tolchard. L'énergie d'activation associée à ce chemin/mécanisme est de 0,32 eV, ce qui est compatible avec les valeurs mesurées le long de l'axe c sur un monocristal de  $\text{Nd}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  [65] et en très bon accord avec la valeur récemment obtenue (0,35 eV) sur l'oxyapatite de composition  $\text{La}_{9,33+2x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x}$  ( $0,09 \leq x \leq 0,13$ ), fortement orientés le long de l'axe c [78].

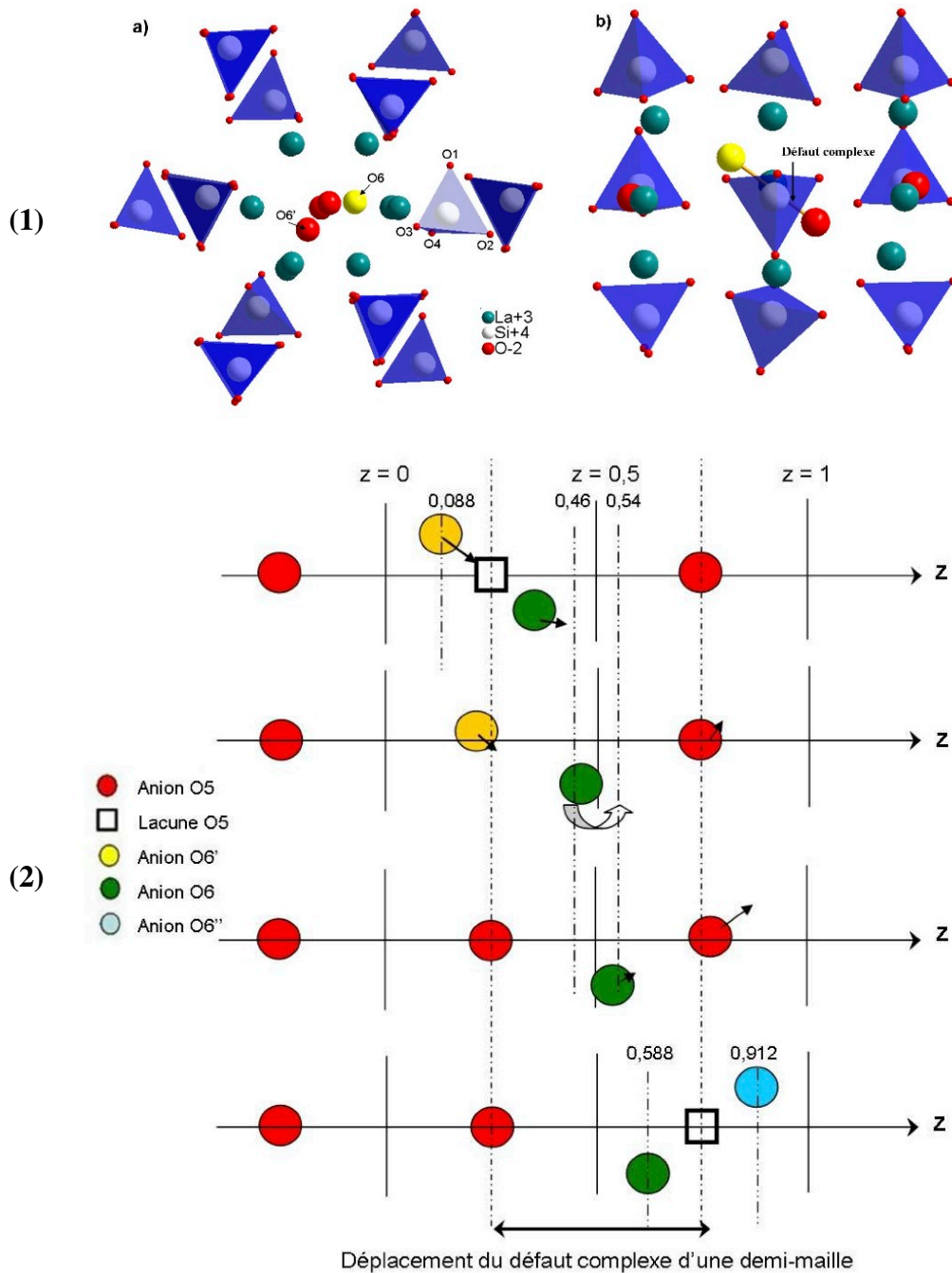


Figure 10 : (1) Localisation des ions oxygène interstitiels  $O_i$  (notés O6 sur cette figure) et représentation du défaut complexe ( $2O_i'$ ,  $1V_O$ ), selon une vue : (a) perpendiculaire à l'axe c ; (b) parallèle à l'axe c  
(2) Représentation schématique du déplacement du défaut complexe le long de l'axe c [66]

### **I.2.3.3. Discussion sur ces différents mécanismes et chemins de conduction**

Ainsi, même si les différentes équipes de recherche s'accordent sur le fait que le mécanisme de conduction anionique dans les oxyapatites soit de type interstitiel, la controverse demeure quant à la position du site cristallographique des oxygènes interstitiels et au chemin de conduction précis. Les différentes études structurales réalisées par diffraction des rayons X [50;67] et des neutrons [26;27;52;54;68;69;70;71;72;73;74;75;76], n'ont pas encore permis de trancher cette controverse. Des études structurales au niveau local ont également été réalisées, principalement avec des techniques spectroscopiques telles que la Résonance Magnétique Nucléaire du silicium (Si-RMN) et la spectroscopie Raman. Ces études donnent également lieu à controverse notamment sur l'existence d'entités silicatées  $[\text{SiO}_5]^{6-}$ ,  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$  ou  $[\text{Si}_2\text{O}_9]^{10-}$ . La présence dans les oxyapatites de phases secondaires  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (présentant des entités  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ ) ou  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  (présentant des entités  $[\text{SiO}_4]^{6-}$ ), perturbe les spectres enregistrés, rendant d'autant plus difficile l'interprétation des résultats, d'où la nécessité de réaliser ces études sur des composés purs.

### **I.2.4. Comment tirer parti de l'anisotropie des propriétés de conduction anionique dans les oxyapatites afin d'accroître leur conductivité ?**

Dans les matériaux polycristallins de type oxyapatite élaborés par les voies les plus courantes (synthèse par voie solide ou sol-gel, mise en forme par pressage et frittage naturel, réaction ou SPS), l'orientation des grains est aléatoire. Les grands canaux dans lesquels se déplacent les ions  $\text{O}^{2-}$  ne sont donc pas orientés dans la même direction d'un grain à l'autre. Les propriétés de conduction deviennent donc isotropes, avec des valeurs moyennes de conductivité plus faibles. De plus, l'existence d'une résistance électrique plus élevée au niveau des joints de grain peut également diminuer les propriétés de conductivité du matériau.

Aussi, des études visent à développer de nouvelles voies d'élaboration d'oxyapatites, sous forme monocristalline [77] ou bien fortement texturée le long de l'axe c de la structure [78,79], afin de favoriser le transport des ions oxygène et ainsi améliorer la conductivité

anionique de ces matériaux. Deux techniques décrivant l'obtention d'oxyapatite à microstructure orientée sont expliquées ci-après.

#### I.2.4.1. Technique de croissance de monocristaux d'oxyapatite par contact à haute température entre un germe de monocristal élaboré par la méthode de Czochralski et une céramique polycristalline polie miroir

La technique de croissance de monocristaux par chauffage à 1725°C pendant 2h de l'interface entre un germe de monocristal, élaboré par la méthode de Czochralski [80], et une céramique polycristalline polie miroir, a été mise au point par Nakayama *et al.* [77] (Figure 11).

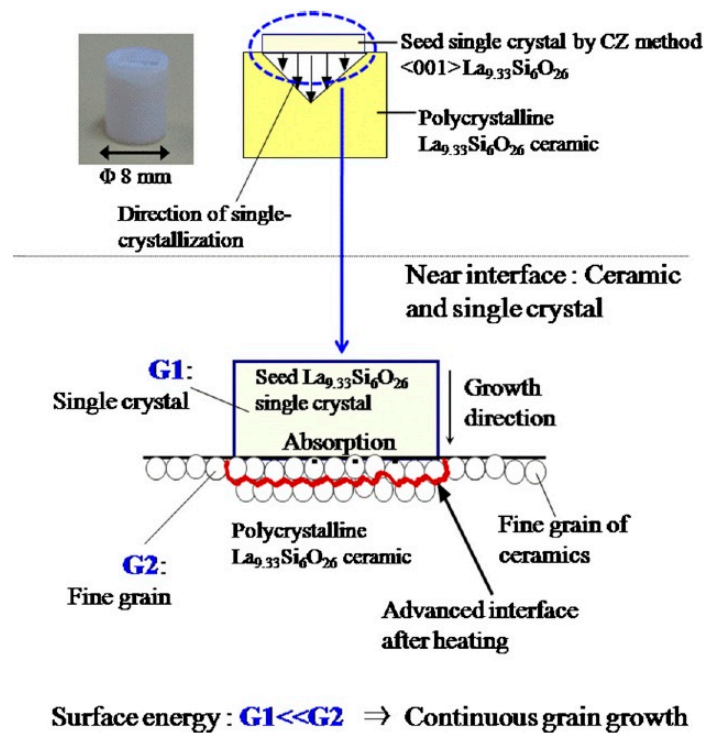


Figure 11 : Illustration de la technique de croissance de monocristaux d'oxyapatite de composition  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{26}$  par contact à haute température entre un germe de monocristal élaboré par la méthode de Czochralski et une céramique polycristalline polie miroir [77]

Les valeurs de conductivité mesurées parallèlement à l'axe c d'un monocristal de composition  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{26}$  ainsi élaboré, sont de l'ordre de  $3 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  à 500°C et de  $10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  à 700°C. Ces valeurs sont 100 fois supérieures à la conductivité mesurée

perpendiculairement à l'axe c (de  $10^{-5}$  S.cm<sup>-1</sup> à 500°C et de  $10^{-4}$  S.cm<sup>-1</sup> à 700°C), elle-même identique à la conductivité de la céramique polycristalline, comme le montre la Figure 12.

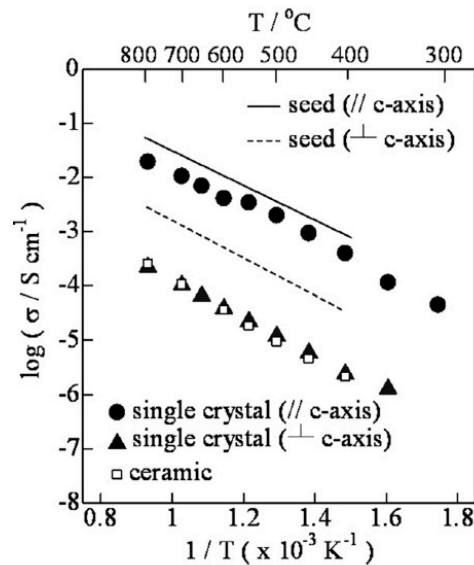


Figure 12 : Diagramme d'Arrhenius montrant l'anisotropie des propriétés de conduction dans un monocristal élaboré par la technique de Nakayama *et al.* [77]

#### I.2.4.2. Technique d'élaboration de matériaux polycristallins orientés, de type oxyapatite, par diffusion réactive entre $\text{La}_2\text{SiO}_5$ et $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

Une technique de croissance d'oxyapatite à microstructure orientée, par diffusion réactive entre deux phases silicatées  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  et  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , du diagramme de phases  $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  (cf, partie II.1 au Chapitre II), a été mise au point par Fukuda *et al.* [78,81,82,83,84]. Cette technique est schématisée à la Figure 13.

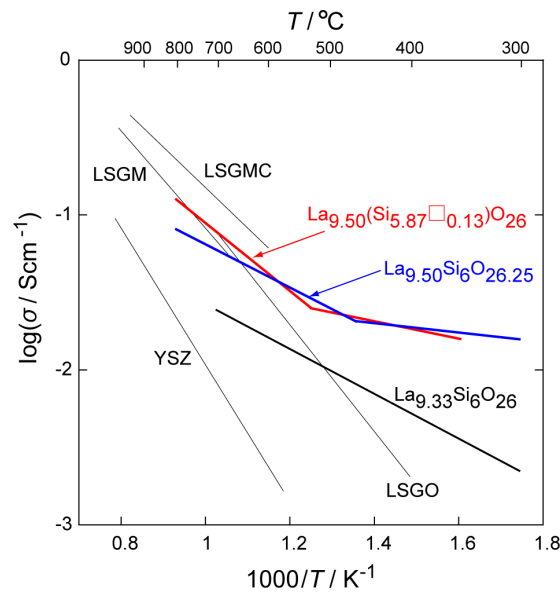


Figure 13 : Schéma du procédé d'élaboration d'oxyapatite à microstructure orientée proposé par Fukuda *et al.*

Cette technique consiste à mettre en contact à haute température (1600°C), pendant plusieurs dizaines d'heures, les surfaces d'une pastille de  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  et d'une pastille de  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , (élaborées au préalable par voie solide, mises en forme par pressage uniaxial et

densifiées par frittage conventionnel). Ceci donne lieu, par diffusion réactive entre les phases  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  et  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , à la formation d'oxyapatite, avec une microstructure orientée parallèlement au sens de la diffusion.

Comme le montrent les valeurs de conductivité présentées à la Figure 14, cette technique permet d'augmenter considérablement la conductivité anionique de l'oxyapatite, avec des valeurs à  $500^\circ\text{C}$  proches de  $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$  pour la composition  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ , atteignant même  $2.10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$  pour la composition  $\text{La}_{9,50}\text{Si}_6\text{O}_{26,25}$  [84].



**Figure 14 : Comparaison des valeurs de conductivité anionique d'oxyapatites orientées non dopées (courbes rouge et bleue) et dopée au germanium (LSGO =  $\text{La}_{9,33}(\text{Si}_{0,87}\text{Ge}_{0,13})_6\text{O}_{26}$ ) avec les valeurs de référence d'oxydes de structure fluorine (YSZ =  $(\text{ZrO}_2)_{0,91}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,09}$ ) et pérovskite (LSGM =  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,8}$ , LSGMC =  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,115}\text{Co}_{0,085}\text{O}_{2,8}$ ) [84]**

Les performances de ces matériaux sont supérieures à celles de la zircone yttrée, en-dessous de  $800^\circ\text{C}$ , et même supérieures aux meilleures performances obtenues jusqu'alors dans la littérature, celles du matériau de type oxyapatite dopé,  $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{26,8}$  (cf partie I.2.1). Ainsi, ce nouveau mode d'élaboration ouvre des voies intéressantes en vue de l'optimisation des performances électrochimiques des matériaux de type oxyapatite et de leur utilisation en tant qu'électrolyte dans les IT-SOFC.

## I.2.5. Bilan et perspectives sur la conduction anionique dans les oxyapatites

Les paragraphes précédents ont permis de constater que les propriétés de conduction anionique des oxyapatites, ainsi que les phénomènes à l'origine de ces propriétés, amènent à de nombreuses controverses et études dans la littérature.

Un premier point d'étude concerne la compréhension de la structure, de ses défauts et des mécanismes de conduction à l'origine des propriétés mesurées. En effet, bien qu'il soit admis que le mécanisme de conduction anionique dans l'oxyapatite soit de type interstitiel, et que les propriétés de conduction anionique soient favorisées par l'insertion d'ions oxyde interstitiels, une autre question se pose, à savoir : quelle quantité maximale d'ions oxyde interstitiels peut-on introduire dans le matériau? En effet, la structure de l'oxyapatite est capable d'accommoder un certain nombre d'ions oxyde interstitiels, mais il existe une quantité limite au-delà de laquelle la structure ne peut plus exister. Il n'existe pas de réponse précise et unanime à cette question dans la littérature. En 1972, Felsche *et al.* [85] évoquait déjà la possible existence d'un domaine de solution solide autour du composé défini  $RE_{9,33}(SiO_4)_6O_2$  (7:9), (où RE est une terre rare). De nos jours, l'existence de composés  $La_{9,33+x}(SiO_4)_6O_{2+3x/2}$ . (avec  $x < 0$  ou  $x > 0$ ) entre les phases  $La_2SiO_5$  et  $La_2Si_2O_7$  (cf partie II.1 au Chapitre II) est communément admise. Cependant, les valeurs minimale et maximale de  $x$  ne sont toujours pas établies avec précision. Des compositions de type  $La_{10}(SiO_4)_6O_3$  sont proposées par certains auteurs [45;79;86;87;88;135;136;194] mais il n'existe actuellement aucune étude structurale précise sur de telles compositions excédentaires en oxygène. De plus, les compositions annoncées peuvent être surestimées par rapport aux compositions réelles [89]. Dans la suite de ce travail, des composés  $La_{9,33+x}(SiO_4)_6O_{2+3x/2}$  ( $-0,2 < x < 0,27$ ) de différentes stœchiométries en oxygène ont été synthétisés. Les valeurs minimale et maximale de  $x$  ont été choisies de manière empirique en s'appuyant sur les travaux de thèse précédemment réalisés au laboratoire [66;145]. Ainsi l'élaboration d'oxyapatites, de formules nominales variant entre les compositions limites  $La_{9,13}(SiO_4)_6O_{1,7}$  et  $La_{9,60}(SiO_4)_6O_{2,405}$ , permettra d'étudier l'influence de la stœchiométrie (sous- et sur-stœchiométrie) sur les propriétés de conduction électrique de ces matériaux.



Un deuxième point également à développer, dans l'objectif d'une industrialisation de ces matériaux d'électrolyte, est d'optimiser leur microstructure en essayant d'orienter les cristallites d'oxyapatite le long de l'axe c. Malheureusement, les deux techniques présentées précédemment (partie I.2.4) ne permettent pas, à l'heure actuelle, de produire de grandes quantités de matériau de façon reproductible. D'autre part, les traitements thermiques à haute température nécessaires à la diffusion réactive entre  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  et  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  sont particulièrement longs (1600°C, entre 50 et 100h). Dans l'optique d'un développement à une échelle industrielle, il serait intéressant de coupler cette technique avec le procédé de coulage en bande, qui permettrait de produire de plus grandes quantités de matériau. Une partie du Chapitre III de cette thèse est consacrée à la mise en œuvre de bandes  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  et  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  par coulage en bande, en collaboration avec l'équipe de Pr. Fukuda du Nitech Institut à Nagoya (Japon).

### **I.3. Les oxyapatites peuvent-elles être considérées comme de bons candidats pour une utilisation en tant qu'électrolyte dans les PC-SOFC ?**

Comme décrit dans la partie I.2.2, les matériaux de type oxyapatite possèdent des propriétés originales du fait de la forte anisotropie de leur structure et de la grande flexibilité de cette dernière. Aussi, l'hypothèse que des espèces non présentes intrinsèquement dans la structure, telles que des protons, puissent être incorporées et migrer le long des grands canaux de conduction, semble envisageable. Par ailleurs, dans le cas de l'HAP (hydroxyapatite), des ions hydrogène sont déjà présents dans la structure. Ils sont liés aux ions oxydes situés au sein des grands canaux de conduction. Ces matériaux sont connus pour leurs propriétés de conduction protonique [90;91;92;93;94;95;96;97;98;99;100]. Aussi, une grande partie de ces travaux de thèse a été réalisée dans l'objectif de répondre à la question suivante : les oxyapatites de formule générale  $\text{La}_{9,33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$  pourraient-elles accepter des protons au sein de la structure et devenir des matériaux conducteurs protoniques en vue d'applications dans les PC-SOFC? Les paragraphes suivants dressent un état de l'art au sujet du mécanisme de conduction protonique et de son éventuelle existence dans les matériaux de structure apatite.

### I.3.1. Conduction protonique : généralités

Avant de s'intéresser aux éventuelles propriétés de conduction protonique dans les oxyapatites, il semble primordial de mieux comprendre le mécanisme et les enjeux de ce processus. Aussi, un état de l'art sur la conduction protonique en général, et plus particulièrement dans les oxydes solides, sera présenté dans cette partie.

C'est une phrase de Beintema qui évoque, pour la première fois en 1938, la notion d'« état quasi-liquide » des ions  $H^+$  dans un HUP (*Hydrogen Uranyl Phosphate*) solide : « Ces ions devraient ainsi être considérés comme de vrais ions vagabonds » [101].

Dans les années 60-70, des mesures de conductivité en atmosphère humide ont été réalisées sur de nombreux oxydes, tels que  $ZnO$ ,  $Y_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $CaO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $BaTiO_3$ ,  $TiO_2$  ainsi que sur les composés  $ThO_2$  et  $MoO_3$  dopés avec un élément de la famille des lanthanides ou des terres rares [102]. D'autre part, l'insertion de protons à haute température en atmosphère contenant de l'hydrogène dans les composés  $Cu_2O$ ,  $CuO$ ,  $NiO$ ,  $ZrO_2$  et  $ThO_2$  [103], ainsi que dans les pérovskites  $LaYO_3$  et  $LaAlO_3$ , a été étudiée, et la possibilité de conduction protonique dans ces oxydes, suggérée. La première pile à combustible à membrane céramique et à conduction protonique a été réalisée en 1964, au CEA, par Forrat *et al.* [104], avec un électrolyte solide constitué de  $LaAlO_3$ .

Cependant, il a fallu attendre les années 80 pour que soit démontrée l'existence d'une conduction protonique élevée dans les matériaux pérovskite de type  $SrCeO_3$ , de formule  $SrCe_{1-x}M_xO_{3-\delta}$  (où  $M$  est un cation aliovalent tel que  $Sc$ ,  $Yb$ ,  $Y$ , et  $x = 0,05$  ou  $0,1$ ) [105], et de type  $BaCeO_3$ , en particulier de composition  $BaCe_{0,9}Nd_{0,1}O_{3-\delta}$  [106]. Trente ans de recherche plus tard, les oxydes à structure pérovskite, tels que les cérates et les zirconates, sont communément reconnus comme les matériaux céramiques conducteurs protoniques de référence dans la littérature [107].

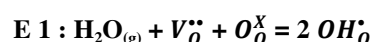
### I.3.1.1. Particularité et mise en œuvre de la conduction protonique

Constitué uniquement d'un proton et d'un électron, l'atome d'hydrogène est le plus petit, le plus léger et le plus simple de tous les éléments de la classification périodique. Il est si particulier que Mendeleïev ne savait pas où le placer dans la classification périodique des éléments.

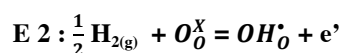
Comme cela a été expliqué dans l'introduction du livre *Proton conductors* [101], le proton  $H^+$  peut être considéré comme une espèce à part. De taille intermédiaire entre celle d'un électron et celle du plus petit ion « normal »  $Li^+$ , son diamètre est infinitésimal à l'échelle atomique [101;108]. De plus, il est le seul ion sans aucun nuage électronique, autrement dit c'est un noyau « seul », de charge très exactement opposée à celle de l'électron, qui possède un fort pouvoir polarisant [101;108]. Ainsi la physique et la chimie des protons et des matériaux qui en contiennent sont une science à part, que l'on pourrait nommer la Protonique, qu'il conviendrait de différencier de l'Électronique et de l'Ionique [101;102].

Avant d'étudier les mécanismes de la conduction protonique, il est nécessaire de s'intéresser à la manière d'insérer les protons dans les oxydes solides. En effet, un autre trait de la complexité de la conduction protonique provient du fait que les porteurs de charge, les protons  $H^+$ , ne sont pas présents intrinsèquement dans les matériaux de type oxyde anhydres, pourtant dits « conducteurs protoniques ».

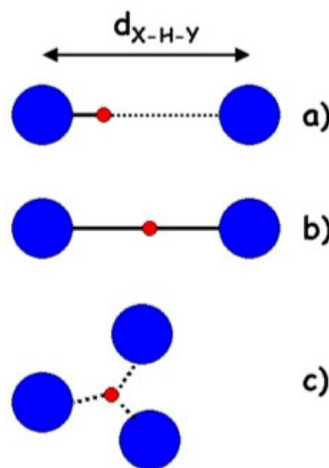
Il est donc nécessaire de les incorporer, la plupart du temps par adsorption et dissociation de vapeur d'eau en présence de lacunes d'oxygène (lacunes qui doivent déjà exister ou être créées au préalable). C'est ce que l'on appelle la **protonation** [109]. La réaction de protonation la plus communément admise dans la littérature, généralement pour les matériaux de type pérovskite [109,128,254-257], est la suivante :



La protonation peut également avoir lieu à partir de dihydrogène gazeux. Elle ne nécessite alors pas l'existence de lacunes d'oxygène, mais induit la création de défauts électroniques  $e'$ , comme le montre l'équation E 2 [109] :



Cependant des divergences de notation existent concernant les protons insérés, qui peuvent être aussi bien considérés comme liés aux atomes du réseau d'oxygène, formant des « ions hydroxyde », notés  $\text{OH}_0^\bullet$  [<sup>110,111</sup>], que comme des « protons interstitiels », notés  $\text{H}_i^\bullet$  [<sup>112,113</sup>] en notation de Köger-Vink. Ceci traduit l'ambiguïté, qui est aujourd'hui encore source de controverse, concernant la localisation exacte du proton dans la structure et son mode d'interaction avec le réseau hôte. En effet, le proton, de part un rapport charge sur taille très élevé, a tendance à pénétrer le nuage électronique des éléments accepteurs tels que les ions oxygène  $\text{O}^{2-}$ , pour former un anion hydroxyde  $\text{OH}^-$  [<sup>102</sup>]. Cependant, un proton peut également interagir avec deux anions accepteurs pour former une liaison hydrogène, qui peut être symétrique ou non, comme le montre la Figure 15 (a) et (b) [<sup>102</sup>]. Enfin, dans certains cas, les protons peuvent interagir avec plus de deux accepteurs et sont alors dits « ioniques » [<sup>102,114</sup>], comme représenté sur la Figure 15 (c). La question de la stabilisation de ces nouvelles formes d'espèces protoniques par des défauts électroniques est toujours ouverte [<sup>102</sup>].



**Figure 15 : Schémas (a) d'une liaison hydrogène faible asymétrique ; (b) d'une liaison hydrogène forte symétrique ; (c) d'un proton dit « ionique »** [<sup>102</sup>]

Ainsi, les protons peuvent être localisés à n'importe quel endroit entre les atomes accepteurs du réseau, auxquels ils peuvent être plus ou moins liés. La stabilité thermique des matériaux dits conducteurs protoniques est directement liée à la force de la liaison hydrogène et donc à la nature de l'espèce protonique [<sup>102</sup>]. Le départ des protons en fonction de la température va donc dépendre de l'espèce protonique mise en jeu, mais également de la quantité de cette dernière ainsi que de la pression partielle d'eau environnante [<sup>102</sup>].

### I.3.1.2. Mécanismes de conduction protonique dans les céramiques

Une fois les espèces protoniques incorporées dans la structure du matériau, il devient possible de mesurer leur conductivité, dite « conductivité protonique ». La suite de ce paragraphe vise à éclaircir ce terme, qui se retrouve parfois utilisé de façon abusive dans la littérature.

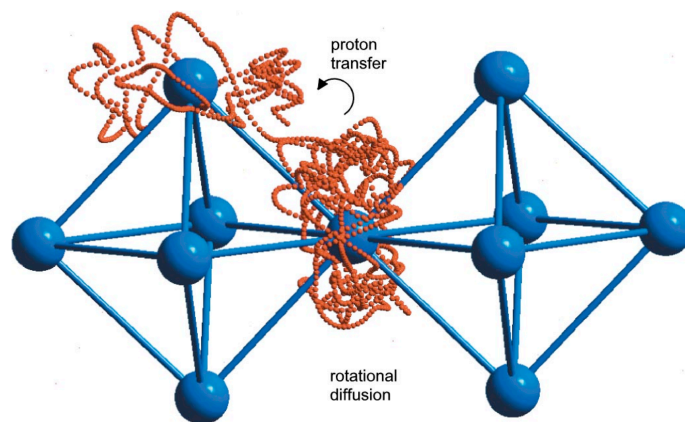
Deux mécanismes principaux de transport protonique ont été mis en évidence dans la littérature [<sup>101</sup>] :

- le **mécanisme véhiculaire** (« *vehicle mechanism* » ou « *V-mechanism* » en anglais), où le proton est transporté par un ion plus gros qui lui fait office de « véhicule », tel que  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{OH}^-$ , etc [<sup>115</sup>]. Ce mécanisme est observé la plupart du temps dans des solutions aqueuses ou plus généralement dans des matériaux possédant des structures « ouverte » (tunnels, empilement de couches) afin de permettre le passage d'ions volumineux ou de molécules.

- le **mécanisme de Grotthuss** (« *lone proton migration* » ou « *translocation* » en anglais) [<sup>115;116</sup>] où le proton  $\text{H}^+$  se déplace par « sauts » d'un ion oxygène à un autre, par le biais de liaisons hydrogène formées avec des ions d'un réseau d'oxygène. Ce mécanisme, proposé en 1806 par Theodor Grotthuss pour expliquer la conductivité de l'eau (cf Annexe 1), a été étendu aux matériaux céramiques conducteurs protoniques, tels que les pérovskites. D'après cette théorie, les atomes d'oxygène deviennent des « relais » par lesquels transitent les protons *via* des liaisons hydrogène [<sup>117</sup>].

De nombreux travaux portant sur la compréhension du mécanisme de conduction protonique dans les oxydes considèrent que ce mécanisme est de type Grotthuss. Des résultats de simulation de Dynamique Moléculaire Quantique décrivent ce mécanisme en deux étapes dans le cas d'une pérovskite de type  $\text{BaCeO}_3$  [<sup>118</sup>] (Figure 16). D'après ces travaux, le proton passe la majeure partie du temps à tourner autour de l'ion oxygène hôte, c'est ce qu'on appelle la « diffusion rotationnelle » (de l'anglais « *rotational diffusion* ») [<sup>109;118;128</sup>]. Cette rotation s'effectue par la formation de faibles liaisons hydrogène temporaires avec les ions oxygènes voisins (notées par exemple  $\text{O1}\cdots\text{H}-\text{O2}$  et  $\text{O2}-\text{H}\cdots\text{O1}'$  dans le cas d'un proton

tournant autour de l'oxygène O2) [109;118]. La barrière énergétique associée à cette étape est supposée être relativement faible [109;118]. La deuxième étape, consiste en une migration du proton, de l'oxygène hôte O2 vers l'un des ions oxygène voisins (par exemple O1) le long d'une même liaison hydrogène (O2-H...O1 → O2...H-O1). Ce déplacement, appelé « *proton transfert* » à la Figure 16, est assimilé à un « saut » du proton d'un oxygène à l'autre [109]. La barrière énergétique associée à cette étape est supposée être plus élevée [109;118]. Le « saut » du proton d'un oxygène à l'autre serait donc considéré comme l'étape limitante du mécanisme de Grotthuss dans le cas des pérovskites [118].



**Figure 16 : Représentation des mouvements d'un proton dans un oxyde de structure pérovskite, montrant les deux étapes principales du mécanisme de Grotthuss: la « diffusion rotationnelle » autour d'un même atome d'oxygène (migration du proton d'une liaison hydrogène à une autre) et le « transfert » du proton qui correspond à un déplacement d'un oxygène à l'autre et qui ici assimilé à un « saut » (données obtenues par simulation de Dynamique Moléculaire Quantique d'un proton libre dans une pérovskite cubique de type BaCeO<sub>3</sub> [118]) [128]**

Cependant il est à noter que tous les travaux de la littérature ne sont pas unanimes et qu'une controverse existe quant à l'étape limitante de ce mécanisme [128;254].

D'autre part, Colombari *et al.* [119;120;255;267] proposent une autre théorie dans le cas des oxydes solides tels que les pérovskites. En effet, selon cet auteur, il semblerait que les protons ne soient pas présents, comme le veut le mécanisme de Grotthuss, dans la sphère de covalence des ions oxygène (liaisons O-H). Ils existeraient plutôt sous forme de protons interstitiels dits « ioniques » (« *ionic protons* », protons en interaction avec plus de deux accepteurs, cf Figure 15, partie I.3.1.1), ou encore sous forme de « protons libres » (« *free protons* », protons libres

de toute liaison). La question de la nature dynamique de tels protons (mécanisme de conduction protonique) reste ouverte.

Ainsi, le mécanisme de conduction dans les oxydes solides, même s'il est étudié depuis de nombreuses années dans les matériaux conducteurs protoniques de référence, tels que les pérovskites, est toujours soumis à controverse. En outre, il est difficile de localiser et définir avec précision la nature des espèces protoniques par les techniques usuelles, telles que la spectroscopie infra-rouge. En effet, cette technique ne permet pas de faire la différence entre les espèces protoniques (hydroxydes, hydrates, etc) adsorbées à la surface des échantillons et les protons de volume réellement insérés dans la structure du matériau. De plus, la caractérisation des espèces protoniques est rendue difficile par la très faible teneur en protons de volume, qui n'est d'ailleurs que très rarement déterminée dans la littérature. Enfin, il est probable que le mécanisme de conduction protonique puisse être affecté par la structure du matériau considéré (géométrie du réseau des ions oxygène, force des liaisons hydrogène dans la structure si elles existent...).

Le paragraphe suivant donne un aperçu des principaux matériaux considérés comme conducteurs protoniques dans la littérature et de leurs valeurs de conductivité protonique, ainsi que des conditions expérimentales de mesure. Ces dernières sont souvent différentes d'une étude à l'autre, ce qui participe à la complexité de l'étude de la conduction protonique dans les oxydes solides.

### **I.3.1.3. Principaux matériaux conducteurs protoniques et mesures de conductivité**

Comme vu précédemment, les matériaux de référence dans le domaine de la conduction protonique sont les pérovskites. Ceci est confirmé dans le **Tableau 3** ci-dessous, qui dresse un récapitulatif des matériaux présentant les meilleures valeurs de conductivité. Les conditions de mesure sont également précisées.

Matériau	Composition	Conditions de protonation	$\sigma$ (S.cm <sup>-1</sup> )	Température (°C)	Remarques
Pérovskite	BaCe <sub>0,9</sub> Y <sub>0,1</sub> O <sub>3-<math>\delta</math></sub>	Atmosphère humide d'H <sub>2</sub>	1,0.10 <sup>-2</sup>	600	Mauvaise stabilité chimique
	SrCe <sub>0,95</sub> Y <sub>0,05</sub> O <sub>3-<math>\delta</math></sub>	Atmosphère réductrice sèche	3,0.10 <sup>-3</sup>	600	Mauvaise stabilité chimique
	BaZr <sub>0,8</sub> Y <sub>0,2</sub> O <sub>3-<math>\delta</math></sub>	Atmosphère humide	1,0.10 <sup>-2</sup>	450	$\sigma_{\text{grain}} \gg \sigma_{\text{joint}}$ → minimiser la résistance des joints de grains : synthèse par voie sol-gel à partir de précurseurs monocristallins – densification par frittage réactif
	La <sub>0,98</sub> Sr <sub>0,02</sub> ScO <sub>3-<math>\delta</math></sub>	Air humide	1,0.10 <sup>-3</sup>	500	Prix du Sc très élevé
Brownmillerite	Ba <sub>2</sub> (In <sub>0,8</sub> Ti <sub>0,2</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>5,2</sub> (BIT02)	Air humide	1,1.10 <sup>-3</sup>	450	
Pyrochlore	(La <sub>1,95</sub> Ca <sub>0,05</sub> )Zr <sub>2</sub> O <sub>7-<math>\delta</math></sub>	H <sub>2</sub> humide	6,8.10 <sup>-4</sup>	600	
Tungstates de terres rares	La <sub>5,8</sub> WO <sub>11,7</sub>	Air humide	2,0.10 <sup>-3</sup>	600	

**Tableau 3 : Tableau récapitulatif des principaux matériaux conducteurs protoniques**

Les pérovskites de composition type BaCeO<sub>3</sub> possèdent des valeurs de conductivité protonique élevées, de l'ordre de 10<sup>-2</sup> S.cm<sup>-1</sup> à 600°C pour BaCe<sub>0,9</sub>Y<sub>0,1</sub>O<sub>3- $\delta$</sub>  sous atmosphère d'H<sub>2</sub> humide [121;122]. Cette valeur est supérieure de presque un ordre de grandeur par rapport à la conductivité du composé SrCeO<sub>3</sub> dopé (3.10<sup>-3</sup> S.cm<sup>-1</sup> à 600°C en atmosphère réductrice sèche pour SrCe<sub>0,95</sub>Y<sub>0,05</sub>O<sub>3- $\delta$</sub> ), [123]. Malgré ces valeurs de conductivité très intéressantes, les cérites présentent un inconvénient majeur pour des applications en tant qu'électrolyte de piles à combustible : une très mauvaise stabilité chimique. Ils réagissent en effet avec des gaz acides tels que le CO<sub>2</sub> et avec la vapeur d'eau pour former respectivement des carbonates et des hydroxydes [124;125]. Ceci constitue un frein à l'utilisation de ces matériaux dans les PC-SOFC, étant donné que de l'eau va être générée à la cathode durant le fonctionnement de la pile, et que du CO<sub>2</sub>, issu d'un éventuel vaporeformage du méthane (dans le cas d'une production d'hydrogène à partir de combustibles hydrocarbonés), peut être présent à l'anode.



Les pérovskites de type  $\text{LaScO}_3$  présentent une bonne conduction protonique lorsqu'ils sont dopés par un accepteur [126,127]. Par exemple, le composé  $\text{La}_{0,98}\text{Sr}_{0,02}\text{ScO}_{3-\delta}$  a une conductivité de l'ordre de  $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $500^\circ\text{C}$  sous air humide. Ces matériaux sont intéressants en raison de leur bonne stabilité chimique et de leur bonne conductivité protonique. Cependant, le matériau reste très onéreux en raison du prix du scandium.

Les pérovskites de type  $\text{BaZrO}_3$  présentent l'avantage d'avoir une excellente stabilité chimique dans les conditions de fonctionnement [128]. Les travaux de recherche actuels tendent à améliorer les conditions de frittage de ce matériau afin de diminuer la résistance des joints de grains, qui abaisse la conductivité totale de ces matériaux d'un ordre de grandeur par rapport à  $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ . Un protocole de synthèse utilisant la voie sol-gel à partir de précurseurs nanocristallins, suivi d'un frittage réactif, ont permis de minimiser l'effet des joints de grains et d'atteindre des conductivités très élevées de l'ordre de  $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $450^\circ\text{C}$  sous atmosphère humide, dans le cas de  $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  [129].

Parmi les autres matériaux possédant de bonnes propriétés de conduction, les oxydes de structure brownmillerite peuvent afficher une conductivité de  $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $450^\circ\text{C}$  sous air humide, avec le composé  $\text{Ba}_2(\text{In}_{0,8}\text{Ti}_{0,2})_2\text{O}_{5,2}\square_{0,8}$  (également appelé BIT02) [130]. Certains oxydes de structure pyrochlore ont été identifiés comme conducteurs protoniques en 1996 par Shimura *et al.* [131]. Les meilleures valeurs de conductivité ont été obtenues avec les systèmes à base de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , dans lesquels l'incorporation des protons est favorisée par dopage par des cations de valence inférieure sur les sites La ou Zr [132,133] (créant ainsi des lacunes d'oxygène dans le matériau). Le dopage sur le site La (site A) donne de meilleures valeurs de conductivité, ces dernières pouvant atteindre  $6,8 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $600^\circ\text{C}$  sous hydrogène humide dans le cas de  $(\text{La}_{1,95}\text{Ca}_{0,05})\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}$ , valeur trois fois supérieure à celle du composé dopé sur le site Zr (site B). Cependant, ces valeurs doivent être encore améliorées avant de pouvoir envisager une utilisation en tant que matériau d'électrolyte de PC-SOFC.

Enfin, les tungstates de terres rares, de formule générale  $\text{Ln}_6\text{WO}_{12}$ , ont également de bonnes propriétés de conduction. Des mesures d'impédance réalisées par Shimura *et al.* [134] en 2001 sous différentes atmosphères (air humide,  $\text{H}_2$  humide et  $\text{D}_2$  humide) ont montré que la conductivité de  $\text{La}_{5,8}\text{WO}_{11,7}$  non dopé était plus élevée sous air humide entre  $600$  et  $800^\circ\text{C}$ , avec des valeurs entre  $2 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $600^\circ\text{C}$  et  $5 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $800^\circ\text{C}$ .

Le Tableau 3 permet également de se rendre compte que les mesures de conductivité que l'on trouve dans la littérature ne sont pas toutes réalisées dans les mêmes conditions. En effet, pour mettre en évidence un phénomène de conduction protonique, certains auteurs utilisent du dihydrogène humide, d'autres de l'air humide. Certains ne précisent pas la nature du gaz en parlant simplement d'atmosphère réductrice, parfois sèche, parfois humide.

Or, comme vu dans la partie I.3.1, la conduction protonique est un phénomène complexe, qui requiert au préalable l'insertion de protons au sein du matériau, et qui peut être affecté par la nature du gaz utilisé pour faire les mesures. Par exemple, la  $p_{O_2}$  est différente si on utilise de l'air humide, du  $H_2$  humide ou du  $H_2$  sec, ce qui peut induire des défauts protoniques différents. De même, la  $p_{H_2O}$ , la température, mais aussi la durée de la mesure et des temps de palier éventuels (par rapport au temps nécessaire aux protons pour rentrer dans le matériau) peuvent influencer sur l'état de protonation du matériau. Le Chapitre IV fera l'objet d'un questionnement sur les conditions de réalisation des mesures électrochimiques et sur la pertinence de ces mesures.

### **I.3.2. Les matériaux de type apatite peuvent-ils présenter des propriétés de conduction protonique ?**

Avant de se demander si les oxyapatites, qui font l'objet de notre étude, sont des matériaux prometteurs pour des applications dans les PC-SOFC, il peut être intéressant d'étudier le mécanisme de conduction protonique qui existe dans l'hydroxyapatite. En effet, ces deux matériaux étant isostructuraux, il pourrait exister des similarités dans les mécanismes et chemins de conduction protonique (s'il était avéré qu'il était possible d'insérer des protons dans la structure de l'oxyapatite). Or l'HAP, parce qu'elle possède déjà de manière intrinsèque des porteurs de charge protoniques dans sa structure (anions  $OH^-$  en position de Wyckoff 2a), est étudiée depuis longtemps pour ses propriétés de conduction protonique, même si ces dernières restent faibles, de l'ordre de  $10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $700^\circ\text{C}$  [93]. Quoiqu'il en soit, l'état des connaissances dans le domaine du protonique, bien plus avancé dans le cas de l'HAP que dans le cas de l'oxyapatite, pourrait participer à la compréhension des mécanismes ayant lieu dans l'oxyapatite.

Aussi, nous allons tout d'abord nous intéresser aux mécanismes de conduction protonique établis dans le cas de l'HAP. Dans un second temps, les quelques études qui se sont penchées sur les éventuelles propriétés de conduction protonique dans les oxyapatites seront présentées.

### I.3.2.1. Conduction protonique dans l'HAP

En 1988, Yamashita *et al.* [90] ont été les premiers à étudier, par spectroscopie d'impédance complexe entre 10 Hz et 10 MHz (l'atmosphère utilisée n'est pas précisée), la conductivité d'échantillons massifs d'hydroxyapatite (dopée et non dopée), de densité relative supérieure à 95%. Les valeurs de conductivité de l'hydroxyapatite non dopée  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , varient entre  $2 \cdot 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $700^\circ\text{C}$  et  $2 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $900^\circ\text{C}$ , avec une énergie d'activation de l'ordre de 1,17 eV. Ces valeurs pouvaient être multipliées par trois par substitution de l'ion  $\text{Ca}^{2+}$  par un cation de valence inférieure, tel que  $\text{Na}^+$  ( $\text{Ca}_{10-x}\text{Na}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}$ ), et par un facteur  $10^2$  dans le cas d'un dopage par un cation de valence supérieure, qui a pour effet d'introduire des ions  $\text{O}^{2-}$  dans la structure. Ceci semble mettre en évidence l'existence de différents mécanismes de conduction en fonction de la stœchiométrie en oxygène de l'HAP. Les auteurs suggèrent que le mécanisme de conduction, dans le cas le plus simple du matériau non dopé, est de type protonique, étant donné que les seuls porteurs de charge présents dans le matériau seraient les ions  $\text{OH}^-$ . Cependant on peut se poser la question de la stabilité des protons à des températures de cet ordre ( $700\text{-}900^\circ\text{C}$ ).

Des travaux plus récents [96] utilisant la spectroscopie Raman, avec un laser dans le domaine de l'UV (de longueur d'onde 363,8 nm), ont permis de suivre l'évolution des liaisons O-H au sein du matériau et de quantifier le nombre de lacunes introduites sur le site  $\text{OH}^-$  en fonction de la température. Les résultats de ces travaux ont montré que, dès  $700^\circ\text{C}$ , l'hydroxyapatite commencerait à se déshydrater selon la réaction suivante :



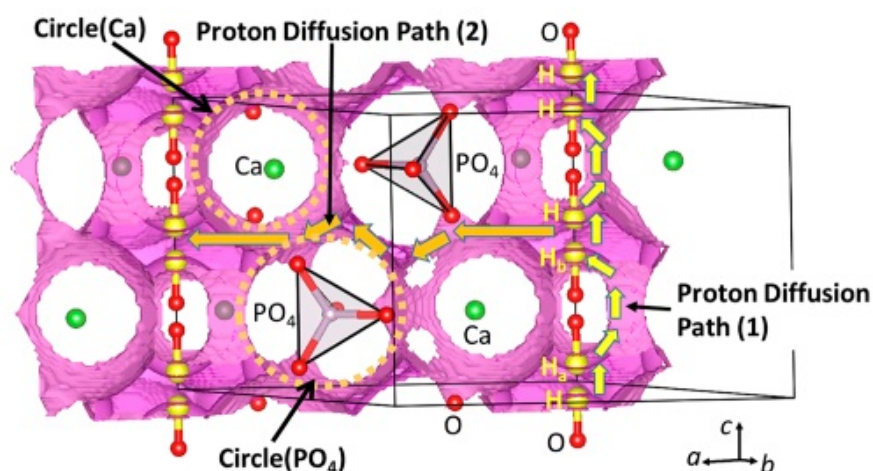
Ceci vient réfuter l'hypothèse de Yamashita *et al.* [90] proposant que les seuls porteurs de charge présents dans l'HAP non dopée (entre  $700$  et  $900^\circ\text{C}$ ) seraient les ions  $\text{OH}^-$ , et que donc le mécanisme de conduction était de type protonique.

En 2014, Yashima *et al.* [<sup>100</sup>], en couplant les résultats de l'analyse par diffraction des neutrons haute-température et des calculs à l'échelle atomique reposant sur la méthode de la valence (« *Bond Valence Method* »), ont proposé deux chemins de conduction dans le cas d'HAP stœchiométrique (et ce à trois températures différentes : à 650°C, à 400°C et à température ambiante), représentés à la Figure 17:

- Le chemin noté « *Path 1* » est un chemin diffusionnel du proton (en une dimension) le long de l'axe c dans le grand canal hexagonal. C'est un mécanisme de type Grotthuss.

- Le chemin noté « *Path 2* » est un chemin de migration du proton (en deux dimensions) dans les plans ab en  $z = 0$  et  $z = \frac{1}{2}$ . D'après les auteurs, le proton pourrait en effet se déplacer autour d'un atome Ca, en gardant une distance H-Ca constante (cercles en pointillés orange autour de Ca sur la Figure 17) et également autour des polyèdres PO<sub>4</sub> en gardant une distance constante avec ces derniers (cercles en pointillés orange autour de PO<sub>4</sub> sur la Figure 17). Ce mécanisme, différent du mécanisme de Grotthuss, pourrait être rapproché du mécanisme de déplacement libre des H<sup>+</sup> dans la structure, sous forme de « protons interstitiels » ou de « protons libres » (cf partie I.3.1.2).

Dans le cas du chemin noté « *Path 2* », la distance entre deux positions stables du proton serait d'environ 9,5 Å, et la diffusivité du proton dans les plans ab serait ainsi plus faible que dans le cas du chemin noté « *Path 1* », le long de l'axe c, où la distance entre deux positions stables du proton est de 2,6 Å [<sup>100</sup>].



**Figure 17 : Représentation des deux chemins de conduction proposés par Yashima *et al.* pour l'HAP stœchiométrique : le chemin 1, représenté par les flèches jaunes, correspond au chemin de diffusion du proton le long de l'axe c, tandis que le chemin 2, représenté par les flèches oranges, correspond au chemin de diffusion du proton dans le plan ab, à environ  $z = \frac{1}{2}$  [<sup>100</sup>]**

Finalemment, le chemin de conduction noté « *Path 1* » proposé à la Figure 17 confirme le rôle essentiel des grands canaux hexagonaux dans le mécanisme de conduction. L'auteur en conclut que dans le cas d'oxyapatites de silicium ou de germanium, ces canaux hexagonaux devraient également jouer un rôle majeur dans le mécanisme de conduction protonique.

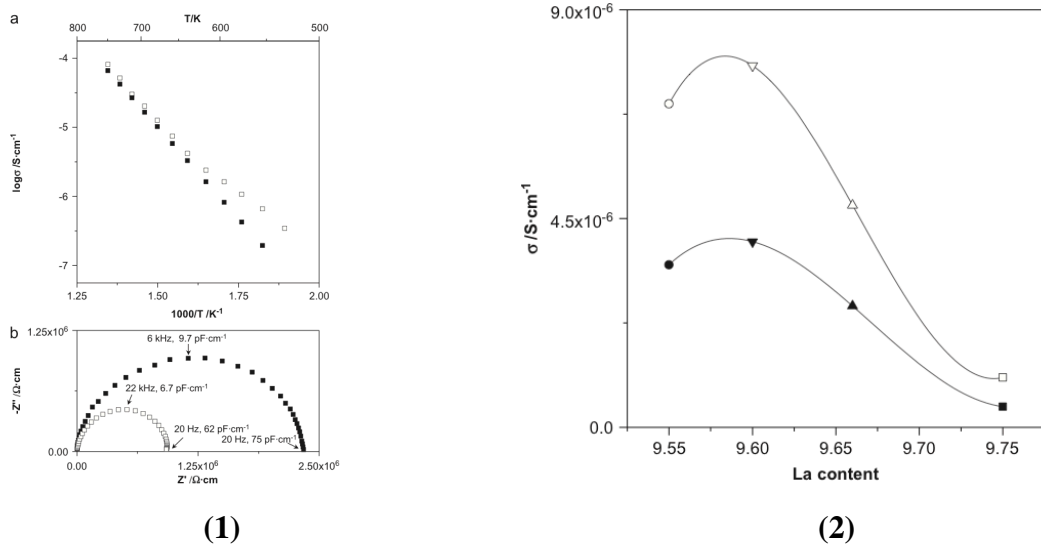
### **I.3.2.2. Les matériaux de type oxyapatite peuvent-ils être considérés comme des matériaux conducteurs protoniques ?**

Des études récentes se sont attachées à déterminer si l'oxyapatite avait ou non des propriétés de conduction protonique.

Concernant les oxyapatites silicatées, des mesures de conductivité ont été effectuées sur de longues durées (de plusieurs dizaines à plusieurs centaines d'heures) en atmosphère réductrice humide, sous H<sub>2</sub>O ou D<sub>2</sub>O (à pression atmosphérique), sans qu'il y ait eu une protonation préalable du matériau [38;95;135;136]. Que les mesures aient été réalisées sous argon humide [38;135], sous 5% H<sub>2</sub>-Ar humide [95], sous argon deutéré [135] ou sous H<sub>2</sub> humide [136], ces travaux n'ont révélé aucune amélioration des valeurs de conductivité mais parfois au contraire une diminution de la conductivité en atmosphère humide 5% H<sub>2</sub>-Ar [95]. De manière générale, une très grande stabilité du matériau dans ces conditions a été constatée.

Pour ce qui est des oxyapatites à base de germanium au contraire, une augmentation de la conductivité à température intermédiaire en atmosphère humide ( $\sigma_{297^\circ\text{C}} = 3,9 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$  et  $7,7 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ , respectivement sous air sec et sous air humide, pour la composition La<sub>9,60</sub>(Ge<sub>6</sub>O<sub>24</sub>)O<sub>2,4</sub>) a été mise en évidence par León-Reina *et al.* [137], comme le montre la Figure 18. A la vue de ces résultats (Figure 18 (1)), les auteurs ont conclu à l'existence d'une conduction mixte anionique-protonique, avec une contribution protonique à la conductivité totale significative jusqu'à 600°C. La Figure 18 (2) met en évidence l'influence de la composition chimique sur les valeurs de conductivités en atmosphères sèche et humide. Que l'atmosphère soit sèche ou humide, les meilleures valeurs de conductivité sont obtenues pour la composition La<sub>9,60</sub>(GeO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2,4</sub>. De plus, la différence de conductivité entre atmosphères

sèche et humide est plus importante pour les compositions de plus faible teneur en lanthane (entre 9,55 et 9,65).



**Figure 18 : (1)(a) Droite d'Arrhenius ( $\log \sigma$  vs.  $1000/T$ ) pour l'échantillon  $La_{0,75}(Ge_6O_{24})O_{2,62}$  sous air synthétique sec (carrés noirs) et humide (carrés blancs) (1)(b) Diagramme de Nyquist à 570K du même échantillon dans les mêmes conditions (2) Conductivité totale à 570K sous air sec (symboles noirs) et humide (symboles blancs) pour les compositions  $La_{10-x} \square_x (Ge_6O_{24})O_{3-1,5x}$  ( $9,55 \leq 10-x \leq 9,75$ ) [137]**

Suite à cette découverte, des études ont été réalisées sur la protonation de poudres d'oxyapatites à base de silicium et de germanium [138,139]. Comme le montrent les résultats de thermogravimétrie présentés à la Figure 19 (a), la perte de masse des germanates est plus importante que celle des silicates, ce qui pourrait signifier que les germanates ont une plus grande capacité à insérer les protons. Cependant, les pertes de masses observées dans les deux cas se produisent en dessous de  $500^\circ C$ , ce qui pourrait ne correspondre qu'à de l'eau de surface et non de volume [102], comme cela va être expliqué au Chapitre V. La Figure 19 (b) permet de constater que la voie d'hydratation hydrothermale (48h à  $200^\circ C$  sous une pression de vapeur d'eau d'environ 15,31 atm) semble plus efficace que celle sous flux d'azote humide ( $p_{H_2O} \approx 0,03$  atm) à  $400^\circ C$ .

Cependant, comme cela a été expliqué, il est difficile de savoir si la conductivité protonique mesurée (Figure 18) et les pertes de masse observées (Figure 19) sont dues à la présence d'espèces protoniques au sein du matériau ou bien à des phases secondaires hydroxylées de surface (par exemple  $Ge-(OH)_2$ ). En effet, il a été mis en évidence que de nombreuses mesures étaient faussées par ces phases secondaires de surface [140;141].

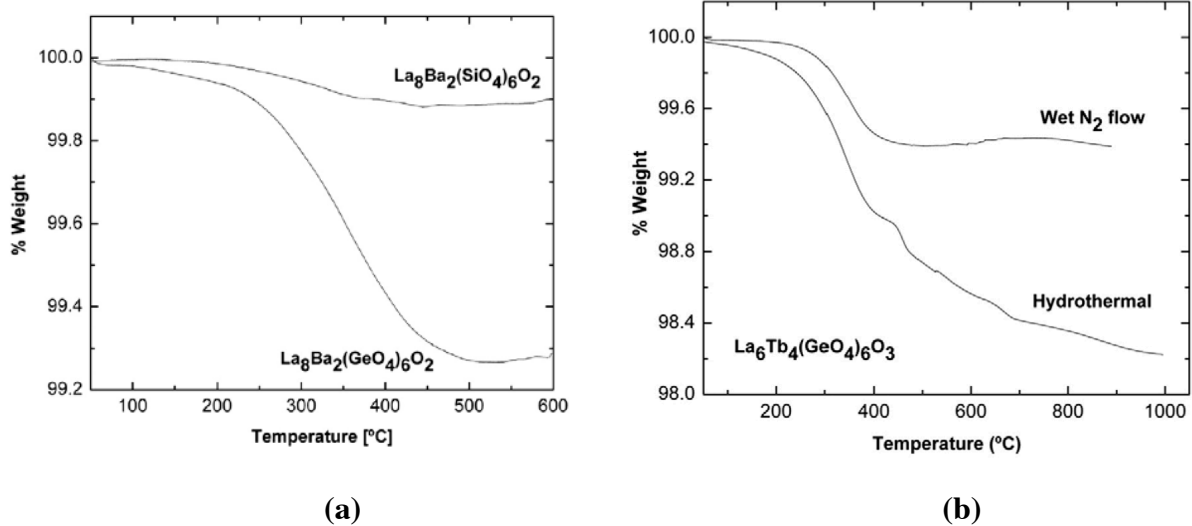
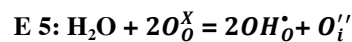
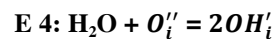
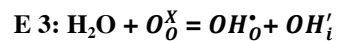


Figure 19 : (a) Comparaison des pertes de masse entre la température ambiante et 1000°C (sous air avec une rampe de 10°C/min) de  $\text{La}_8\text{Ba}_2(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2$  et  $\text{La}_8\text{Ba}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  préalablement hydratés à 400°C pendant 48h sous flux d'azote humide ( $p_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0,03$  atm) (b) Comparaison des pertes de masse de  $\text{La}_6\text{Tb}_4(\text{GeO}_4)_6\text{O}_3$  après hydratation sous flux de  $\text{N}_2$  humide à 400°C et par voie hydrothermale (200°C, 48h,  $p_{\text{H}_2\text{O}} \approx 15,31$  atm) [138]

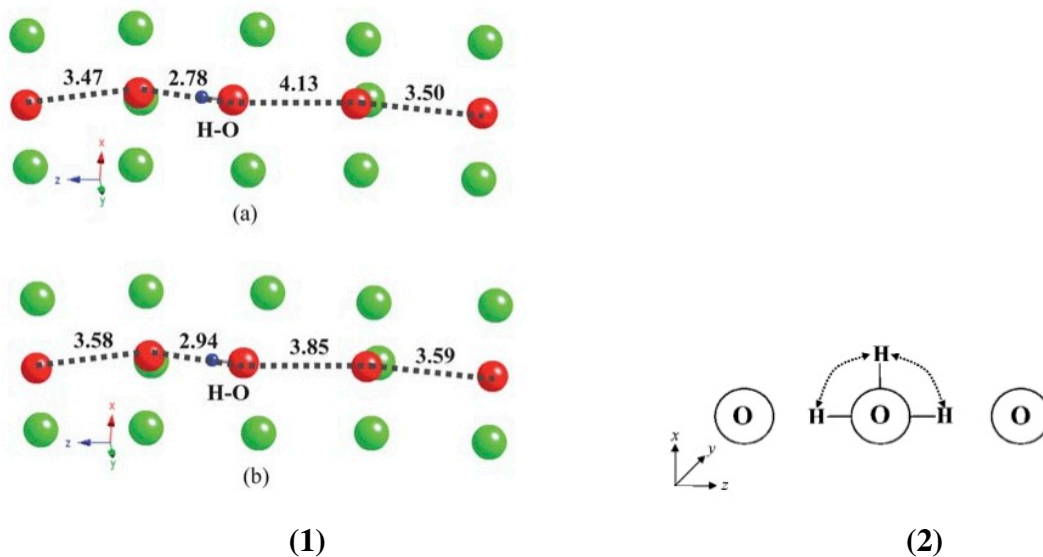
Orera et Slater [138] proposent, pour les matériaux de structure apatite, les trois mécanismes de protonation suivants :



Ainsi, contrairement aux pérovskites, dans lesquelles l'hydratation se fait par remplissage de lacunes d'oxygène, la protonation des oxyapatites se ferait par insertion d'un ion hydroxyde sur le site d'un oxygène du réseau (E 3 et E 5) et/ou sur un site interstitiel (E 3 et E 4). Il est intéressant de noter que ces trois réactions induisent toutes l'insertion d'oxygène en position interstitielle, soit sous forme d'ions oxyde  $\text{O}'_i$  (équation E 5) soit sous forme d'anions hydroxyde  $\text{OH}'_i$  (équations E 3 et E 4). Ceci confirme le rôle important de cette position interstitielle et de sa localisation discutée dans la partie I.2.3.

Ainsi, d'après ces équations, l'incorporation de protons à partir de vapeur d'eau dans les oxyapatites s'accompagnerait de l'insertion d'ions oxygène interstitiels supplémentaires dans la structure, ce qui confirmerait l'hypothèse d'une conduction mixte protonique-anionique [137] et compliquerait l'interprétation liée à une augmentation de conductivité.

Des travaux de modélisation effectués par Panchmatia *et al.* sur des oxyapatites à base de silicium ou de germanium [139] proposent une position pour les sites O-H les plus stables dans la structure des oxyapatites silicatées et germanatées, comme le montre la Figure 20 (1). Ces positions se trouvent, quelle que soit la composition, dans les grands canaux. Plus précisément, la configuration de plus basse énergie calculée est celle où la liaison OH est orientée le long de l'axe c. Ceci est à mettre en parallèle avec le cas de l'hydroxyapatite, dans laquelle les ions hydroxyde sont alignés le long du grand canal, avec une distance d'environ 2,4 Å d'une position 2a à l'autre [142,143]. De manière générale, quelle que soit la composition de l'oxyapatite étudiée, la distance O-H calculée est d'environ 0,99 Å. En outre, la distance entre l'oxygène en position 2a le plus proche du groupement hydroxyle et ce dernier est inférieure à 3 Å tandis que la distance entre un groupement hydroxyle et l'oxygène du canal le plus éloigné est supérieure à 3,8 Å (Figure 20 (1)). A titre de comparaison, la distance entre deux atomes d'oxygène en position 2a loin du défaut protonique ou dans un échantillon non protoné est de l'ordre 3,56-3,70 Å selon la composition. Ceci met en évidence une certaine distorsion locale du réseau, attribuée à l'insertion d'un proton dans la structure de l'oxyapatite.



**Figure 20 : (1) Résultats de travaux de modélisation proposant une position pour le site O-H la plus stable (en bleu sur la figure) pour les oxyapatites (a) à base de silicium  $\text{La}_{9,67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,5}$  (b) à base de germanium  $\text{La}_{9,67}(\text{GeO}_4)_6\text{O}_{2,5}$  (2) Schéma de la rotation du groupement OH dans le plan xy [139]**

Sur la Figure 20 (2) est schématisée la rotation du groupe OH dans le plan xy, dans le cas où le mécanisme de conduction protonique dans l'oxyapatite serait de type Grotthuss. Or, d'après les calculs de Panchmatia *et al.* [139], un mécanisme de conduction des protons par



rotation/saut autour/de l'un à l'autre des atomes d'oxygène du réseau (en position 2a), n'est pas favorable énergétiquement, car l'énergie d'activation de rotation du groupement OH (cf Figure 20 (2)) serait de 1,5eV, ce qui constituerait une barrière énergétique importante. Ceci n'est pas en accord avec l'étude de Yashima *et al.* sur les mécanismes de conduction dans l'HAP (Figure 17, partie I.3.2.1), qui avait mis en évidence un mécanisme de type Grotthuss le long des grands canaux de l'apatite. Ainsi, le mécanisme de conduction protonique dans l'oxyapatite, s'il est avéré, est encore loin d'être compris et va nécessiter des études approfondies.

### **I.3.3. Bilan et perspectives sur la conduction protonique dans les oxyapatites**

Après avoir étudié les mécanismes et chemins de conduction proposés dans la littérature pour l'HAP, matériau dans lequel l'existence d'une conduction protonique est avérée (cf partie I.3.2.1), les résultats des travaux des différents groupes de recherche sur la protonation des matériaux de type oxyapatite ont été présentés. Ces derniers concluent qu'il est possible d'insérer des protons dans la structure de ces matériaux, en particulier dans le cas des oxyapatites à base de germanium, qui semblent incorporer plus de protons. Cependant, le mécanisme de protonation de ces matériaux semble bien plus complexe (cf équations E 3, E 4 et E 5 de la partie I.3.2.2) que celui établi dans le cas des matériaux conducteurs de référence, les pérovskites (cf équation E 1 de la partie I.3.1.1). En effet, l'incorporation de protons dans la structure de l'oxyapatite semble s'accompagner de l'insertion d'ions oxydes interstitiels supplémentaires, ce qui pourrait favoriser un mécanisme de conduction mixte protonique-électronique. Concernant les mesures de conductivité en air sec et en atmosphère humide, une augmentation de la conductivité dans le cas des oxyapatites à base de germanium en atmosphère humide, est observée. Cependant, cela ne constitue pas une preuve directe qu'un mécanisme de conduction protonique a bien lieu au sein du matériau, comme cela pourra être discuté dans le Chapitre IV. De plus, la faible stabilité chimique en température de ces matériaux reste un frein majeur à leur développement en vue d'applications dans les piles à combustible PC-SOFC. Les oxyapatites silicatées, même si elles semblent avoir une capacité d'incorporation des protons inférieure, peuvent tout de même se révéler être de bons candidats pour de telles applications, étant donné leur grande stabilité chimique. C'est pourquoi les oxyapatites de type  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  ont été sélectionnées dans la suite de ces travaux, qui vont

s'attacher à déterminer si ces matériaux peuvent présenter des propriétés de conduction protonique.

## I.4. Conclusion générale

Après avoir passé en revue le principe de fonctionnement et les différents types de piles à combustible, la partie I.1 a permis de se focaliser plus particulièrement sur les applications concernant les piles à combustible à oxyde solide (SOFC) fonctionnant à température modérée, que ce soit par conduction anionique (dans les IT-SOFC) ou par conduction protonique (dans les PC-SOFC). Les matériaux de type oxyapatite étant considérés comme des conducteurs anioniques très prometteurs en vue d'applications dans les IT-SOFC, ce matériau a été sélectionné dans cette étude et un état de l'art sur ses propriétés de conduction anionique a fait l'objet de la partie I.2 de ce chapitre. D'autre part, une partie de cette thèse ayant pour but de déterminer si ce matériau peut également présenter des propriétés de conduction protonique, un état de l'art a été réalisé dans la partie I.3 sur l'étude de l'insertion des protons (la protonation) dans les oxydes solides et sur les mécanismes de conduction protonique proposés dans la littérature pour les oxydes solides.

Concernant l'étude de la conduction anionique dans les oxyapatites, il a été mis en évidence que ces propriétés, bien que sources de nombreuses controverses dans la littérature, sont dues à un mécanisme de type interstitiel, le long des grands canaux orientés selon l'axe c. Les propriétés de conduction anionique de l'oxyapatite sont donc anisotropes et favorisées par l'insertion d'ions oxydes interstitiels. Aussi, des compositions d'oxyapatite de différentes stœchiométries en oxygène,  $\text{La}_{9,33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$  ( $-0,2 < x < 0,27$ ), ont été élaborées selon un protocole expérimental mis en place au laboratoire et optimisé dans le but d'obtenir des matériaux purs et denses pour les caractérisations électriques (caractérisation de la conductivité anionique par spectroscopie d'impédance complexe et semi-perméation au Chapitre IV). Les phases  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  et  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , ont également été synthétisées en vue de l'optimisation d'un procédé d'élaboration d'oxyapatite à microstructure orientée, proposé par Fukuda *et al.* (détaillé au Chapitre I, partie I.2.4). Ces travaux, qui ont pour objectif de produire des membranes d'oxyapatite de conductivité anionique très élevée ( $>10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$  à

500°C) sont réalisés en collaboration avec l'équipe du Pr. Fukuda du Nitech Institut au Japon. Les premiers résultats des essais réalisés dans ce cadre seront présentés au Chapitre III.

Afin d'étudier l'aptitude de l'oxyapatite à conduire les protons, il a été nécessaire d'adapter un montage du laboratoire initialement dédié à la semi-perméation à l'oxygène. Ce travail, qui va être présenté au Chapitre IV, a permis de mettre en évidence les difficultés liées à la mesure de la conductivité protonique dans les oxydes anhydres purement ioniques.

Le Chapitre V présente une étude de la protonation en autoclave d'échantillons d'oxyapatite de différentes stœchiométries, qui a été réalisée en collaboration avec le laboratoire MONARIS à l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI. Différentes techniques de caractérisation des échantillons protonés, telles que la spectroscopie Raman, les analyses thermogravimétriques, la microscopie électronique à balayage, la diffraction des rayons X et la spectrofluorimétrie, ont été utilisées afin de déterminer s'il était possible d'introduire des espèces protoniques de manière contrôlée au sein du matériau sans en détruire la structure.

## Chapitre II. Synthèse de l'oxyapatite

### $\text{La}_{9,33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$ et des phases $\text{La}_2\text{SiO}_5$ et $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

Ces dernières années au laboratoire, la synthèse de l'oxyapatite par voie solide a été optimisée au travers des travaux de thèse de Pierre-Jean Panteix [<sup>144</sup>], Emilie Béchade [<sup>66</sup>] et Guillaume Lévêque [<sup>145</sup>]. L'un des objectifs principaux était d'obtenir des phases pures par voie solide, ce qui a été permis par le remplacement du réactif  $\text{La}_2\text{O}_3$  jusqu'alors utilisé, par un nouveau réactif  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  synthétisé au laboratoire. La grande stabilité de cet oxycarbonate à température ambiante, en présence d'eau ou d'éthanol, permet de s'affranchir des problèmes expérimentaux (lors de la pesée du réactif et lors de la réaction avec la silice) induits par le comportement très hygroscopique de  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Cependant, lors de la mise en application du nouveau protocole d'élaboration des apatites, des problèmes de reproductibilité sont apparus, principalement concernant l'étape de synthèse du réactif  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ . Aussi, une étude complémentaire a été réalisée sur la formation de cet oxycarbonate, dans la lignée des travaux réalisés précédemment [<sup>145</sup>]. De plus, les phases  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  et  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , qui ont tendance à apparaître en tant que phases secondaires lors de l'élaboration de l'oxyapatite, ont également été synthétisées. La conductivité anionique de ces phases sera caractérisée au Chapitre IV, afin de déterminer leur influence éventuelle sur les propriétés de conduction d'échantillons d'oxyapatite, qui ne seraient pas complètement purs. En outre, ces phases vont être utilisées dans le Chapitre III lors d'un essai visant à former de l'oxyapatite à microstructure orientée par diffusion réactive à haute température entre des couches alternées de  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  et  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  mises en forme par coulage en bande.

### II.1. Diagramme de phases $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Les diagrammes de phases du système  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  dont nous disposons à ce jour datent des années 60-70 et résultent du travail du professeur N.A. Toropov [<sup>146,147</sup>]. Ce dernier a en effet réalisé une étude systématique des silicates de terres rares à l'Institut de Chimie des Silicates de l'Académie des Sciences de Russie, à cette époque appelée « Académie des Sciences d'URSS » (« *Академии Наук СССР* » en russe, se lisant « Akademii Nauk SSSR »). Il a établi la formation de trois types de composés dans les systèmes  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (où

Ln est un cation de terre rare) : les oxyorthosilicates  $\text{Ln}_2\text{SiO}_5$  (1:1), les diorthosilicates  $\text{Ln}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (1:2) et les silicates de type apatite  $\text{Ln}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  (7:9). Ce dernier composé n'est stable que dans les séries où le cation de terre rare a un rayon de grande taille (La-Er).

Dans le cas du système qui nous intéresse,  $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ , le premier diagramme de phases utilisé dans la littérature est représenté à la Figure 21 (a). Datant de 1962 [146], ce diagramme de Toropov met en évidence la présence de deux composés définis,  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  (de rapport molaire  $\text{La}_2\text{O}_3$ : $\text{SiO}_2$  égal à (1:1) à fusion congruente et  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (1:2) à fusion incongruente, entre lesquels se trouve le composé  $\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6$  (2:3) à fusion congruente, qui n'apparaît qu'au-dessus de 1600°C. Or, ce diagramme a fait l'objet en 1971 d'une correction par Toropov lui-même [147] concernant le composé  $\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6$  (2:3), qui a été remplacé par la phase de type apatite  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  (7:9), comme le montre la Figure 21 (b). Paradoxalement, ce diagramme corrigé n'est que très rarement cité comme référence dans la littérature scientifique contemporaine [148;149;159;175], alors que le diagramme de 1962 est très fréquemment utilisé [66;144;145;150;151;152;153;154;155;156;157].

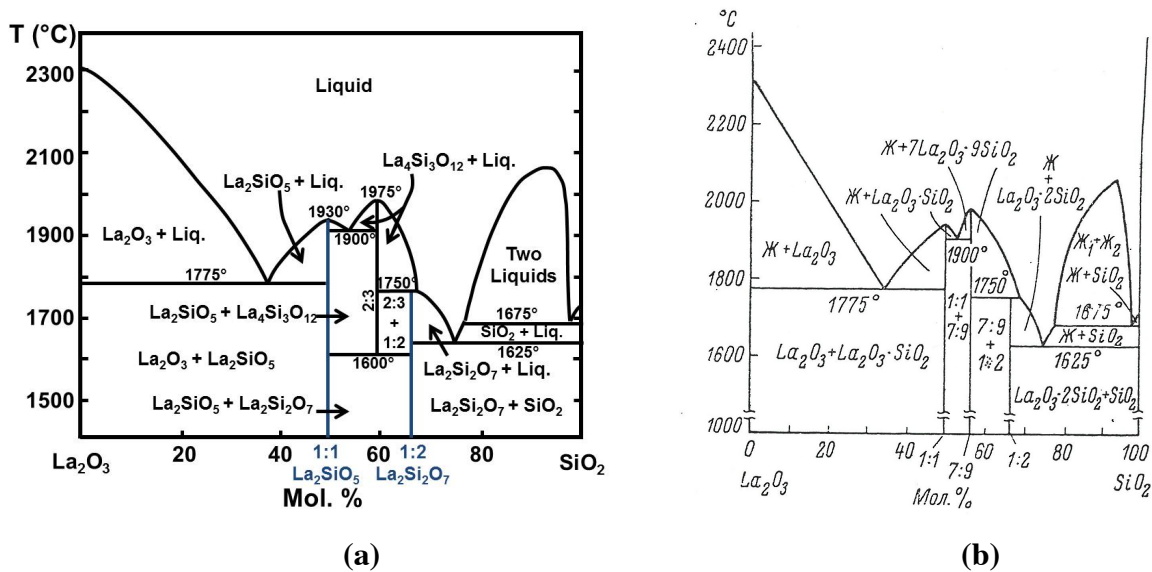


Figure 21 : Diagrammes de phases du système  $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  établis par Toropov N.A. (a) en 1962 [146] (b) en 1971 [147]

Les composés  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ,  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  et  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  font partie de la famille des silicates. Dans cette famille, le rapport des rayons ioniques  $\text{Si}^{4+}/\text{O}^{2-}$  est favorable à la formation de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  [158]. De plus, l'électronégativité de Pauling indique que la liaison Si-O est ionique à 51% et covalente à 49% et ce haut degré de covalence favorise également la coordination tétraédrique. Ainsi, les tétraèdres  $\text{SiO}_4$  sont caractéristiques des silicates, et la classification de ces derniers est faite selon le degré de connectivité entre ces

tétraèdres, grâce à l'utilisation du rapport O/Si (oxygène/silicium) [158]. En particulier, si ce rapport est égal à 3,5, comme c'est le cas dans le composé  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , on parle de « pyrosilicate », constitués de doubles tétraèdres  $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$  [158]. Si ce rapport est égal à 4, on parle d'« orthosilicate », dont la structure est constituée de tétraèdres isolés. Dans le cas du composé  $\text{La}_2\text{SiO}_5$ , dont la formule chimique peut également s'écrire  $\text{La}_2(\text{SiO})_4\text{O}$ , ce rapport et de 5 du fait de la présence d'ions oxygène non liés aux tétraèdres, mais les tétraèdres de la structure sont bien isolés les uns des autres : on parle dans ce cas d'« oxyorthosilicate » [240]. L'oxyapatite  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , dont le rapport est de 4,33, est également considérée comme un oxyorthosilicate.

Dans la suite de ce travail, des composés  $\text{La}_{9,33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$  ( $-0,2 < x < 0,27$ ) de différentes stœchiométries en oxygène ont été synthétisés. Les phases  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  et  $\text{La}_2\text{SiO}_5$ , qui peuvent apparaître comme phases secondaires lors de la synthèse de l'oxyapatite, ont également été élaborées. Quelques informations complémentaires sur ces composés seront données dans les paragraphes concernant leur synthèse.

## II.2. Techniques expérimentales

Le matériel utilisé pour synthétiser l'oxyapatite et les phases secondaires  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  et  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , est présenté au II.2.1 de cette partie.

Concernant la synthèse de l'oxyapatite, les réactifs  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  (synthétisé au laboratoire par carbonatation de  $\text{La}_2\text{O}_3$ ) et  $\text{SiO}_2$  (Prolabo) sont les mêmes que ceux utilisés précédemment dans la thèse de G. Lévêque [145], où se trouvent toutes les caractérisations les concernant. Cependant, un problème de reproductibilité ayant été rencontré concernant la synthèse de  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ , une étude plus approfondie du processus de carbonatation de l'oxyde de lanthane a dû être réalisée par analyses thermogravimétrique et thermique différentielle (partie II.2.2.1) ainsi que par diffraction des rayons X en température sous flux de  $\text{CO}_2$  (partie II.2.3.1).

Les réactifs utilisés lors de la synthèse des phases  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  et  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  ( $\text{La}_2\text{O}_3$ , Sigma Aldrich et  $\text{SiO}_2$ , Cerac), étant différents de ceux utilisés par G. Lévêque dans sa thèse [145], ces derniers ont été caractérisés à l'aide de différentes techniques présentées dans la partie II.2.4.

## II.2.1. Matériel utilisé pour la synthèse

La carbonatation de l'oxyde de lanthane a été effectuée dans un four tubulaire RS 80/500/11 (Nabertherm, Allemagne), sous un flux de  $\text{CO}_2$  continu de  $0,5 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ , avec une rampe de montée et de descente en température de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  et un palier de 2h à  $900^\circ\text{C}$ . Chaque cycle permet de carbonater entre 10 et 20 grammes de poudre, déposée dans un creuset de platine.

La déshydratation des poudres commerciales  $\text{La}_2\text{O}_3$  (Sigma Aldrich) et de  $\text{SiO}_2$  (Cerac) a été effectuée dans un four C9DL (Ceradel, France), grâce à un traitement thermique de trente minutes à  $1000^\circ\text{C}$ , avec des rampes de montée et de descente en température de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Lors de la redescende de température, vers  $200^\circ\text{C}$ , les poudres ont été sorties du four et pesées à chaud afin de connaître la masse exacte des composés déshydratés.

L'attrition des poudres a été réalisée avec un attriteur Motor Master XL Series (Union Process, USA) avec des billes de zircon de répartition bimodale (1-2 mm) et une vitesse de rotation de 450 tpm. L'éthanol a été utilisé comme solvant pour la synthèse de l'oxyapatite, alors que les mélanges de poudres pour la synthèse des phases secondaires ont été attrités en voie aqueuse (eau distillée).

Les mélanges  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3\text{-SiO}_2$  pour la synthèse de l'oxyapatite ont été séchés avec un évaporateur rotatif Laborota 4000 efficient (Heidolph Instruments, Allemagne), tandis que les mélanges  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  pour la synthèse des phases secondaires ont été séchés dans une étuve à  $100^\circ\text{C}$  pendant une nuit.

Enfin, les synthèses ont été réalisées dans un four LHT04/17 (Nabertherm, Allemagne), avec des rampes de montée et de descente en température de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  et des paliers de 4h à  $1200^\circ\text{C}$  pour la synthèse de l'oxyapatite et de 10h à  $1500^\circ\text{C}$  pour la synthèse des phases secondaires.

## **II.2.2. Analyses thermo-gravimétriques et thermiques différentielles**

### **II.2.2.1. Etude de la carbonatation de l'oxyde de lanthane**

La carbonatation de l'oxyde de lanthane a été étudiée par analyses thermogravimétrique et thermique différentielle (ATG-ATD) sous un flux de CO<sub>2</sub> de 20 ml/min, avec un analyseur thermique Labsys 1600°C (Sétaram, France), de la température ambiante à 1400°C, avec une rampe de montée et de descente en température de 10°C/min. Un blanc, effectué dans les mêmes conditions expérimentales, a permis de corriger les artéfacts dus à l'équipement. Dans le cas du blanc comme dans le cas de la mesure sur la poudre de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, deux creusets de platine (un creuset de référence et un creuset échantillon) ont été utilisés à chaque fois, chacun rempli d'environ 50 mg de poudre. Pour le blanc, les deux creusets étaient remplis de poudre d'alumine pré-calcinée à 1700°C, alors que pour la mesure sur l'oxyde de lanthane, le creuset référence contenait de la poudre d'alumine tandis que le creuset échantillon contenant la poudre de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### **II.2.2.2. Etude des réactifs**

Le comportement en température des réactifs La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (synthétisé sous flux de CO<sub>2</sub>), La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sigma Aldrich) et SiO<sub>2</sub> (Cerac) a été étudié par ATG à l'aide d'un analyseur thermique Setsys evo 1600°C (Sétaram, France), dans des creusets de platine. A chaque fois, un blanc, réalisé avec un creuset vide, a été soustrait aux données obtenues afin de s'affranchir des artéfacts expérimentaux. Dans le cas de l'oxycarbonate, un traitement thermique sous un flux de 20 ml/min d'argon, de la température ambiante à 1200°C, avec des rampes de montée et de descente en température de 10°C/min, a été appliqué, tandis que dans le cas des poudres commerciales, les analyses ont été effectuées sous air (flux de 20 ml/min) de la température ambiante à 1000°C. Un palier de 30 minutes à 30 °C est effectué avant chaque mesure afin de permettre au flux de gaz de s'équilibrer.



## II.2.3. Diffraction des rayons X

### II.2.3.1. Caractérisation *in situ* de la carbonatation

La caractérisation *in situ* de la carbonatation de l'oxyde de lanthane a été effectuée en température sous flux de CO<sub>2</sub> à l'aide d'un diffractomètre Bragg-Brentano D8 Advance (Bruker, Allemagne), équipé d'une source CuK<sub>α1</sub> et d'un détecteur rapide Lynxeye. Les acquisitions ont été effectuées dans la gamme  $2\theta$  comprise entre 15 et 35°, avec un pas de 0,014° et un temps de pose effectif de 350 s par pas. La chambre en température est un four Anton Paar HTK1200N.

### II.2.3.2. Analyse de phases

La vérification de la pureté des phases étudiées a été effectuée par diffraction des rayons X sur poudre, sous air, à température ambiante, à l'aide d'un diffractomètre Bragg-Brentano Kristalloflex D5000 (Siemens, Allemagne), équipé d'une source CuK<sub>α</sub> et d'un détecteur ponctuel à scintillation. Les acquisitions ont été effectuées dans la gamme  $2\theta$  comprise entre 11 et 35°, avec un pas de 0,04° et un temps de pose de 2,8 s par pas. Les phases cristallines ont pu être identifiées par comparaison avec les données PDF (*Powder Diffraction Files*) de l'ICDD (*International Center for Diffraction Data*).

## II.2.4. Caractérisations des poudres utilisées pour la synthèse des phases La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et La<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>

### II.2.4.1. Microscopie électronique à balayage

Les poudres commerciales de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sigma Aldrich) et de SiO<sub>2</sub> (Cerac) ont été observées avec un microscope électronique à balayage (Philips XL30 Oxford Instrument). Les poudres ont au préalable été déposées sur un film carbone adhésif et métallisées par pulvérisation d'une fine couche d'or d'une dizaine de nm (métalliseur Agar Sputter Coater B7340).

#### II.2.4.2. Analyse de la taille des grains

La granulométrie des poudres commerciales  $\text{La}_2\text{O}_3$  (Sigma Aldrich) et de  $\text{SiO}_2$  (Cerac) ainsi que du mélange de ces poudres après attrition a été étudiée en voie aqueuse avec un Granulomètre laser LA950 (Horiba, Japon). Dans le cas d'une poudre à grains de tailles inférieures au micron (telle que la silice étudiée), l'analyse a été effectuée en utilisant la théorie de Mie avec un indice de réfraction de 1,45, alors que dans le cas d'une poudre à grains de tailles supérieures au micron (telle que  $\text{La}_2\text{O}_3$ ) ou d'un mélange de poudres ( $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ ), la théorie de Fraunhofer a été privilégiée.

### II.3. Synthèse de l'oxyapatite

La méthode de synthèse de l'oxyapatite la plus utilisée depuis les années 70 jusqu'à nos jours est la voie solide [19;20;85;159;160;161;162;163;164]. Cependant, avec l'engouement suscité par ce matériau dans les applications SOFC, un nombre grandissant de méthodes de synthèse de l'oxyapatite ont vu le jour ces dernières années, telles que la voie sol-gel [42;95;165;166;167;168;169;170;171;172;173;174;175] et les méthodes qui en sont dérivées, telles que l'auto-combustion [176;177;178] et la méthode de Pechini [42;179;180]. La mécano-synthèse [42;179;181;182;183;184;185;186;187] et la voie hydrothermale [188;189;190;191] ont également fait l'objet d'études approfondies et des méthodes moins courantes telles que la lyophilisation [192;193], la co-précipitation [194;195], ou encore la pulvérisation magnétron [196;197;198;199], ont également été utilisées. Enfin, des monocristaux d'oxyapatite ont pu être obtenus par « fusion de zone » [200;201;202;203;204] ou par la technique de « germination » [77;205].

Dans la suite de cette étude, nous nous intéresserons plus particulièrement à la synthèse de l'oxyapatite  $\text{La}_{9,33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$  par voie solide, car cette technique, couramment utilisée dans l'industrie, utilise des réactifs relativement peu chers et permet de synthétiser de grandes quantités de poudre. De plus, contrairement à la voie sol gel, elle permet d'obtenir de meilleurs taux de densification après frittage par rapport à la plupart des autres méthodes.

Les réactifs les plus couramment utilisés pour la synthèse d'oxyapatite par voie solide sont les oxydes de lanthane  $\text{La}_2\text{O}_3$  et de silicium  $\text{SiO}_2$ . Cependant, l'utilisation de  $\text{La}_2\text{O}_3$  nécessite de prendre des précautions particulières à cause des propriétés hygroscopiques de ce

dernier. De part ses changements de phase en fonction de l'atmosphère de travail (solvant, taux d'humidité...) et de la température, ce réactif induit la formation de la phase secondaire  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  qui pourrait diminuer les propriétés de conduction ionique de l'oxyapatite. C'est pourquoi une nouvelle méthode de synthèse à partir du précurseur  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  a été mise en place. Cette méthode va être présentée dans la suite de cette étude.

### II.3.1. Utilisation du composé $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ hexagonal comme réactif

Les travaux précédemment réalisés au laboratoire sur la synthèse d'oxyapatite par voie solide à partir d'un mélange de silice et d'oxyde de lanthane [66] ont mis en évidence l'influence de la réactivité du réactif  $\text{La}_2\text{O}_3$  sur la pureté des poudres d'oxyapatite synthétisées. Ainsi, il a été démontré que l'oxyde de lanthane, très hygroscopique, réagissait avec le  $\text{CO}_2$  et l'eau, présents dans l'atmosphère ou dans des solvants (dans notre cas : l'éthanol utilisé pour l'attrition des poudres  $\text{SiO}_2$  et  $\text{La}_2\text{O}_3$ ), et formait ainsi à température ambiante des phases intermédiaires, telles que  $\text{La}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)$  et  $\text{La}(\text{OH})_3$ . Lors du traitement thermique, nécessaire à la synthèse de l'oxyapatite, il a été établi que ces phases n'étaient pas stables en température et se décomposaient comme indiqué sur la Figure 22.

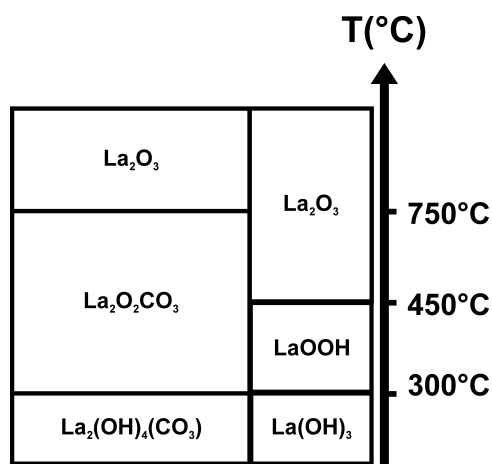
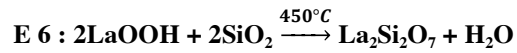


Figure 22 : Evolution en température des différentes phases formées à partir du réactif  $\text{La}_2\text{O}_3$  hydroxylé et/ou carbonaté [66;145]

Sous l'effet de la température,  $\text{La}(\text{OH})_3$  se déshydrate et se transforme en  $\text{LaOOH}$  aux environs de  $300^\circ\text{C}$ . Or, il a été établi que dans le système  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , ce composé conduit à la formation de la phase secondaire  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (selon E 6) au cours de sa déshydratation vers  $450^\circ\text{C}$ , ce qui est préjudiciable à la synthèse d'apatite pure.



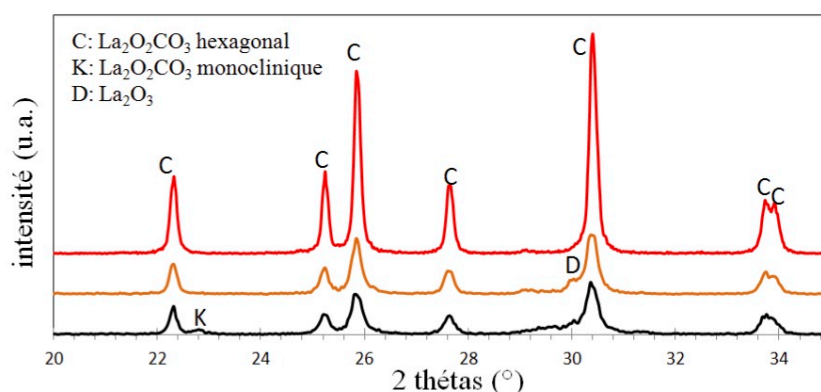
Au contraire, le composé  $\text{La}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)$  se transforme en une phase thermiquement plus stable  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ , qui ne réagit pas, à cette température, avec la silice pour former la phase indésirable. C'est pourquoi l'utilisation directe du composé  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  comme réactif s'est révélée être une bonne alternative à l'utilisation de  $\text{La}_2\text{O}_3$ , pour former des oxyapatites exemptes de phases secondaires. De plus, l'utilisation de  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  permet de simplifier l'étape de pesée des réactifs, car ce composé reste stable, à température ambiante, quels que soient l'atmosphère ou le solvant utilisé (eau ou éthanol).

L'intérêt de l'utilisation de  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  comme réactif pour la synthèse d'oxyapatite a été confirmé par les travaux de Kobayashi *et al.* [169] qui ont synthétisé la composition  $\text{La}_{9,50}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,25}$  par voie sol-gel en milieu aqueux (eau distillée) à partir de nitrate de lanthane hexahydrate  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , de silice amorphe et d'acide citrique. Après la transformation du sol en gel et la pyrolyse de ce dernier à  $400^\circ\text{C}$ , la poudre obtenue a été calcinée pendant 3h à différentes températures entre  $600^\circ\text{C}$  et  $1500^\circ\text{C}$ , par paliers tous les  $200^\circ\text{C}$ . Une analyse par diffraction des rayons X a permis d'identifier les phases en présence.

Ces analyses ont montré que la poudre après pyrolyse et celle chauffée à  $600^\circ\text{C}$  étaient constituées de la phase  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ , mal cristallisée et qu'à  $800^\circ\text{C}$ , la phase majoritaire était celle de l'oxyapatite avec une petite quantité de phase secondaire  $\text{La}_2\text{SiO}_5$ , qui disparaissait totalement lors du traitement thermique à  $1500^\circ\text{C}$ . La phase  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  n'a pas été observée, quelle que soit la température. D'autre part, une analyse ATG-ATD de la poudre initiale a révélé un large pic endothermique associé à une perte de masse entre  $600$  et  $800^\circ\text{C}$  d'environ  $11,5\%$ , ce qui correspond approximativement à la perte de masse théorique ( $11,9\%$ ) due à la décomposition de  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  en  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{CO}_2$ . Ainsi, la formation de l'oxyapatite par voie sol-gel semble correspondre avec la décomposition de la phase  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ , ce qui confirme l'intérêt de l'utilisation de ce réactif.

### II.3.1.1. Étude de la formation du composé $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$

L'oxycarbonate de lanthane  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  n'étant pas commercialisé, il doit être préparé au laboratoire préalablement à la synthèse de l'oxyapatite. Il existe trois variétés polymorphiques de ce composé : les formes quadratique (tétraogonale), monoclinique et hexagonale [206]. La variété que l'on souhaite synthétiser, qui semble bloquer la formation de la phase secondaire  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  et favoriser la formation de l'oxyapatite, est de symétrie hexagonale. Dans sa thèse [145], G. Lévêque a mis au point un protocole expérimental permettant de synthétiser cette phase pure. Ce protocole consistait à calciner de la poudre d'oxyde de lanthane à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 30 min, avec une rampe de montée et de descente en température de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , sous un flux de  $\text{CO}_2$ . Cette température de  $1000^\circ\text{C}$  avait été fixée à partir d'une étude ATG-ATD de carbonatation-décarbonatation de l'oxyde de lanthane sous flux de  $\text{CO}_2$ , couplée à une analyse par DRX de poudres calcinées à différentes températures sous flux de  $\text{CO}_2$  (Figure 23).



**Figure 23: Diffractogrammes des rayons X après calcination d'échantillons de  $\text{La}_2\text{O}_3$  sous flux de  $\text{CO}_2$  pendant 30 minutes à  $800^\circ\text{C}$  (courbe noire),  $900^\circ\text{C}$  (courbe orange) et  $1000^\circ\text{C}$  (courbe rouge) [145].**

Il est à noter, que suite à une panne grave du four utilisé pour la thèse de G. Lévêque, c'est un autre four qui a dû être utilisé dans le cadre de cette thèse. Depuis cet événement, il n'a pas été possible de réussir à nouveau à synthétiser la phase  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  hexagonale pure avec ce protocole. En effet, la poudre obtenue à la suite de ce traitement était constituée d'un mélange de  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  hexagonal, de  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  monoclinique et/ou d'oxyde de lanthane résiduel.

Le mécanisme de formation de  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  hexagonal se révélant finalement mal compris, les analyses thermiques ont été reconduites et associées à des expériences *in situ* de diffraction des rayons X en température sous flux de  $\text{CO}_2$  afin de mieux comprendre les mécanismes de formation et de décomposition de cette phase.

Les résultats de ces nouvelles analyses thermiques (ATG-ATD) sont présentés à la Figure 24.

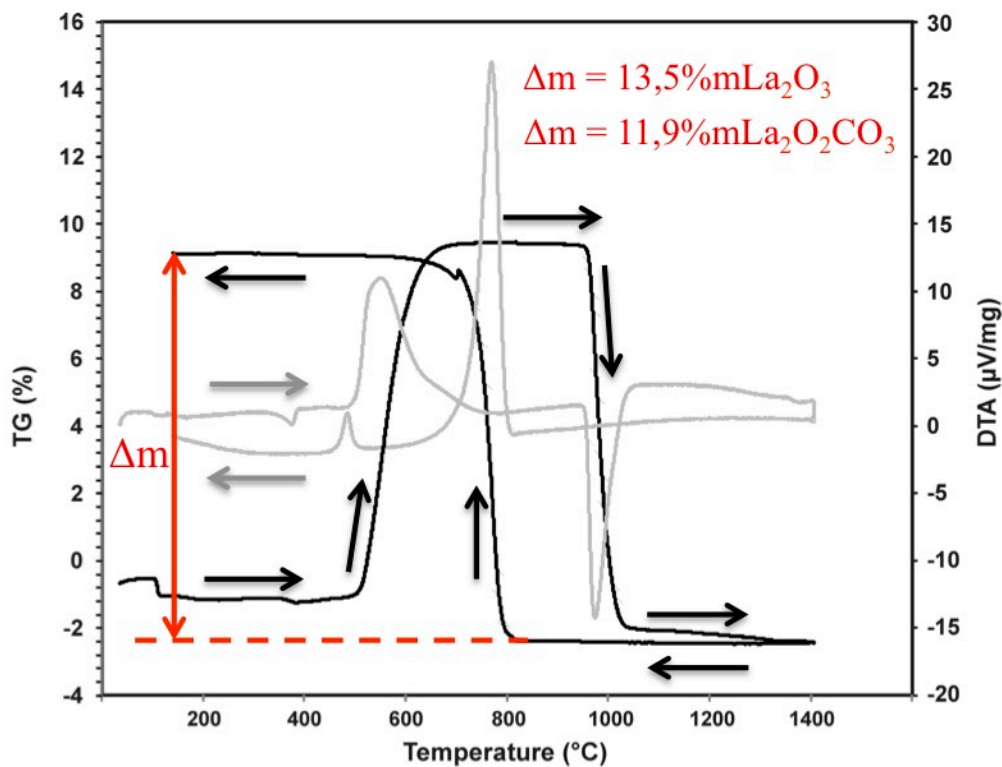


Figure 24 : Nouvelles analyses thermique différentielle et thermogravimétrique du composé  $\text{La}_2\text{O}_3$  sous flux de  $\text{CO}_2$

Les courbes ainsi enregistrées semblent, de manière générale, en accord avec les précédentes (Figure 25).

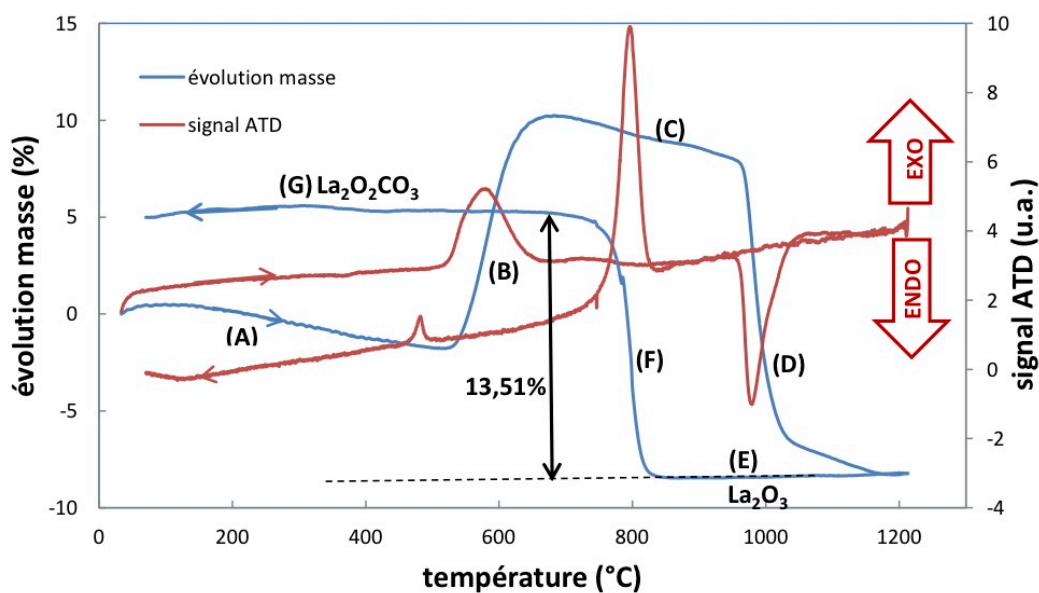
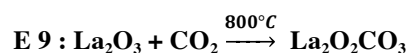
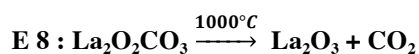
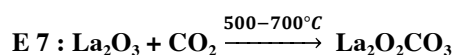


Figure 25 : Courbes ATD-ATG de  $\text{La}_2\text{O}_3$  sous flux de  $\text{CO}_2$  [145]

En effet, sur les deux analyses ATG-ATD (Figure 24 et Figure 25), on observe, lors de la montée en température, une prise en masse (d'environ 12% par rapport à la masse de  $\text{La}_2\text{O}_3$ , Figures 24 et 25) liée à la carbonatation de  $\text{La}_2\text{O}_3$  entre  $500^\circ\text{C}$  à  $700^\circ\text{C}$  (Equations E 7). Puis, une perte de masse de la poudre (d'environ 13,5% et 16% par rapport à la masse de  $\text{La}_2\text{O}_3$ , respectivement pour les Figures 24 et 35, est observée. Elle correspond à la décarbonatation de  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  au-delà de  $1000^\circ\text{C}$  (Eq. E 8). Lors de la redescente en température, une étape de recarbonatation est observée à  $800^\circ\text{C}$  avec un gain de masse d'environ 13,5% (par rapport à la masse de  $\text{La}_2\text{O}_3$ , soit 11,9% par rapport à la masse de  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ), en accord avec la prise de masse théorique associée à l'équation E 9 (similaire à E 7 mais re-notée afin d'éviter les confusions entre la montée et la redescente en température du réactif).



Les quelques différences observées sur ces courbes sont probablement dues à un état d'hydratation différent entre les deux poudres de  $\text{La}_2\text{O}_3$  utilisées dans ces deux études. La poudre étudiée par G. Lévêque devait vraisemblablement contenir une quantité non

négligeable de phases hydratée et hydroxy-carbonatée expliquant ainsi les différences observées sur les courbes ATG lors de la montée en température.

Afin de mieux comprendre les différentes étapes de la formation des phases carbonatées lors du traitement thermique de l'oxyde de lanthane sous flux de  $\text{CO}_2$  et dans le but de réussir à synthétiser la phase  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  hexagonale pure, une campagne *in situ* de diffraction des rayons X en température sous flux de  $\text{CO}_2$  a été menée au laboratoire. Le choix du cycle thermique suivi dans chacune des deux expériences réalisées, présentées aux Figure 26 et Figure 27, visait entre autres à mieux comprendre les réactions se produisant lors de la carbonatation ainsi que lors de la décarbonatation du réactif  $\text{La}_2\text{O}_3$  sous un flux de  $\text{CO}_2$ . En effet, les travaux précédemment effectués [145] avaient conclu qu'il était nécessaire de préalablement décarbonater totalement le réactif à  $1000^\circ\text{C}$  sous  $\text{CO}_2$  afin de former, lors de la redescente en température, la phase  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  hexagonale pure (Equation E 9). Ainsi, dans le cycle thermique utilisé lors de l'expérience n°1 *in situ* de diffraction des rayons X, présentée à la Figure 26, la température maximale atteinte ne dépasse pas  $900^\circ\text{C}$  afin d'étudier les réactions se produisant avant la décarbonatation du réactif (Equation E 7). A *contrario*, dans le cycle thermique utilisé pour l'expérience n°2, présentée à la Figure 27, la température maximale atteint  $1100^\circ\text{C}$ , de manière à étudier les réactions se produisant lors de la décarbonatation-recarbonatation du réactif (Equations E 8 et E 9).

#### Expérience n°1 :

Le cycle thermique utilisé pour ces mesures et les diffractogrammes de rayons X obtenus sont présentés respectivement en Figure 26 (b) et (a).



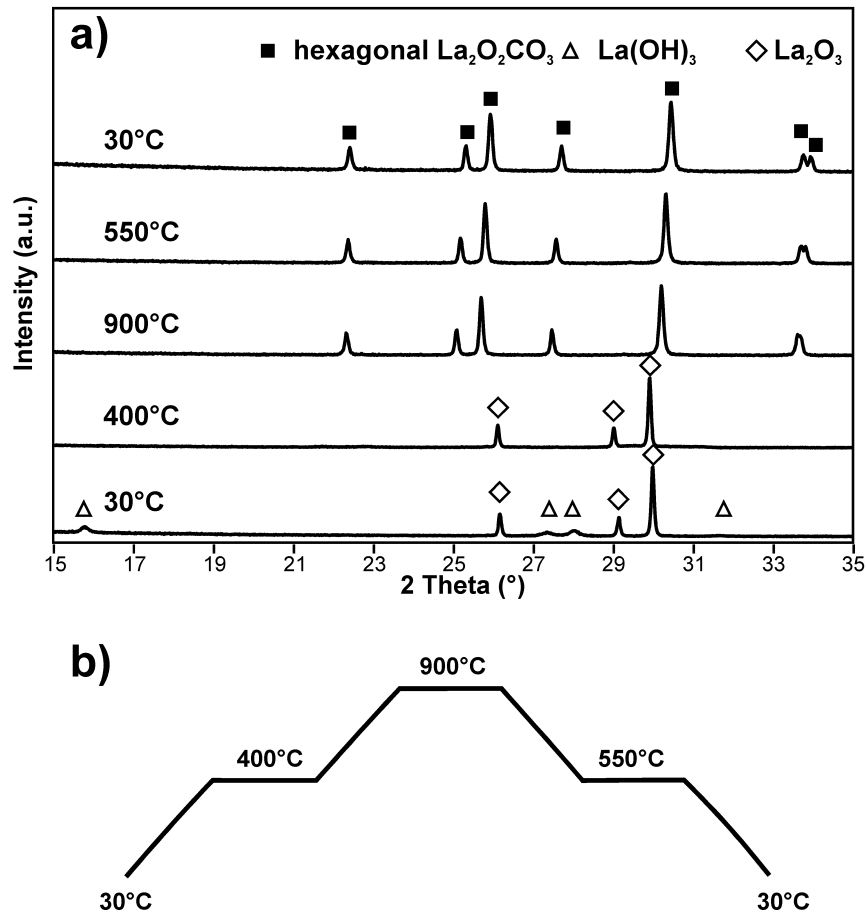
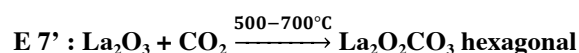


Figure 26 : a) Diffractogrammes *in situ* obtenus lors de la montée en température de  $\text{La}_2\text{O}_3$  sous flux de  $\text{CO}_2$  avec une température maximale atteinte de 900°C (b) Profil du cycle thermique utilisé au cours de l'expérience n°1

Comme le montre la première acquisition DRX, à température ambiante avant tout chauffage, la phase majoritaire est  $\text{La}_2\text{O}_3$ . La présence d'une faible quantité de la phase  $\text{La}(\text{OH})_3$  est également détectée. La deuxième acquisition montre qu'après chauffage à 400°C et palier de 30 minutes, une seule phase,  $\text{La}_2\text{O}_3$ , est présente. La troisième acquisition, réalisée après chauffage et palier de 30 min à 900°C, met en évidence la présence de la phase  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  hexagonale (PDF No 037-0804) pure et bien cristallisée, comme l'indique la finesse des pics DRX. Les quatrième et cinquième acquisitions, réalisées en redescende en température, respectivement à 550°C et à température ambiante, montrent également la présence de la phase  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  hexagonale, toujours pure et bien cristallisée.

### Interprétations :

Le fait que la phase  $\text{La}(\text{OH})_3$  existe à température ambiante en plus de la phase majoritaire constituée de  $\text{La}_2\text{O}_3$  est expliqué par le caractère très hygroscopique de l'oxyde de lanthane, autrement dit de sa grande réactivité vis à vis des molécules d'eau présentes dans l'atmosphère. La deuxième acquisition à  $400^\circ\text{C}$  montre que la phase  $\text{La}(\text{OH})_3$  a alors totalement disparu. Cela confirme que la faible perte de masse, observée vers  $370^\circ\text{C}$  en ATG, associée à un pic endothermique en ATD (Figure 24), correspondent bien à un départ de molécules d'eau. La troisième acquisition à  $900^\circ\text{C}$  met en évidence la présence de la phase pure  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  hexagonale. La réaction E 7 entre  $500^\circ\text{C}$  et  $700^\circ\text{C}$ , en montée en température, a donc bien lieu, et il est possible à présent de préciser la variété de  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  obtenue :



La cinquième et la sixième acquisitions, effectuées lors du refroidissement respectivement à  $550^\circ\text{C}$  et à température ambiante, montrent que la phase  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  hexagonale est complètement stable tout au long de la redescente en température.

A ce stade, on peut donc réfuter l'hypothèse selon laquelle l'étape de décarbonatation à  $1000^\circ\text{C}$  serait indispensable à l'obtention de la phase  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  hexagonale pure.

Voyons à présent l'influence de cette étape sur la nature et la pureté des produits finaux.

### Expérience n°2

Le cycle thermique suivi dans l'expérience *in situ* n°2 et les diffractogrammes des rayons X obtenus sont présentés respectivement à la Figure 27 (b) et (a).

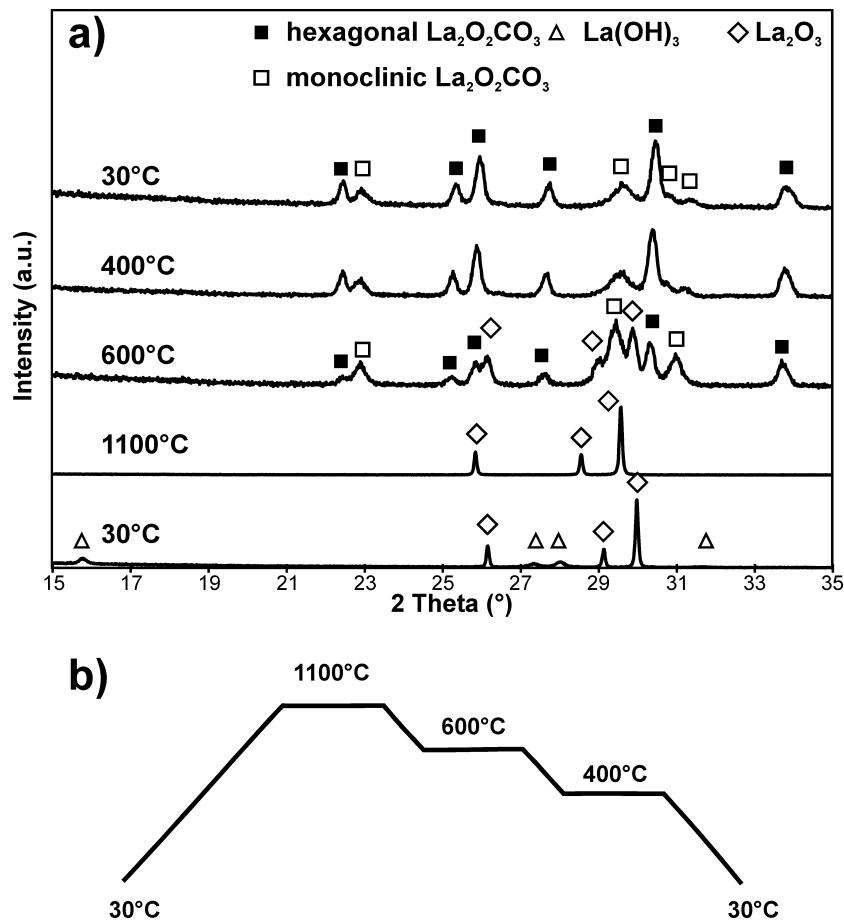


Figure 27 : (a) Diffractogrammes obtenus lors de l'expérience *in situ* de DRX en température n°2 :  $\text{La}_2\text{O}_3$  sous flux de  $\text{CO}_2$  avec une température maximale atteinte supérieure à 1000°C (b) Profil du cycle thermique utilisé au cours de l'expérience n°2

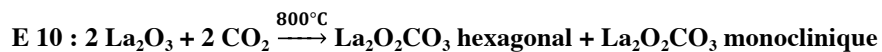
Comme dans l'expérience n°1, une première acquisition est réalisée à température ambiante sous flux de  $\text{CO}_2$ , et montre la présence d'un mélange de phases  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{La}(\text{OH})_3$ . La deuxième acquisition, réalisée après une chauffe à 1100°C et un palier de 30 minutes, montre la présence de la phase  $\text{La}_2\text{O}_3$  pure. La troisième acquisition, réalisée lors de la redescente en température à 600°C, met en évidence la présence d'un mélange de trois phases  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  hexagonale,  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  monoclinique et  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Le rapport d'intensité des pics DRX principaux des deux phases de  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  révèle que la phase monoclinique est majoritaire. La quatrième acquisition, effectuée après refroidissement à 400°C, montre que les phases  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  hexagonale et  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  monoclinique sont toujours présentes, mais le rapport d'intensité des pics DRX principaux indique que c'est la phase hexagonale qui est majoritaire désormais. Enfin, la cinquième acquisition, effectuée à température ambiante à la fin de l'expérience, met en évidence la présence d'un mélange de phases  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$

monoclinique et hexagonale, approximativement dans les mêmes proportions que celles de l'acquisition précédente à 400°C.

### Interprétations :

La deuxième acquisition, à 1100°C, qui met en évidence la présence d'une unique phase La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, est en accord avec les résultats d'ATD-ATG (Figures 24 et 25) d'après lesquels, à ce stade, l'oxyde de lanthane doit être totalement décarbonaté (Réaction E 8).

La troisième acquisition à 600°C met en évidence un phénomène inattendu. En effet, le diffractogramme révèle la présence d'un mélange de trois phases: La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> monoclinique, La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> hexagonale et La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ainsi, la re-carbonatation identifiée par ATD-ATG à 800°C en redescende en température (Réaction E 9), ne mène pas à la formation de la phase La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> hexagonale pure, comme supposé dans les travaux précédents [145]. Au lieu de cela, il semblerait qu'il y ait la réaction suivante :



A cela s'ajoute le fait qu'à 600°C, en redescende en température, cette réaction n'est que partielle car il reste du La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans l'échantillon. Par ailleurs, les pics DRX observés sont beaucoup plus larges que ceux observés dans l'expérience n°1, ce qui traduit une taille de cristaux plus petite et/ou une mauvaise cristallisation du composé.

L'acquisition à 400°C montre que la réaction E 10 est alors complète car il ne reste plus de réactif La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. L'échantillon est à ce stade constitué d'un mélange de La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> hexagonal et de La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> monoclinique, dont la largeur des pics DRX reste importante, indiquant que ces phases sont toujours mal cristallisées. Par ailleurs, le rapport d'intensités des pics principaux de ces deux phases s'est inversé, en comparaison avec l'acquisition précédente à 600°C, ce qui traduit une modification des proportions de ces deux phases. En effet, à 600°C, la phase majoritaire était La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> monoclinique alors qu'à 400°C c'est la phase La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> hexagonale qui est présente en plus grande quantité. Ceci peut s'expliquer de deux manières : soit le La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> résiduel observé à 600°C s'est transformé préférentiellement en La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> hexagonal entre 600°C et 400°C, soit le La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> résiduel s'est transformé indifféremment en La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> hexagonal et en La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> monoclinique, et c'est la phase

La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> monoclinique qui s'est par la suite transformée en La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> hexagonal. A la vue des résultats d'ATD-ATG (Figure 24), il apparaît que c'est la deuxième solution qui est la plus probable. En effet, le pic exothermique observé en ATD à 470°C n'étant pas associé à un quelconque gain de masse, on en déduit que la réaction qui a lieu à cette température correspond à la transition de phases d'une partie du La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> monoclinique en La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> hexagonal, selon la réaction E 11:



La dernière acquisition à température ambiante s'est révélée être identique à la précédente. Les deux phases sont donc restées stables entre 400°C et la température ambiante.

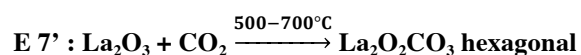
Finalement, l'expérience n°2 a montré que la calcination de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sous CO<sub>2</sub> à une température supérieure à 1000°C induit la formation d'un mélange de phases La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> monoclinique et La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> hexagonale mal cristallisées, ce qui est contraire aux hypothèses de départ. Un mauvais étalonnage du four utilisé par G. Lévêque pourrait être à l'origine de cette erreur.

## Conclusions

Ces expériences ont permis de montrer que la calcination de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sous CO<sub>2</sub> pouvait mener à la formation de deux produits de réaction différents en fonction de la température maximale de calcination:

### *1) Cas où la température est inférieure à 1000°C :*

➤ En montée en température, après un départ des éventuelles molécules d'eau faiblement liées (vers 100°C) et plus fortement liées (vers 370°C), l'oxyde de lanthane réagit avec le CO<sub>2</sub> de l'atmosphère pour former la phase La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> hexagonale entre 500°C et 700°C suivant la réaction :

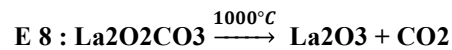


Cette phase, pure et bien cristallisée, reste ensuite complètement stable jusqu'à la fin de la calcination.

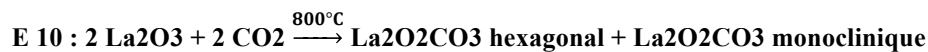
## 2) Cas où la température est supérieure à 1000°C :

➤ Comme dans le cas n°1, lors de la montée en température, la réaction E 7' se produit entre 500°C et 700°C.

➤ Puis, lorsque la température atteint 1000°C, la phase  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  hexagonale formée se décompose selon la réaction E 8 :



➤ Lors de la redescente en température,  $\text{La}_2\text{O}_3$  va se recarbonater à partir de 800°C pour former un mélange de phases  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  monoclinique -  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  hexagonal, selon la réaction E10:



Cette réaction a une cinétique lente et les composés formés sont moins bien cristallisés que dans le cas n°1.

➤ Enfin, à 470°C a lieu une transition de phase décrite par la réaction E 11:



Ces deux phases semblent être en compétition mais la réaction est décalée vers la droite. La formation de la phase  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  hexagonale est donc favorisée bien que les deux phases restent en présence jusqu'au retour à température ambiante. Ces deux phases restent bien moins cristallisées que la phase  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  hexagonale obtenue dans le cas n°1.

### II.3.1.2. Conclusions générales sur l'étude de la formation du composé $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$

Suite à un changement de four et à la rencontre de problèmes de reproductibilité d'un protocole expérimental établi lors de travaux précédents, des expériences complémentaires ont permis de mieux comprendre le mécanisme de formation de la phase  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  hexagonale. Il a été établi que, contrairement à ce qui était supposé, la formation de cette

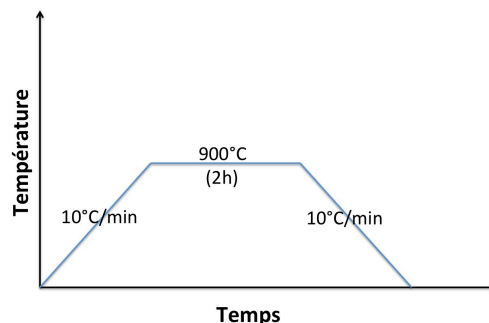
phase pure était possible par calcination de  $\text{La}_2\text{O}_3$  sous flux de  $\text{CO}_2$  à une température maximale inférieure à  $1000^\circ\text{C}$ .

Les problèmes rencontrés pourraient en fait être dus à un mauvais étalonnage de l'ancien four utilisé pour faire les premiers tests de carbonatation [145]. En effet, ce four devait afficher une température supérieure à la température réelle à l'intérieur du four. C'est pourquoi le test de carbonatation censé être réalisé à  $1000^\circ\text{C}$ , qui donnait les meilleurs résultats et qui a donc déterminé le protocole expérimental, a dû être réalisé en réalité à une température inférieure (cf Figure 23), et cela a donc conduit à une mauvaise compréhension du mécanisme de carbonatation de  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

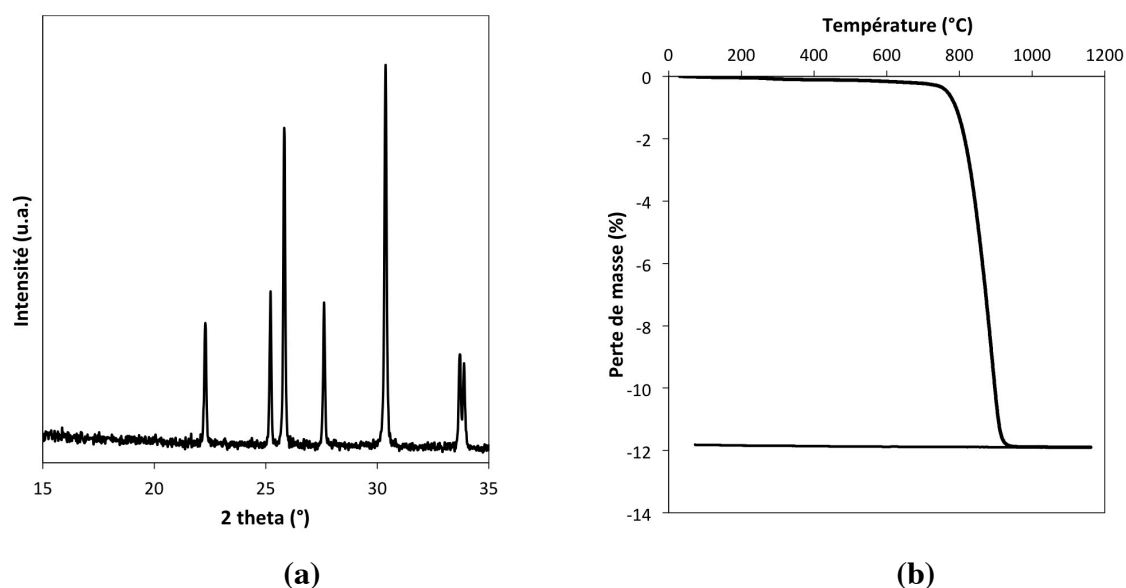
Le protocole de synthèse du réactif  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  hexagonale a donc été modifié en conséquence, avec un abaissement de la température de palier de  $1000^\circ\text{C}$  à  $900^\circ\text{C}$ .

D'autre part, afin de synthétiser de plus grandes quantités de poudre, le temps de palier a été allongé de 30 minutes à 2h, afin de permettre une meilleure diffusion du front de la réaction de carbonatation depuis la surface vers le cœur du matériau et d'avoir ainsi une carbonatation homogène de la poudre, aussi bien à la surface (au contact avec l'atmosphère riche en  $\text{CO}_2$ ) qu'au fond du creuset (qui n'est pas en contact direct avec le  $\text{CO}_2$ ).

Finalement, le nouveau protocole de synthèse du réactif  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  hexagonal consiste en une rampe de montée en température de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  jusqu'à  $900^\circ\text{C}$ , suivie d'un palier de 2h et d'une redescente en température de  $10^\circ\text{C}$ , comme le montre la Figure 28. La poudre est déposée sur un creuset de platine, placée au centre du four tubulaire et balayée par un flux de  $\text{CO}_2$  continu de  $0,5 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ .



**Figure 28 : Représentation schématique du cycle de température permettant d'obtenir la phase  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  hexagonale pure et bien cristallisée**



**Figure 29 : Caractérisation du réactif  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  hexagonal par (a) diffraction des rayons X (b) analyse thermogravimétrique**

Ce protocole permet d'obtenir de relativement grandes quantités de  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  hexagonal pur (10 à 20 grammes par cycle thermique), comme le confirme le diagramme de diffraction des rayons X de la Figure 29 (a), qui a été réalisé sur un échantillon de poudre après carbonatation. De plus, l'analyse thermogravimétrie de la Figure 29 (b) montre que ce réactif perd environ 11,9% de sa masse initiale entre 700 et 900°C, ce qui correspond bien à la proportion théorique de  $\text{CO}_2$  présent dans  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ , selon la réaction E 12:



Contrairement au composé  $\text{La}_2\text{O}_3$ , très hygroscopique, qui s'hydrate au contact de l'humidité de l'air, le réactif  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  hexagonal est stable à l'air libre, comme cela a été montré par G. Lévêque avec des tests de vieillissement [145].

L'obtention du réactif  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  hexagonal pur et bien cristallisé permet de passer à l'étape suivante qui est la synthèse d'oxyapatite de différentes stœchiométries en oxygène, de formule chimique  $\text{La}_{9,33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$  ( $-0,2 < x < 0,27$ ).



## II.3.2. Protocole de synthèse de l'oxyapatite

### II.3.2.1. Rappels sur les protocoles de synthèse de l'oxyapatite mis au point au laboratoire

Les travaux de recherche menés précédemment au laboratoire ont permis de mettre au point un protocole optimisé permettant de synthétiser de l'oxyapatite à partir des réactifs  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{SiO}_2$  [162]. Ce protocole est présenté à la Figure 30. Il consiste à calciner le réactif  $\text{La}_2\text{O}_3$  à  $800^\circ\text{C}$  pendant 30 minutes afin de le déshydrater totalement, et ce pour éviter la formation des phases secondaires favorisées par la présence de  $\text{LaOOH}$  pendant la synthèse. L'attrition de cette poudre, mélangée avec la poudre de  $\text{SiO}_2$ , s'effectue ensuite avec des billes de zirconium dans l'éthanol pour éviter la réhydratation de  $\text{La}_2\text{O}_3$ , à une vitesse de 450 tpm pendant 3h. Puis, le mélange est récupéré et séché en évaporateur rotatif sous vide à  $45^\circ\text{C}$  avant d'être introduit dans un four préchauffé à  $450^\circ\text{C}$ , toujours dans l'optique d'éviter la formation de la phase  $\text{LaOOH}$  qui favorise l'apparition de la phase secondaire  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  en présence de silice (réaction E 6). Une calcination de seulement 4h à  $1300^\circ\text{C}$  permet alors de synthétiser la phase oxyapatite pure.

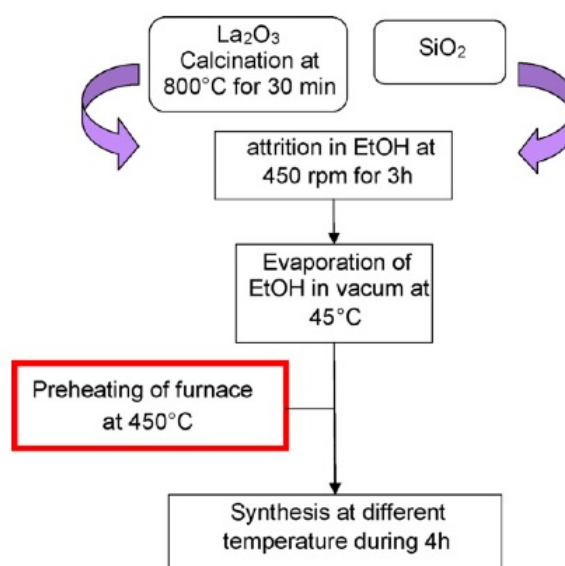


Figure 30: Protocole de synthèse d'oxyapatite pure à partir des réactifs  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{SiO}_2$  [162]

Ce protocole a été repris et simplifié avec le remplacement du réactif  $\text{La}_2\text{O}_3$  par  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  [145], comme le montre la Figure 31. En effet, le réactif  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  étant très stable vis à vis des molécules d' $\text{H}_2\text{O}$  présentes dans l'atmosphère, il ne nécessite pas de calcination préalable pour le déshydrater ni de préchauffage du four avant la synthèse. Ces étapes sont donc supprimées et le temps d'attrition est réduit d'une demi-heure pour éviter les risques de pollution de la poudre par la zircone des billes de broyage. La température de synthèse est fixée à  $1200^\circ\text{C}$  pendant 4h afin d'obtenir de la poudre d'oxyapatite suffisamment pure sans toutefois avoir un grossissement des grains trop important, qui pourrait poser problème lors de la mise en forme et du frittage [145].

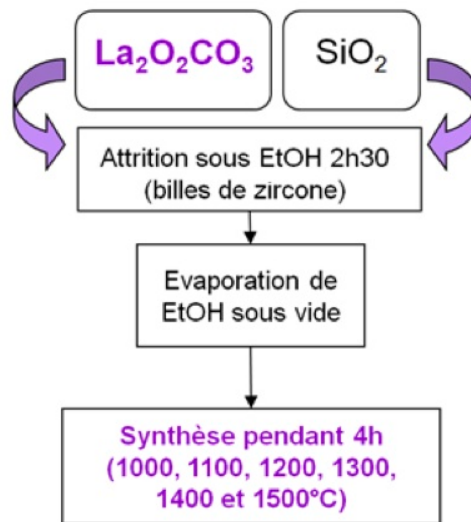
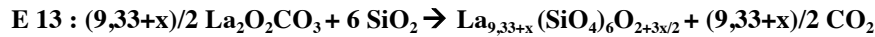


Figure 31 : Protocole de synthèse d'oxyapatite pure à partir des réactifs  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  et  $\text{SiO}_2$  [145]

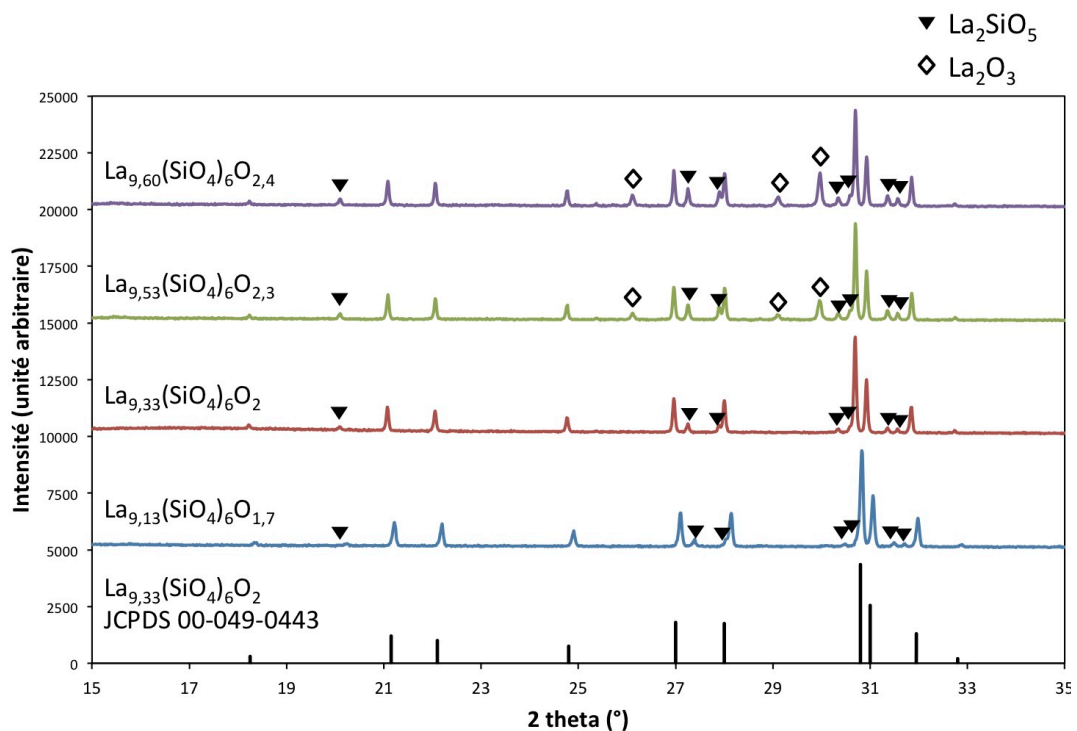
### II.3.2.2. Synthèse de l'oxyapatite

Dans cette étude, le protocole de synthèse de l'oxyapatite utilisé est celui établi précédemment à partir du réactif  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  et de silice commerciale amorphe Prolabo [145]. L'étape d'attrition a simplement été limitée à 2h au lieu de 2h30, afin de limiter au maximum des risques de pollution par les billes de zircone, sans toutefois altérer la qualité du broyage (taille moyenne des grains après attrition de l'ordre du micron, vérifiée par analyse granulométrique).

Ainsi, des poudres de composition nominale  $\text{La}_{9,33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$  ( $x = -0,2 ; 0 ; 0,2$  et  $0,27$ ) ont été synthétisées à partir des deux réactifs  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  et  $\text{SiO}_2$ , introduits en proportions stœchiométriques, selon la réaction E 13 :



Tout d'abord, les quantités de réactifs nécessaires pour chaque synthèse sont calculées puis les réactifs sont pesés et mélangés/broyés dans l'éthanol pendant 2h à 450 tpm. Le solvant est évaporé sous vide à  $45^\circ\text{C}$  ( $P = 100 \text{ mbar}$ ), puis le mélange est calciné à  $1200^\circ\text{C}$  pendant 4h, avec une rampe de montée et de descente en température de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Suite à la synthèse, une analyse par diffraction des rayons X permet l'identification des phases formées (Figure 32).



**Figure 32 : Diagramme de diffraction des rayons X des poudres  $\text{La}_{9,13}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1,7}$ ,  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ,  $\text{La}_{9,53}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,3}$  and  $\text{La}_{9,60}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,405}$  après synthèse à  $1200^\circ\text{C}$  (4h)**

Le diagramme de diffraction des rayons X de la Figure 32 montre qu'après calcination des échantillons pendant 4h à  $1200^\circ\text{C}$ , la phase qui s'est formée majoritairement est l'oxyapatite, quelle que soit la composition choisie. La phase  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  n'est pas détectée, ce qui confirme l'intérêt du remplacement du réactif  $\text{La}_2\text{O}_3$  par  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ , qui empêche la formation de cette phase secondaire (réaction E 6). Cependant, la phase secondaire  $\text{La}_2\text{SiO}_5$

est observée en petite quantité dans tous les échantillons. De plus, le composé  $\text{La}_2\text{O}_3$  est présent dans les deux échantillons sur-stœchiométriques en oxygène. Comme l'ont montré des travaux précédents [145], 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  $1400^\circ\text{C}$ ). Cependant, comme dans la thèse précédente de G. Lévêque [145], le choix a été fait d'utiliser une température de synthèse inférieure, permettant de synthétiser majoritairement de l'oxyapatite sans toutefois provoquer un grossissement des grains trop important, afin de permettre par la suite une meilleure densification des échantillons. La phase  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  devrait en effet disparaître totalement lors de l'étape de frittage ( $1550^\circ\text{C}$ ).

Afin de réaliser des essais d'élaboration d'oxyapatite à microstructure orientée par diffusion réactive entre les phases  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  et  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  (Chapitre III), ces phases secondaires ont également été synthétisées, comme expliqué dans la partie II.4.

## II.4. Synthèse des phases $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et $\text{La}_2\text{SiO}_5$

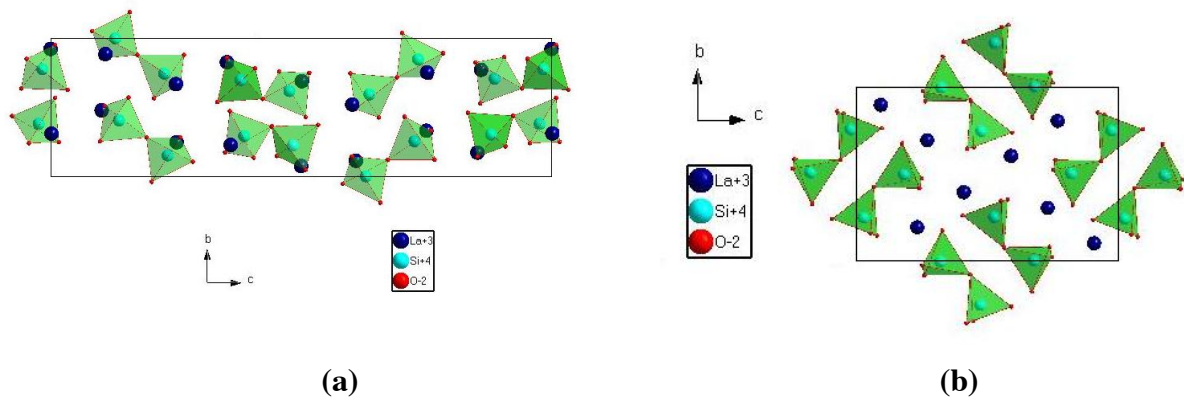
### II.4.1. Quelques généralités sur les phases $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et $\text{La}_2\text{SiO}_5$

Comme vu précédemment, les composés  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  et  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  appartiennent respectivement aux familles des pyrosilicates et des oxyorthosilicates. Dans la suite de ce travail, nous allons parler plus simplement de disilicate pour désigner le composé  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . De plus amples détails concernant ces deux composés sont donnés dans les parties II.4.1.1 et II.4.1.2 suivantes.

#### II.4.1.1. Composé $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

Le disilicate  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  fait partie du groupe des pyrosilicates  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (où RE est un cation de terre rare), dont les 7 formes polymorphiques existant à pression atmosphérique ont été classées de la forme A à la forme G par Felsche *et al.* [159,207,208] en fonction du rayon ionique du cation RE et de la température de synthèse. Les disilicates possédant un cation  $\text{RE}^{3+}$  de grande taille (RE = La-Eu) sont dimorphiques avec l'existence d'une « forme A » de symétrie quadratique (ou tétragonale) en dessous de  $1275^\circ\text{C}$  et d'une « forme G » de symétrie

monoclinique, à plus haute température, jusqu'à la fusion incongruente qui a lieu à environ 1760°C [209]. Les structures de ces deux formes polymorphiques sont présentées à la Figure 33.



**Figure 33 : Représentation, à l'aide du logiciel Diamond [49], des structure des deux formes polymorphiques du disilicate  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (a) Forme A basse température, de symétrie quadratique [210] (b) Forme G haute température, de symétrie monoclinique [211]**

Dans ces deux polymorphes, les groupements  $\text{SiO}_4$  sont assemblés deux à deux, formant des groupements « diorthosilicates »  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ .

La structure de la forme A, de groupe d'espace  $P4_1$  peut être décrite comme une alternance de couches de deux types de groupements  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$  empilées dans la direction  $[001]$  et alignées quasiment parallèlement à l'axe  $c$ .

Dans le cas de la forme G haute température, qui appartient au groupe d'espace  $P2_1/c$  [211], il existe deux sites cristallographiques pour le lanthane autour desquels se regroupent les doubles tétraèdres  $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ . Les atomes de lanthane se trouvent ainsi au centre de cubes déformés dont les sommets sont les atomes d'oxygène [207].

Il est à noter que les structures de ce composé n'ont rien à voir avec la structure dite « pyrochlore », contrairement à ce que pourrait laisser penser la formule chimique de ces composés. En effet, certains composés de type  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  (où A et B sont des cations métalliques, A pouvant également appartenir à la famille des lanthanides) sont connus pour être isostructuraux avec les minéraux naturels  $(\text{NaCa})(\text{NbTa})\text{O}_6\text{F}/(\text{OH})$  dits « pyrochlores » [212]. Cette structure cubique, de groupe d'espace  $\text{Fd}3\text{m}$ , peut être décrite comme une superstructure de la structure fluorine (avec un paramètre de maille doublé) déficitaire en oxygène [213;214;215;216].

La plupart des études sur le composé  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  dans la littérature concernent la phase monoclinique, qui est d'ailleurs la variété cristalline qui se forme lors de l'élaboration de l'oxyapatite. La synthèse du composé  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  monoclinique est le plus souvent réalisée par voie solide [78;82-84;207;208;211;217;218]. Cependant la voie sol-gel a été développée [219;220;221;222;223], et la mécano-synthèse a également été utilisée [224].

Une étude s'est intéressée à la conductivité anionique et protonique du composé  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  monoclinique, pur et dopé avec 1% de strontium [218]. La conductivité anionique, mesurée en atmosphère sèche ( $p_{\text{O}_2} = 1\text{kPa}$ ), est très faible, de l'ordre de  $1,3 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$  et  $1,6 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $800^\circ\text{C}$ , respectivement pour  $\text{La}_{1,99}\text{Sr}_{0,01}\text{Si}_2\text{O}_{7-\delta}$  et  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Sous air humide ( $p_{\text{O}_2} = 1\text{kPa}$  et  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 4,2 \text{ kPa}$ ), la conductivité du matériau non dopé n'évolue pas, tandis que celle du matériau dopé avec 1 % de strontium,  $\text{La}_{1,99}\text{Sr}_{0,01}\text{Si}_2\text{O}_{7-\delta}$ , augmente d'un demi ordre de grandeur à  $800^\circ\text{C}$  ( $6,3 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ ). Les auteurs en concluent que ce matériau a des propriétés de conduction protonique. Cependant, ces propriétés sont insuffisantes pour une utilisation en tant qu'électrolyte de pile à combustible et les travaux n'ont donc pas été poursuivis.

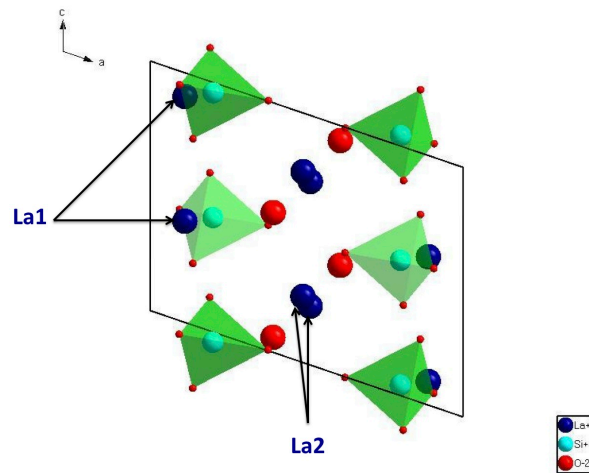
Le dopage de  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  monoclinique par  $\text{Y}^{3+}$  ou par des lanthanides ( $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ) permet de procurer à ce matériau des propriétés de luminescence pour des applications dans les écrans plasma, les lasers ou les luminophores de haute énergie [221-223;225;226]. En vue de ces applications, une étude par EPR (*Electron Paramagnetic Resonance*) a été effectuée sur un monocristal de  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  monoclinique dopé par  $\text{Gd}^{3+}$ , élaboré par la méthode de Czochralski [227].

#### II.4.1.2. Composé $\text{La}_2\text{SiO}_5$

Les oxyorthosilicates de terres rares  $\text{RE}_2\text{SiO}_5$  (RE = terre rare ou Y) dopés au cérium, tels que  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  [228;229]  $\text{Ce}:\text{Gd}_2\text{SiO}_5$  [229;230;231] et  $\text{Ce}:\text{Lu}_2\text{SiO}_5$  [229;232;233;234] sont des matériaux très étudiés pour leurs propriétés de scintillation, en vue d'application principalement dans les domaines médical et scientifique, plus précisément dans des détecteurs de rayons X et de rayons gamma. La synthèse de ces matériaux, dans la majorité de ces études, se fait par la méthode de Czochralski [235].

Les composés  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  et  $\text{Ce}_2\text{SiO}_5$  quant à eux, ne peuvent pas être élaborés par la méthode de Czochralski car ils se décomposent lors de la fusion, nécessaire à la croissance de monocristaux [236]. Ils ont cependant pu être synthétisés par mécano-synthèse [237] et par voie solide [78;82-84;159;238;239].

Appartenant au groupe d'espace  $P2_1/c$ , la structure de  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  est de symétrie monoclinique. Elle est représentée à la Figure 34.



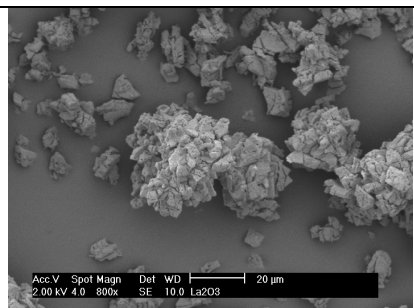
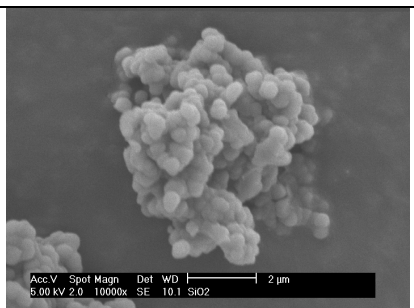
**Figure 34 :** Représentation, à l'aide du logiciel Diamond [49], de la structure de l'oxyorthosilicate  $\text{La}(\text{SiO}_4)\text{O}$ , à partir des données structurales établies par Fukuda *et al.* [240]. Représentation d'une maille cristalline perpendiculairement à l'axe  $b$  ; les petites sphères rouges représentent des ions oxygène des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  (tétraèdres verts) et les grosses sphères rouges représentent les ions oxygène non liés aux tétraèdres ; les deux sites cristallographiques du lanthane sont notés La1 et La2.

Dans les années 70, Felsche [238;159] avait décrit cette structure comme se composant de cations  $\text{La}^{3+}$  (sphères bleu foncé sur la Figure 34) répartis dans deux sites cristallographiques (notés La1 et La2 sur la Figure 34), de tétraèdres de silicium  $[\text{SiO}_4]$  isolés (tétraèdres verts sur la Figure 34), et d'atomes d'oxygènes non liés aux tétraèdres (grosses sphères rouges sur la Figure 34). Il y a donc également deux sites cristallographiques pour l'oxygène (petites et grosses sphères rouges sur la Figure 34). Ceci a été confirmé récemment par Fukuda *et al.* [240], par affinement de Rietveld à partir de diffractogrammes de rayons X sur poudre.

## II.4.2. Protocole de synthèse des phases $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et $\text{La}_2\text{SiO}_5$

Les travaux précédents sur la synthèse de l'oxyapatite [66] ont permis de montrer que le réactif  $\text{La}_2\text{O}_3$  était très sensible à l'humidité de l'air et qu'il formait des phases intermédiaires ( $\text{La}(\text{OH})_3$  et  $\text{LaOOH}$ ) susceptibles de favoriser l'apparition des phases secondaires (en particulier  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ). Ce réactif a donc été choisi pour la synthèse des composés  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  et  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Le protocole de synthèse de la Figure 30 a été adapté afin de permettre l'hydratation de l'oxyde de lanthane, d'où le changement de solvant pour l'attrition (l'éthanol est remplacé par de l'eau). Une étude préliminaire sur la mise au point d'un protocole de synthèse de la phase  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  a également été effectuée au laboratoire [241]. Ces travaux ont montré que la formation de  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  était favorisée par l'utilisation d'une silice amorphe, de granulométrie plus fine que celle de la poudre utilisée pour la synthèse de l'oxyapatite (silice de marque Prolabo, pureté 99%, taille moyenne de grains 10  $\mu\text{m}$ ). Ainsi, une nouvelle silice de marque Cerac (taille moyenne de grains inférieure à 5  $\mu\text{m}$  d'après le fabricant) a été utilisée pour la synthèse de ces composés.

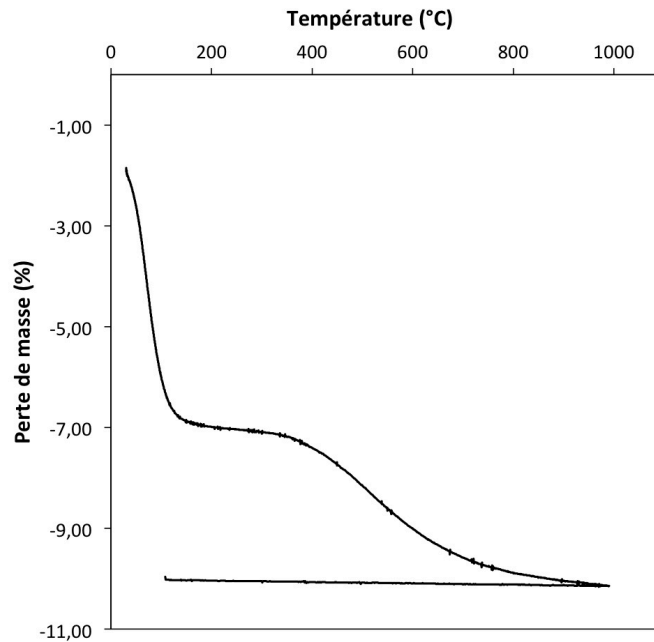
Le Tableau 4 donne les principales caractéristiques des réactifs utilisés.

	$\text{La}_2\text{O}_3$ (variété hexagonale)	$\text{SiO}_2$ amorphe
Fabricant	Sigma Aldrich	Cerac
Pureté (%)	99,90	99,99
Densité pycnométrique	6,51	2,20
Surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	2,26	3,07
Micrographie MEB		

**Tableau 4 : Tableau récapitulatif des caractéristiques des précurseurs utilisés pour la synthèse des phases secondaires  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  et  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$**



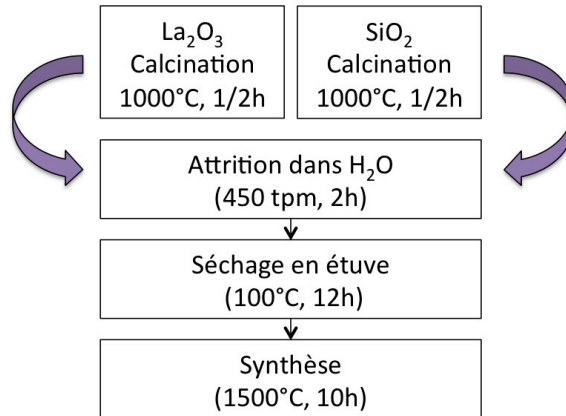
Une analyse thermogravimétrique de la silice utilisée est présentée à présentées à la Figure 35.



**Figure 35 : Analyse thermogravimétrique de la silice amorphe Cerac**

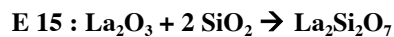
L'analyse thermogravimétrique de la silice amorphe Cerac, présentée à la Figure 35 met en évidence une perte de masse totale d'environ 10%, avec une perte de masse importante en-dessous de 100°C (de l'ordre de 7%). Par ailleurs, le début de cette perte de masse n'est pas visible sur la figure. En effet, un palier de 30 minutes à 30 °C est effectué avant chaque mesure afin de permettre au flux de gaz de s'équilibrer, et l'acquisition ne commence qu'après ce palier. La silice a donc vraisemblablement commencé à se déshydrater durant cette étape préliminaire. Ceci traduit le caractère très hygroscopique de ce réactif et implique de prendre des précautions particulières afin de peser la quantité exacte de SiO<sub>2</sub> pour la synthèse des phases secondaires.

La Figure 36 présente le protocole expérimental utilisé pour la synthèse des phases secondaires La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et La<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> à partir des réactifs qui viennent d'être étudiés.

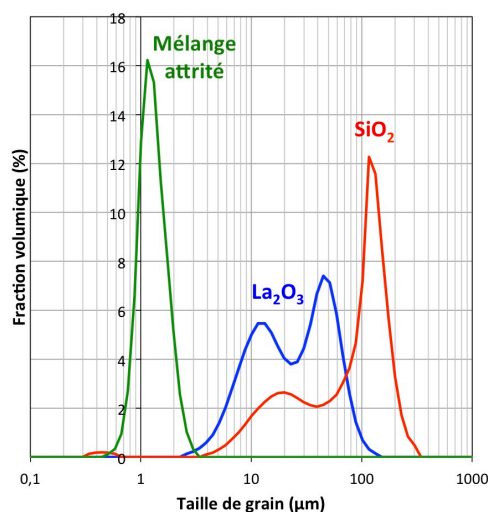


**Figure 36 : Protocole expérimental utilisé pour la synthèse des phases  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  et  $\text{La}_2\text{SiO}_5$**

Comme indiqué sur cette figure, l'oxyde de lanthane et la silice amorphe sont tout d'abord calcinés à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 30 minutes afin de les déshydrater totalement puis ils sont pesés à chaud vers  $200^\circ\text{C}$  juste à la sortie du four avant qu'ils n'aient le temps de se réhydrater. Cette étape a pour but de connaître leur masse exacte et ainsi de pouvoir ajuster les quantités de chacun de manière à former les phases désirées selon les réactions suivantes :



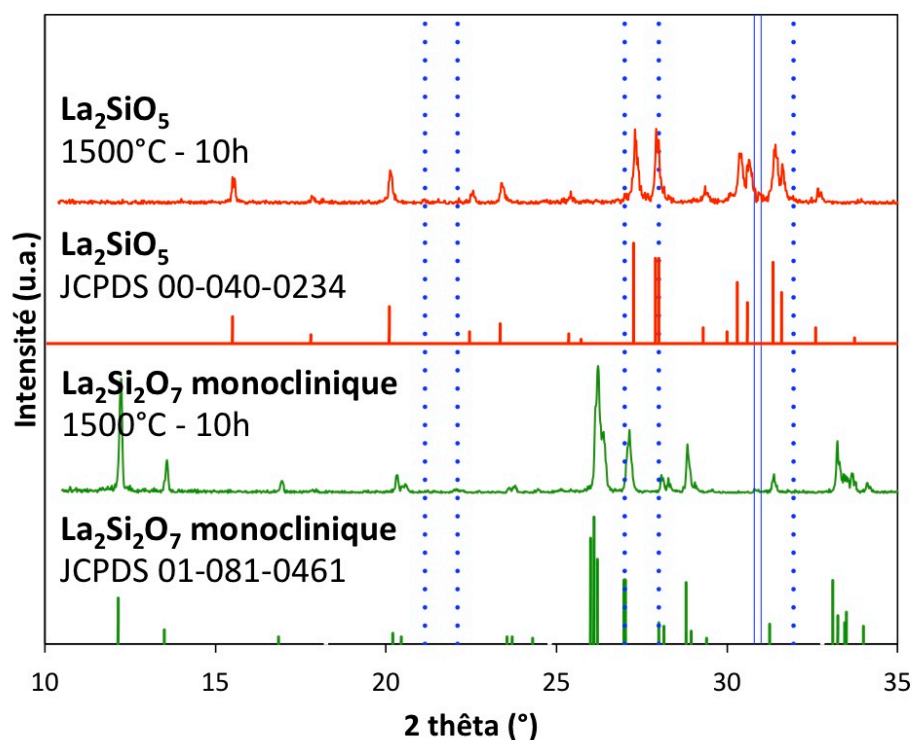
Les poudres sont ensuite mélangées et broyées pendant 2h à 450 tpm dans de l'eau osmosée. Les analyses granulométriques des réactifs et du mélange après attrition sont présentées à la Figure 37.



**Figure 37 : Analyses granulométriques des réactifs  $\text{La}_2\text{O}_3$  (en bleu) et  $\text{SiO}_2$  (en rouge) ainsi que du mélange des poudres après attrition pendant 2h dans l'eau osmosée (en vert)**

L'analyse granulométrique de l'oxyde de lanthane (en bleu sur la Figure 37) met en évidence une répartition bimodale des grains avec une population centrée sur  $12\ \mu\text{m}$  et une autre sur  $45\ \mu\text{m}$ , tandis que celle de la silice (en rouge sur la Figure 37) montre une répartition trimodale avec des populations centrées sur  $115\ \mu\text{m}$ ,  $20\ \mu\text{m}$  et  $470\ \text{nm}$ . A noter que la population observée à  $470\ \text{nm}$  est très peu visible sur ce graphique car les résultats sont présentés en %volumique (une analyse en %nombre, non présentée ici, met en évidence une grande quantité de ces particules). Ces résultats sont en accord avec les images MEB du Tableau 4 où sont visibles des particules et des agglomérats d'oxyde de lanthane de tailles variant entre  $5$  et  $60\ \mu\text{m}$ , et un grain de silice constitué de petites particules sphériques d'environ  $0,5\ \mu\text{m}$ . La population centrée sur  $115\ \mu\text{m}$  dans le cas de la silice pourrait correspondre à des agglomérats formés au contact de l'eau osmosée, dans laquelle ont été effectuées les analyses granulométriques. L'analyse granulométrique du mélange de poudres après attrition (en vert sur la Figure 37) met en évidence une répartition unimodale des particules, de diamètre moyen égal à  $1,2\ \mu\text{m}$ . Ceci confirme qu'une attrition de 2h est suffisante pour homogénéiser le mélange des poudres et réduire la taille des grains à environ un micron, en vue de favoriser leur réactivité lors de la synthèse.

Le mélange attrité est ensuite séché en étuve à  $100^\circ\text{C}$  et calciné à une température de  $1500^\circ\text{C}$  pendant 10h afin de former les phases  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  et  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  monoclinique et d'éviter la formation de la phase  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  quadratique qui apparaît en dessous de  $1300^\circ\text{C}$  [242]. La pureté des phases formées est ensuite vérifiée par diffraction des rayons X, comme le montre la Figure 38.



**Figure 38 : Diagrammes de diffraction des rayons X de  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  et de  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  après synthèse à  $1500^\circ\text{C}$  pendant 10h. Les lignes bleues correspondent aux pics DRX de l'oxyapatite, les lignes continues correspondant à des pics principaux et les lignes en pointillés à des pics secondaires (JCPDS 00-049-0443)**

Les analyses par diffraction des rayons X présentées à la Figure 38 confirment que les phases  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  monoclinique et  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  ont pu être synthétisées par le protocole décrit à la Figure 36 bien que des traces d'oxyapatite soient détectées dans les deux cas. Cependant, ces traces ont été considérées comme négligeables et les deux phases ainsi synthétisées ont pu être utilisées dans la suite de ces travaux.

## II.5. Conclusion

En conclusion de cette partie, une étude du comportement de l'oxyde de lanthane en température sous atmosphère de  $\text{CO}_2$  a permis de mieux comprendre le mécanisme de carbonatation de ce réactif en  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  hexagonal. Grâce à cette étude le protocole expérimental de préparation de ce composé a pu être optimisé, et de relativement grandes quantités de ce matériau ont été produites (en moyenne 15 gramme par cycle thermique). La synthèse par voie solide d'oxyapatites à partir de  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  a débouché sur l'obtention de composés de différentes stœchiométries en oxygène, de compositions nominales  $\text{La}_{9,33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$  ( $x = -0,2 ; 0 ; 0,2$  et  $0,27$ ). Ces phases seront par la suite mises en forme

et frittées, comme expliqué au Chapitre III, afin d'élaborer des échantillons denses pour les différentes caractérisations électrochimiques (Chapitre IV). Les phases secondaires  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  et  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  ont également été synthétisées par voie solide, à partir du réactif  $\text{La}_2\text{O}_3$  et d'une silice amorphe fine (Cerac). Elles seront utilisées dans le Chapitre III, en vue d'élaborer de l'oxyapatite à microstructure orientée par une nouvelle technique innovante associant diffusion réactive et coulage en bande.

# **Chapitre III. Procédés de mise en forme des échantillons pour les caractérisations électrochimiques et étude de la formation d'oxyapatite par frittage réactif d'une architecture multicouche $\text{La}_2\text{SiO}_5$ - $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$**

Suite à la synthèse des poudres d'oxyapatite de différentes compositions, et des phases secondaires  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  et  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , deux procédés différents ont été utilisés pour mettre en forme les échantillons. Le pressage isostatique, d'une part, a été mis en œuvre en utilisant les conditions expérimentales établies par G. Lévêque dans sa thèse [145], afin de préparer des échantillons d'oxyapatite sous forme de barreaux de diamètre 6 mm pouvant être découpés en pastilles de différentes épaisseurs pour les caractérisations électriques par spectroscopie d'impédance.

Le procédé de coulage en bande, d'autre part, a été utilisé selon le protocole mis en place par Bonhomme *et al.* [150;243], afin de réaliser des membranes d'oxyapatite en vue des caractérisations électrochimiques par semi-perméation. La microstructure et la pureté de ces échantillons d'oxyapatite, destinés aux caractérisations électrochimiques, ont été vérifiées par diffraction des rayons X et microscopie électronique à balayage.

Des bandes des phases secondaires  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  et  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , synthétisées au Chapitre II, ont également été réalisées par le procédé de coulage en bande, afin d'être utilisées pour l'élaboration d'oxyapatite à microstructure orientée, comme proposé dans la partie III.2. La microstructure et la pureté des échantillons élaborés selon ce procédé de mise en forme ont été caractérisées par microscopie optique à lumière polarisée, spectroscopie Raman et diffraction des rayons X.

# III.1. Mise en forme et frittage des échantillons d'oxyapatite en vue des caractérisations électrochimiques

## III.1.1. Techniques de mise en forme et frittage des échantillons

### III.1.1.1. Mise en forme par pressage isostatique en vue des mesures électriques par spectroscopie d'impédance

Les poudres d'oxyapatite, synthétisées selon le protocole expérimental décrit précédemment, ont été mises en forme par pressage isostatique en utilisant les conditions expérimentales établies par G. Lévêque dans sa thèse [145]. Comme illustré sur la Figure 39, après un broyage manuel dans un mortier en agate, la poudre est introduite dans un tube en latex de diamètre 8 mm. Un morceau de coton, inséré entre la poudre et l'extrémité ouverte du tube, permet de faire le vide à l'aide d'une pompe primaire, sans aspirer la poudre.

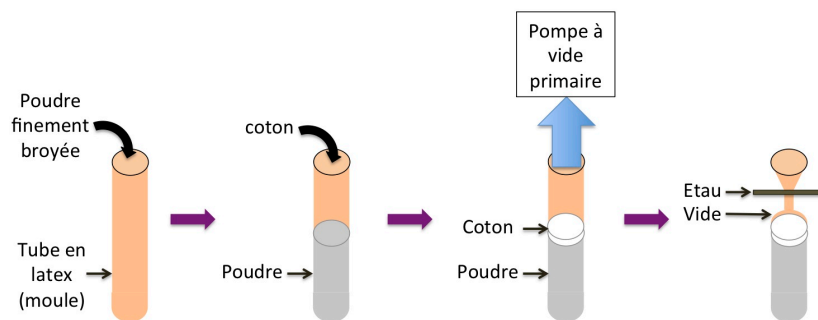
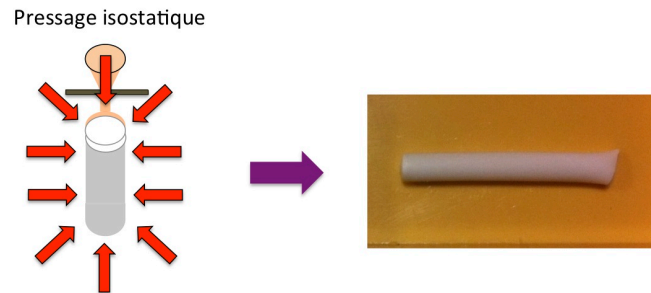


Figure 39 : Représentation schématique des étapes de préparation des échantillons avant mise en forme par pressage isostatique

Un étau permettant d'assurer l'étanchéité du tube est alors fixé à son extrémité, et le moule est ensuite immergé dans le bac, contenant de l'huile, de la presse isostatique (Basset BL, France).

Un cycle de pressage à 2000 bars est alors appliqué pendant une minute, afin de compacter la poudre de manière homogène grâce à la pression de l'huile (représentée par les flèches rouges sur la Figure 40), et d'obtenir, après démoulage de la pièce, un échantillon sous forme de barreau cylindrique, comme illustré sur la Figure 40.



**Figure 40 : Illustration du procédé de pressage isostatique et photographie d'un échantillon obtenu par cette technique**

Cette technique a pour avantage de limiter les inhomogénéités dans la pièce en cru, qui peuvent créer des contraintes lors du frittage.

### **III.1.1.2. Elaboration de membranes d'oxyapatite par coulage en bande et thermocompression en vue des caractérisations électrochimiques par semi-perméation**

#### **III.1.1.2.1 Coulage en bande**

Les membranes d'oxyapatite destinées aux caractérisations électrochimiques par semi-perméation, ont été réalisées par coulage en bande. La composition d'oxyapatite retenue pour cette étude correspond à la composition présentant la meilleure conductivité anionique (déterminée grâce aux mesures par spectroscopie d'impédance dans le Chapitre IV). La suspension de coulage est composée de poudre d'oxyapatite dispersée dans un solvant, d'un liant et d'un plastifiant, dont les quantités ont été optimisées à partir des travaux de Claire Bonhomme [<sup>150;243</sup>]. Ce protocole a été modifié afin de remplacer le plastifiant utilisé



précédemment, le dibutylphtalate, par un composé moins toxique, le polyéthylène glycol (PEG 300), comme indiqué au Tableau 5.

	Référence	Nature	Densité	% volumique
<b>Poudre</b>		Oxyapatite	5,31	30,5
<b>Solvant</b>		MEK (Methyl Ethyl Ketone) / Ethanol absolu 60% / 40%	0,80	46,7
<b>Dispersant</b>	Beycostat C213 Ceca Ato	Ester phosphorique	1,05	2,0
<b>Liant</b>	Dégalan® LP51/07 Degussa	Résine méthylméthacrylate	1,20	10,1
<b>Plastifiant</b>	PEG 300 Sigma-Aldrich	Polyéthylène glycol	1,13	10,7

Tableau 5 : Composition de la suspension de coulage en bande optimisée par Claire Bonhomme [150;243]

La suspension d'oxyapatite a été préparée selon le protocole proposé par Claire Bonhomme [150;243], présenté sur la Figure 41.

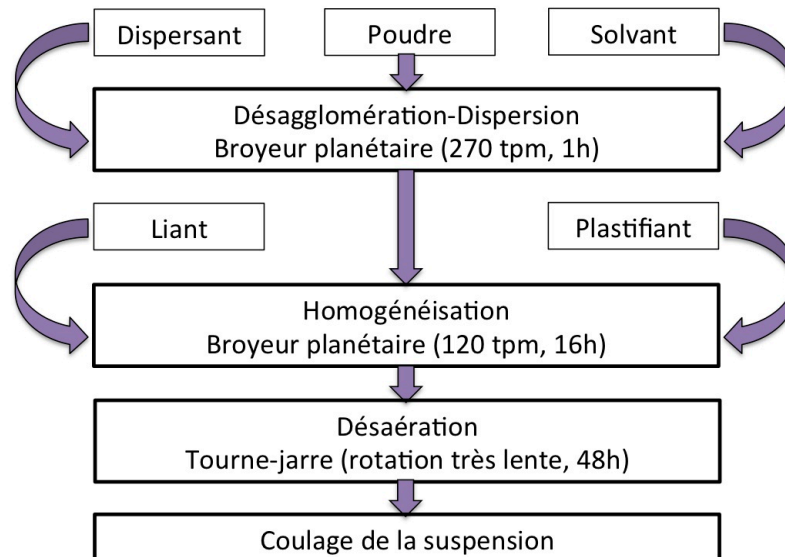


Figure 41 : Protocole de préparation de la suspension de coulage en bande proposé par Claire Bonhomme [150;243]

Ce protocole consiste à disperser la poudre d'oxyapatite dans un solvant de MEK/Ethanol (60%-40%) à l'aide d'environ 1% massique de dispersant (par rapport à la

masse de la poudre), dans un broyeur planétaire avec une vitesse de rotation rapide (270 tpm), pendant 1h.

Le liant et le plastifiant assurent respectivement la cohésion et la flexibilité de la bande après évaporation du solvant. Ces auxiliaires de mise en forme sont ajoutés dans les proportions indiquées dans le Tableau 5, et sont mélangés à l'aide d'un broyeur planétaire avec une vitesse de rotation plus lente (120 tpm). Enfin, la suspension est désaérée pendant 48h avant d'être coulée, comme schématisé sur la Figure 42.

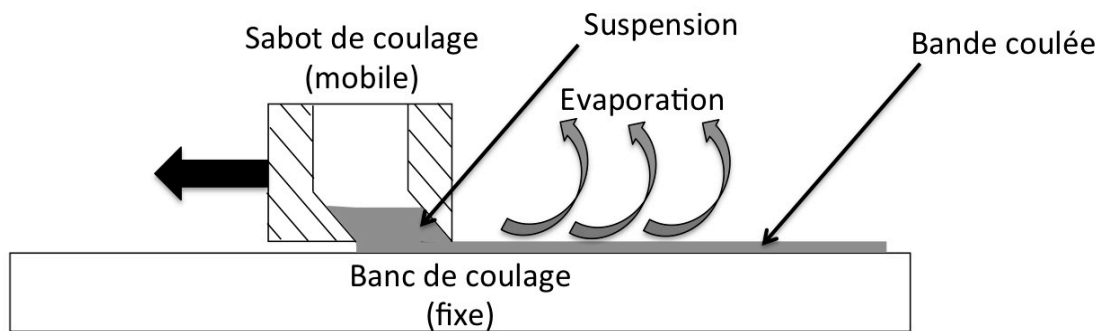
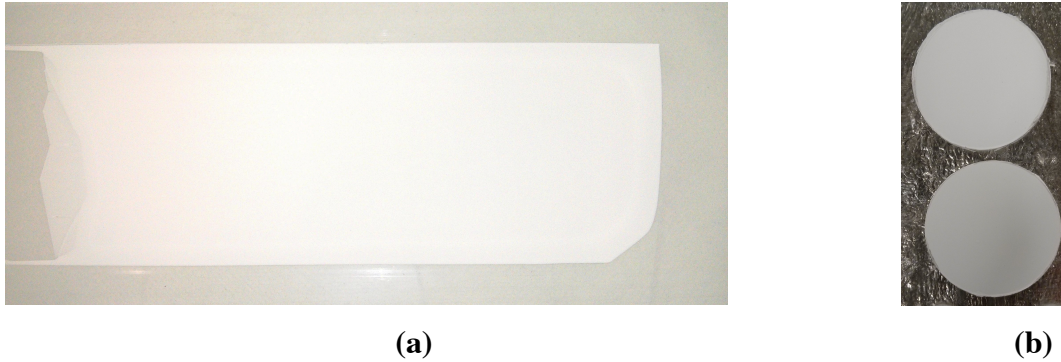


Figure 42 : Schéma du dispositif de coulage en bande utilisé

Le procédé de coulage en bande consiste à étaler la suspension à l'aide d'un sabot de coulage, appelé « *Doctor Blade* » (Figure 42). La mise en mouvement du *Doctor Blade* induit le cisaillement de la suspension entre les couteaux du sabot et le banc de coulée, ce qui a pour effet de diminuer la viscosité apparente de la suspension. La viscosité, qui peut être ajustée si nécessaire avec la quantité de solvant, doit être d'environ 1 Pa.s pour une hauteur des couteaux fixée à 1 mm et une vitesse du sabot de 1,8 m/min.

Après séchage à température ambiante en atmosphère saturée en solvant, la bande peut être décollée. Afin de faciliter le décollement, le coulage de la bande est effectué sur un film mylar® siliconé. La photographie de la Figure 43 (a) montre un exemple de bande d'oxyapatite ainsi obtenue.



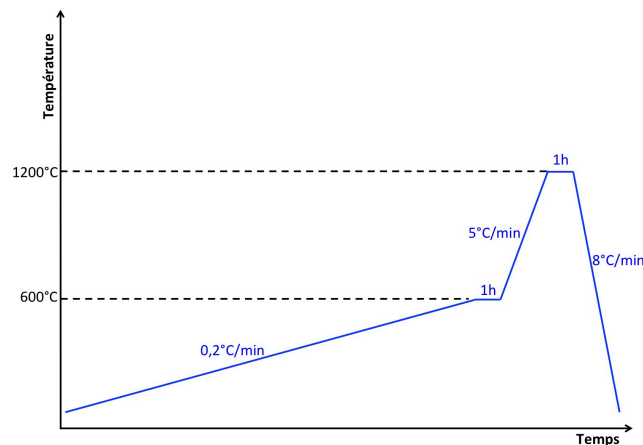
**Figure 43 : Photographies (a) d'une bande d'oxyapatite en cru obtenue par coulage en bande (b) des membranes crues obtenues par thermocompression d'un empilement de pastilles poinçonnées dans la bande en cru**

### III.1.1.2.2 Thermocompression

Afin de mettre en forme les membranes pour les caractérisations électrochimiques de semi-perméation, la bande en cru est ensuite poinçonnée à l'aide d'un emporte-pièce de diamètre 30 mm. Six pastilles de bande en cru ainsi obtenues sont empilées dans une matrice de pressage et thermocompressées à 80°C selon un cycle de 10 minutes à 10 bars puis 5 minutes à 50 bars. La photographie de la Figure 43 (b) montre un exemple de membranes en cru obtenues par ce procédé.

### III.1.1.2.3 Déliantage

Avant l'étape de frittage du matériau, un traitement thermique de déliantage est nécessaire afin d'éliminer les composés organiques introduits lors de l'élaboration des bandes. Les membranes crues sont déposées sur une feuille de platine de manière à s'affranchir des réactions éventuelles avec les réfractaires en alumine à haute température.



**Figure 44 : Cycle thermique utilisé lors du traitement de déliantage**

Comme indiqué à la Figure 44, le traitement thermique de déliantage consiste en une montée en température très lente, avec une rampe de 0,2°C/min, jusqu'à 600°C où un palier d'une heure est effectué. Puis une étape de pré-frittage d'une heure à 1200°C, avec une rampe de montée en température de 5°C/min, est effectuée. Le but de l'étape de pré-frittage est d'assurer une résistance mécanique suffisante (qui se trouve diminuée suite au départ des composés organiques) pour pouvoir manipuler les échantillons à l'issue de l'étape de déliantage.

### **III.1.1.3. Densification des échantillons**

Les échantillons mis en forme par pressage uniaxial et par coulage en bande et thermocompression ont été frittés sur une feuille de platine dans un creuset d'alumine, pendant 8h à une température de 1550°C, avec une rampe de montée et de descente en température de 10°C/min. Les conditions de frittage du matériau ont été optimisées au travers des travaux précédemment menés au laboratoire [66;144].

## **III.1.2. Caractérisation de la pureté et de la microstructure des échantillons d'oxyapatite**

Après frittage, les barreaux pour les mesures de spectroscopie d'impédance ont un diamètre d'environ 6 mm, et les membranes pour les caractérisations électrochimiques par semi-perméation ont une épaisseur d'environ 1,5 mm et un diamètre d'environ 25 mm. Ces échantillons d'oxyapatite ont été caractérisés par diffraction des rayons X et microscopie électronique à balayage afin de vérifier leur pureté et leur microstructure.

### **III.1.2.1. Techniques de caractérisation utilisées**

#### **III.1.2.1.1 Diffraction des rayons X**

La pureté des échantillons d'oxyapatite a été vérifiée pour chaque composition d'oxyapatite par diffraction des rayons X sur des lots de poudre « témoins » frittés dans les mêmes conditions que les barreaux et les membranes.

Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre Bragg-Brentano D8 Advance (Bruker, Allemagne), équipé d'une source  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  et d'un détecteur rapide Lynxeye. Les acquisitions ont été effectuées dans une gamme  $2\theta$  comprise entre 15 et 35°, avec un pas de 0,014° et un temps de pose effectif de 87 s par pas.

### **III.1.2.1.2 Microscopie Electronique à Balayage**

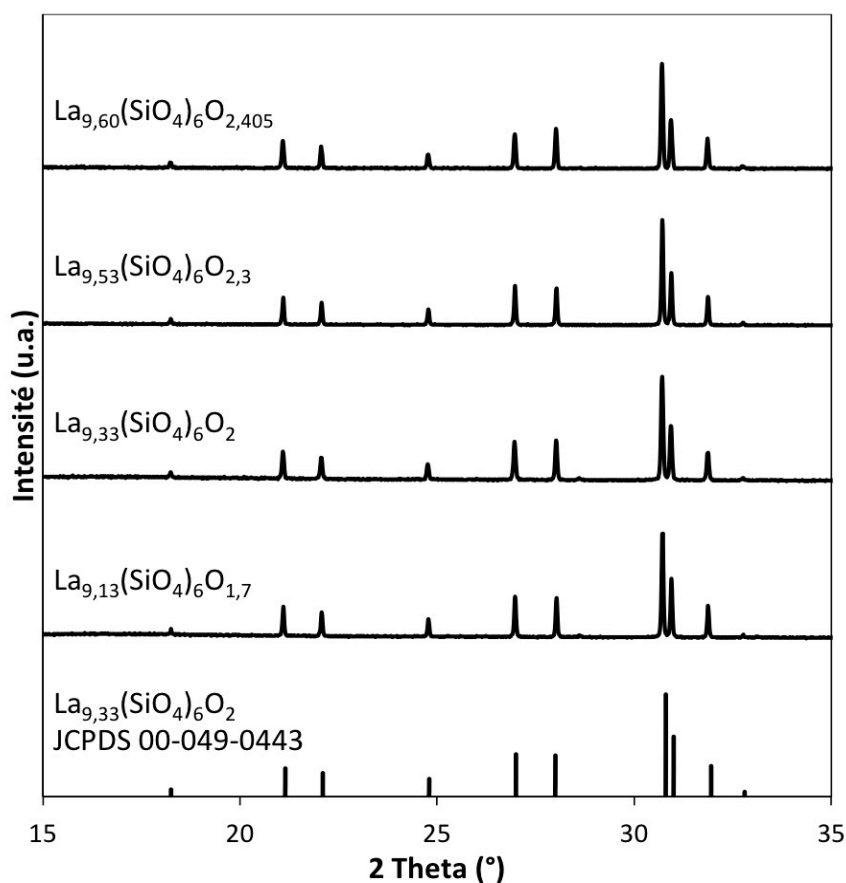
Les échantillons frittés ont été découpés à l'aide d'une scie à fil diamantée et les tranches ainsi obtenues ont été polies miroir. Une révélation thermique des joints de grains a ensuite été réalisée par chauffage des échantillons pendant 15 minutes à 1500°C, c'est à dire 50°C en dessous de la température de frittage, avec des rampes de montée et de descente en température de 20°C/min.

Enfin, après avoir déposé, par pulvérisation cathodique à l'aide d'un métalliseur Agar Sputter Coater B7340, une fine couche d'or d'une dizaine de nm sur les faces à observer, les échantillons ont été observés avec un microscope électronique à balayage Philips XL30 Oxford Instrument.

La densité relative des échantillons observés a été évaluée par analyse d'image à l'aide du logiciel ImageJ [244]. Cette analyse consiste à binariser les images, en choisissant un niveau de gris limite  $NG_{lim}$  permettant de distinguer les pores plus foncés (niveaux de gris supérieurs à  $NG_{lim}$ ) du matériau dense plus clair (niveaux de gris inférieurs à  $NG_{lim}$ ). Le logiciel donne alors la valeur de la somme des aires des pores et permet de calculer la densité relative en divisant cette valeur par l'aire totale de l'image, et en moyennant les valeurs obtenues pour chaque image par le nombre d'images analysées pour chaque échantillon.

### III.1.2.2. Résultats et discussions

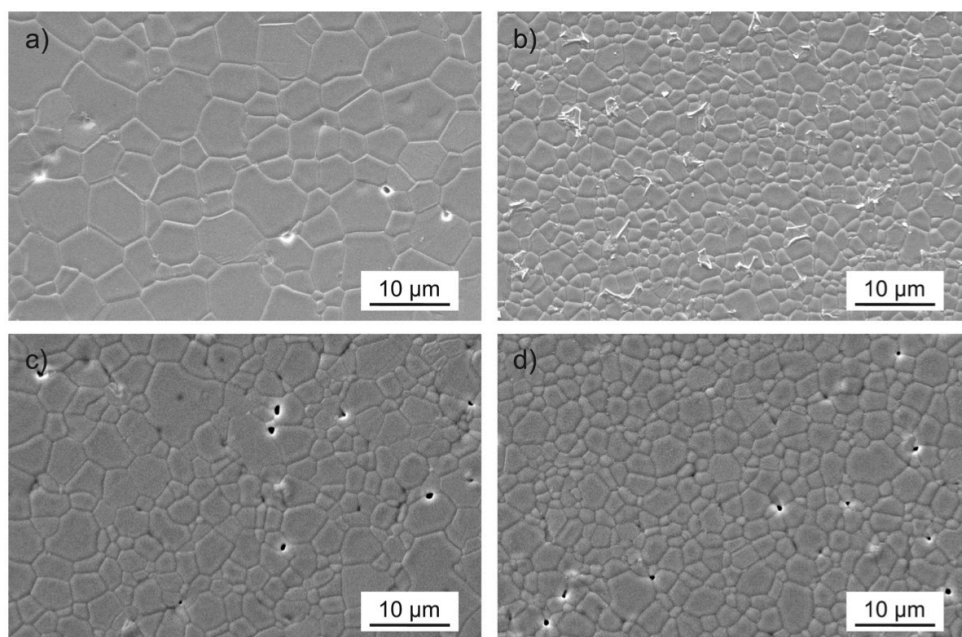
La pureté des échantillons après frittage a été vérifiée par diffraction des rayons X pour les différentes compositions d'oxyapatite. Les résultats sont présentés sur la Figure 45.



**Figure 45 : Diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons d'oxyapatite de compositions  $\text{La}_{9,13}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1,7}$ ,  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ,  $\text{La}_{9,53}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,3}$  et  $\text{La}_{9,60}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,405}$  frittés à 1550°C pendant 8h.**

Ces diffractogrammes montrent que, bien que des traces de  $\text{La}_2\text{O}_3$  ou de  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  aient été détectées après synthèse à 1200°C pendant 4h (Figure 32, partie II.3.2.2), il n'existe aucune trace de phase secondaire après frittage à 1550°C pendant 8h. Les échantillons d'oxyapatite de différentes stœchiométries obtenus après frittage sont donc purs.

Les images MEB effectuées sur des tranches des barreaux destinés aux mesures par spectroscopie d'impédance sont présentées sur la Figure 46.

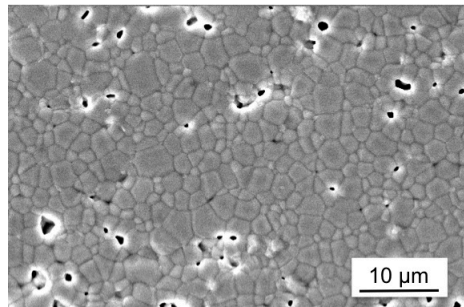


**Figure 46 : Images MEB de la microstructure des échantillons d'oxyapatite mis en forme par pressage isostatique (a)  $\text{La}_{0,13}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1,7}$  (b)  $\text{La}_{0,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  (c)  $\text{La}_{0,53}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,3}$  (d)  $\text{La}_{0,60}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,405}$**

Les micrographies MEB de la Figure 46 révèlent la présence de quelques pores dans les échantillons frittés, principalement au niveau des joints de grains ou des points triples. Il est à noter que la porosité est plus élevée pour les échantillons sur-stœchiométriques, ce qui implique une densité relative plus faible, de l'ordre de 98,5% par analyse d'image (cf partie III.1.2.1.2), alors qu'elle est proche de 100% pour les échantillons  $\text{La}_{0,13}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1,7}$  et  $\text{La}_{0,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ . De plus, la taille des grains du composé sous-stœchiométrique ( $\text{La}_{0,13}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1,7}$ ) est plus importante ( $6,2 \mu\text{m}$  en moyenne), en comparaison avec les échantillons stœchiométrique et sur-stœchiométriques, ce qui pourrait être lié à une meilleure diffusion des espèces du fait de la présence de lacunes d'oxygène dans le composé, comme proposé dans la thèse de E. Béchade [66]. Ainsi, la stœchiométrie en oxygène a un impact sur la microstructure (densité et taille de grains) des échantillons, pour des conditions de frittage identiques.

Les mesures électriques par spectroscopie d'impédance (qui sont décrites dans la partie IV.1.1) ayant permis de sélectionner la composition d'oxyapatite la plus prometteuse ( $\text{La}_{0,60}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,405}$ ), cette composition a été retenue pour l'élaboration des membranes en vue des caractérisations électrochimiques par semi-perméation. La microstructure du matériau

$\text{La}_{9,60}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,405}$ , fritté et obtenu par le procédé de coulage en bande, a été observée par microscopie électronique à balayage (Figure 47).



**Figure 47 : Microstructure d'une membrane d'oxyapatite de composition  $\text{La}_{9,60}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,405}$  élaborée par coulage en bande**

La Figure 47 révèle que le taux de porosité est plus élevé dans les échantillons élaborés par coulage en bande (environ 96,5%, par analyse d'image), ce qui peut être dû au départ des additifs organiques lors du traitement thermique de déliantage. Par contre, la taille de grain du matériau  $\text{La}_{9,60}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,405}$  ne semble pas affectée par le procédé de mise en forme.

### III.1.3. Conclusion

En vue de réaliser les caractérisations électrochimiques par spectroscopie d'impédance et semi-perméation (Chapitre IV), les poudres d'oxyapatite synthétisées au Chapitre II ont été mises en forme respectivement par pressage isostatique et coulage en bande, puis frittés à 1550°C pendant 8h. Les caractérisations par diffraction des rayons X et par microscopie électronique à balayage ont révélé que les échantillons étaient purs et suffisamment denses (densité relative supérieure à 96,5%) pour effectuer des mesures électrochimiques de bonne qualité.

Dans la partie qui suit, le procédé de coulage en bande a été mis en œuvre afin de réaliser des bandes des phases  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  et  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  (synthétisées au Chapitre II). L'objectif de cette étude était d'élaborer des membranes d'oxyapatite à microstructure orientée à partir d'une architecture multicouche  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - $\text{La}_2\text{SiO}_5$ , pour des applications en tant qu'électrolytes de piles IT-SOFC. En effet, l'orientation de la microstructure de l'oxyapatite selon l'axe c permet d'améliorer les propriétés de conduction anionique du matériau [77;84]. Une technique d'élaboration d'oxyapatite orientée, par diffusion réactive entre deux couches copressées de  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  et  $\text{La}_2\text{SiO}_5$ , a été mise au point récemment au Nitech Institut (Nagoya,



Japon) par l'équipe du Pr. Fukuda [78]. Il semblait intéressant de coupler cette technique au procédé de coulage en bande, car ce dernier permet d'élaborer facilement des architectures multicouches de  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  et  $\text{La}_2\text{SiO}_5$ . Une étude comparative de l'impact, sur l'orientation de l'oxyapatite, du procédé de mise en forme utilisé (copressage ou coulage en bande), a donc été réalisée. Les premiers résultats de ces travaux, menés en collaboration avec le Nitech Institut (Nagoya, Japon), sont présentés dans la partie suivante, III.2.

### III.2. Elaboration d'oxyapatite avec une microstructure orientée à partir d'architecture multicouche

Dans cette partie, l'objectif est d'élaborer des matériaux d'oxyapatite avec une microstructure orientée. La technique d'élaboration repose sur les résultats obtenus récemment par Fukuda *et al.* [78;81-84], qui ont réalisé une couche d'oxyapatite parfaitement orientée selon la direction 001 par diffusion réactive (ou frittage réactif) d'un bicouche  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{La}_2\text{SiO}_5$  à haute température (Figure 48).

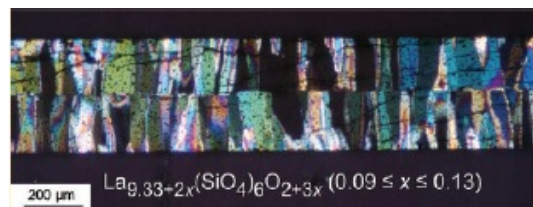


Figure 48 : Croissance de l'apatite orientée  $\text{La}_{9,33+2x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x}$  selon l'axe c [78]

Dans un premier temps, nous avons recherché à définir les conditions optimales d'élaboration de la couche d'oxyapatite à partir d'un bicouche en vue d'extrapoler les résultats à un matériau multicouche. L'élaboration de matériaux multicouche permettrait de réaliser des matériaux avec des épaisseurs importantes (plusieurs millimètres), contrairement aux bicouches dont l'épaisseur de la couche d'oxyapatite peut difficilement dépasser 600-700 microns et où subsiste un gradient chimique non maîtrisable (Figure 49).

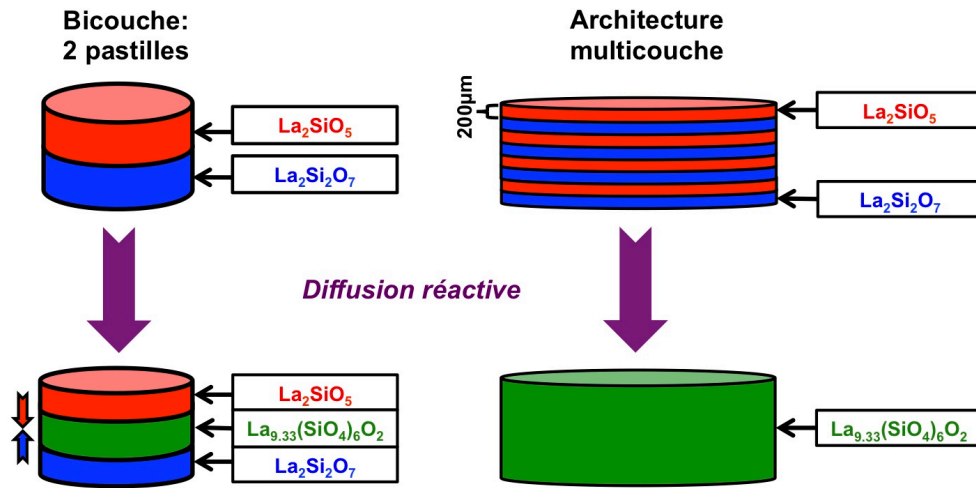


Figure 49 : Etude des conditions d'élaboration d'une couche d'oxyapatite orientée à partir d'un bicouche  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{La}_2\text{SiO}_5$

## III.2.1. Techniques de caractérisation utilisées

### III.2.1.1. Microscopie Electronique à Balayage

La morphologie des poudres des phases secondaires  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  et  $\text{La}_2\text{SiO}_5$ , synthétisées d'une part selon le protocole expérimental décrit à la partie II.4.2 du Chapitre II, et d'autre part selon le procédé utilisé au NITECH [78], a été étudiée à l'aide d'un microscope électronique à balayage Stereoscan 260 (Cambridge Instruments).

### III.2.1.2. Diffraction des rayons X

L'identification des phases en présence dans les différents échantillons a été effectuée grâce à des analyses par diffraction des rayons X, sous air, à température ambiante, à l'aide d'un diffractomètre Bragg-Brentano Kristalloflex D5000 (Siemens, Allemagne), équipé d'une source  $\text{CuK}_\alpha$  et d'un détecteur ponctuel à scintillation. Les acquisitions ont été effectuées dans la gamme  $2\theta$  comprise entre 15 et 35°, avec un pas de 0,04° et un temps de pose de 2,8 s par pas. Les phases cristallines ont pu être identifiées par comparaison avec les données PDF (*Powder Diffraction Files*) de l'ICDD (*International Center for Diffraction Data*).

### III.2.1.3. Microscope optique à lumière polarisée

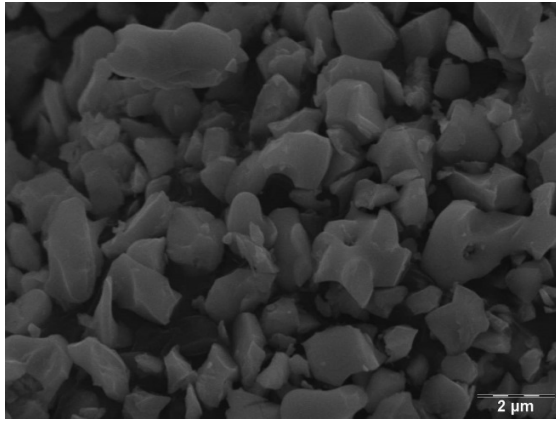
Afin de vérifier l'orientation de la microstructure de l'oxyapatite formée par diffusion réactive entre les couches de  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  et  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , des lames minces d'échantillons bicouche ou multicouche, d'environ 200  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, ont été réalisées par polissage au papier SiC. L'observation au microscope optique à lumière polarisée de ces lames minces a permis de différencier les couches constitutives de ces échantillons, et en particulier de mettre en évidence les couches d'oxyapatite orientée.

### III.2.1.4. Spectroscopie Raman

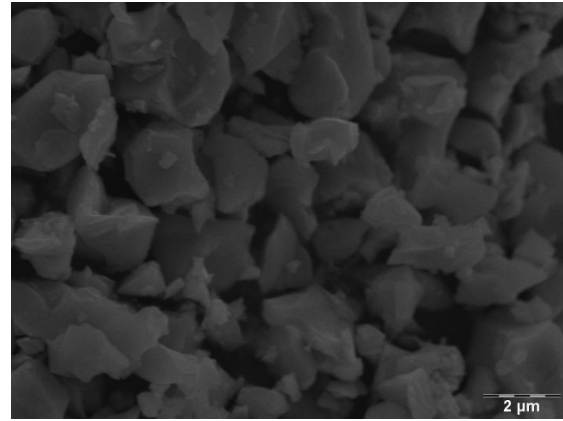
Une cartographie en ligne a été réalisée sur la tranche d'un échantillon multicouche à l'aide d'un spectromètre Raman HORIBA Jobin-Yvon (modèle T64000) en rétrodiffusion, avec un objectif 50 LWD, en mode simple (600 traits/mm), à 514 nm, avec un pas de 75  $\mu\text{m}$ . L'image Raman est reconstruite sur le signal de l'oxyapatite entre 150 et 1000  $\text{cm}^{-1}$ .

## III.2.2. Caractérisations des poudres

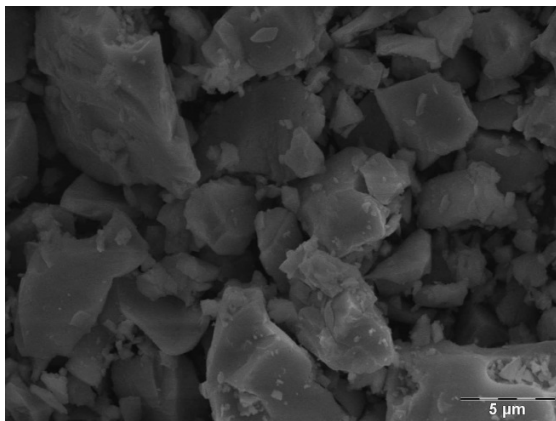
Pour chaque composition, un lot de poudre a été synthétisé au SPCTS et un autre au *Nagoya Institut of Technology* (NITECH, Japon). Le premier lot de poudres de  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (noté O7) et  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  (noté O5) a été élaboré en suivant le protocole expliqué dans le paragraphe II.4.2. Le deuxième lot a été synthétisé au NITECH par réaction solide-solide à haute température dont le protocole est décrit dans la référence suivante [78]. Ces deux lots présentent deux granulométries différentes selon l'origine de la poudre synthétisée (Figure 50). Les poudres synthétisées au laboratoire SPCTS présente une granulométrie moyenne autour de 1 à 2  $\mu\text{m}$  (obtenu par analyse d'image) alors que les poudres élaborées au NITECH présentent une granulométrie moins homogène avec des grains fins ( $\varnothing_{\text{grains}} \approx 2 \mu\text{m}$ ) et des grains de diamètre compris entre 5 à 8  $\mu\text{m}$ .



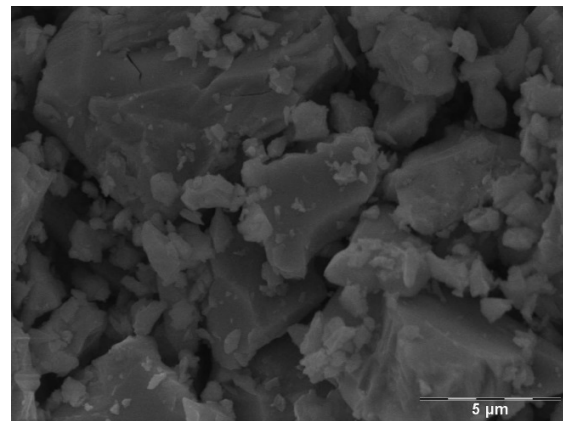
**Poudre O7 / SPCTS**



**Poudre O5 / SPCTS**



**(c) Poudre O7 / NITECH**

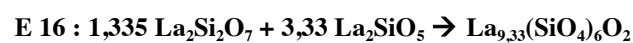


**(d) Poudre O5 / NITECH**

**Figure 50 : Micrographies obtenues au Microscope Electronique à Balayage (MEB) des poudres synthétisées au SPCTS et au NITECH**

Deux procédés de mise en forme pour l'élaboration des échantillons ont été retenus : le co-pressage et le coulage en bande. Une étude comparative des massifs obtenus par ces deux méthodes est présentée dans la dernière partie de ce chapitre. Les poudres élaborées au SPCTS ont servi à la réalisation des premiers essais d'élaboration de matériaux multicouches par coulage en bande, visant à tester la validité de cette méthode et à étudier les réactions se produisant à l'interface entre les phases O5 et O7.

Pour ces premiers tests, les proportions stœchiométriques de chacune de ces phases, pour former une phase apatite (voir équation E 16 pour exemple de formation de la phase apatite stœchiométrique), n'ont pas été optimisées.



En effet, l'équation E 16 montre qu'il faut une quantité de phase  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  plus importante que celle de la phase  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  pour obtenir la phase apatite stœchiométrique en oxygène.

### III.2.3. Protocole d'élaboration des bicouches et multicouches

Dans le cas de l'élaboration de bicouche  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{La}_2\text{SiO}_5$  (protocole similaire à celui utilisé au NITECH, Figure 51), chaque échantillon de poudre (0,2g) est co-pressé sous forme de pastille (avec pré-pressage de chaque couche puis co-pressage pour assembler le bicouche) sous 10 MPa pendant 5 minutes. Après co-pressage du bicouche, l'assemblage est pressé sous 100 MPa ou 200MPa pendant 20 min par pressage isostatique.

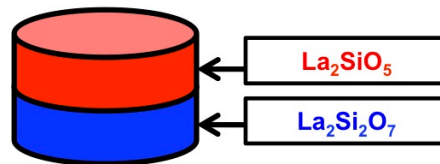


Figure 51 : Schéma d'un empilement bicouche  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{La}_2\text{SiO}_5$  élaboré selon un protocole similaire à celui utilisé au NITECH

La réalisation de multicouche par coulage en bande suppose l'élaboration au préalable de bandes de  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  et  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  de 200-300 microns d'épaisseur (voir protocole d'élaboration par coulage en bande dans la partie III.1.1.2.1). Les multicouches sont alors réalisés par l'empilement de pastilles, poinçonnées dans les bandes de  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  et  $\text{La}_2\text{SiO}_5$ , dans une matrice de pressage. Les assemblages sont ensuite thermocompressés à 80 °C sous 10 MPa ou 20 MPa pendant 5 min (Figure 52).

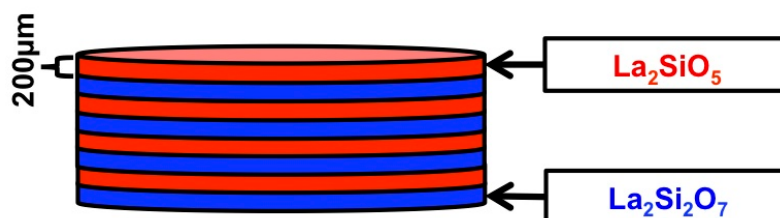


Figure 52 : Schéma d'un empilement multicouche réalisé par coulage en bande de  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  et  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  et thermocompression

### III.2.4. Etude des multicouches

Afin de mieux comprendre les mécanismes à l'origine de la formation et de l'orientation de l'oxyapatite, nous avons étudié dans un premier temps, le frittage des phases secondaires seules pour suivre leur évolution au cours des cycles thermiques. Ensuite, différents cycles thermiques ont été appliqués sur les matériaux multicouches, qui ont été analysés par spectroscopie Raman afin d'identifier au mieux les phases formées et restantes. La caractérisation de ces phases en alternance sur quelques centaines de micromètre ne peut pas être obtenue avec précision par une analyse de diffraction des rayons X classique.

#### III.2.4.1. Comportement en température des phases $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et $\text{La}_2\text{SiO}_5$

Les poudres de  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  et  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  ont été synthétisées en suivant le protocole expliqué dans le paragraphe II.4.2. Après synthèse à  $1500^\circ\text{C}$  pendant 10h, les poudres de  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  et  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  ont été finement broyées à la main dans un mortier en agate et des pastilles ont été mises en forme par pressage uniaxial puis frittées pendant 1h à différentes températures afin d'étudier l'évolution du retrait final des échantillons en fonction de la température de frittage (Figure 53). Il est à noter que l'acide oléique a été utilisé comme lubrifiant pour l'élaboration des pastilles de  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  en vue de faciliter l'opération de pressage.

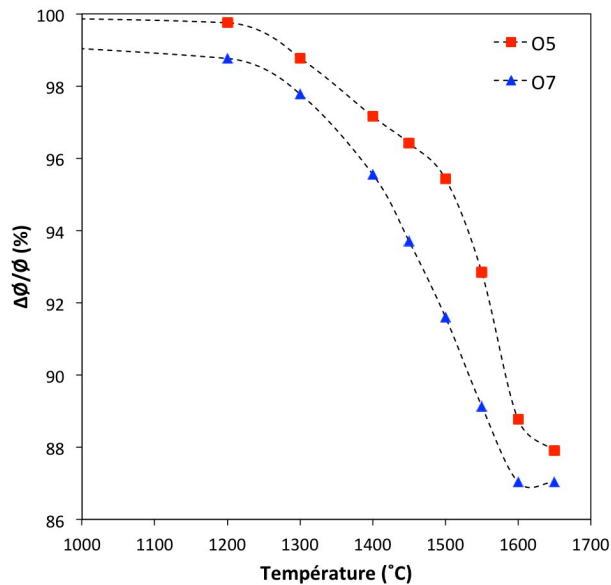


Figure 53 : Evolution du retrait en fonction de la température de frittage pour les poudres  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (O7) et  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  (O5) synthétisés au SPCTS

Comme le montre la Figure 53, le processus de densification commence à partir de 1200°C (avec l'augmentation du retrait  $\Delta\emptyset$ ) pour les deux échantillons O5 et O7. Ce processus se poursuit graduellement jusqu'à 1600°C pour la phase O7. Pour la phase O5, un changement de pente est observé vers 1525°C et la cinétique de densification est plus importante entre 1525 et 1600°C. Cependant, le retrait  $\Delta\emptyset$  n'évolue plus ou peu à partir de 1600°C pour les deux échantillons O5 et O7, ce qui indique la fin du processus de densification.

Les échantillons obtenus après frittage à 1650°C pendant 4h ont été caractérisés par diffraction des rayons X et les résultats sont présentés aux Figure 54 et Figure 55.

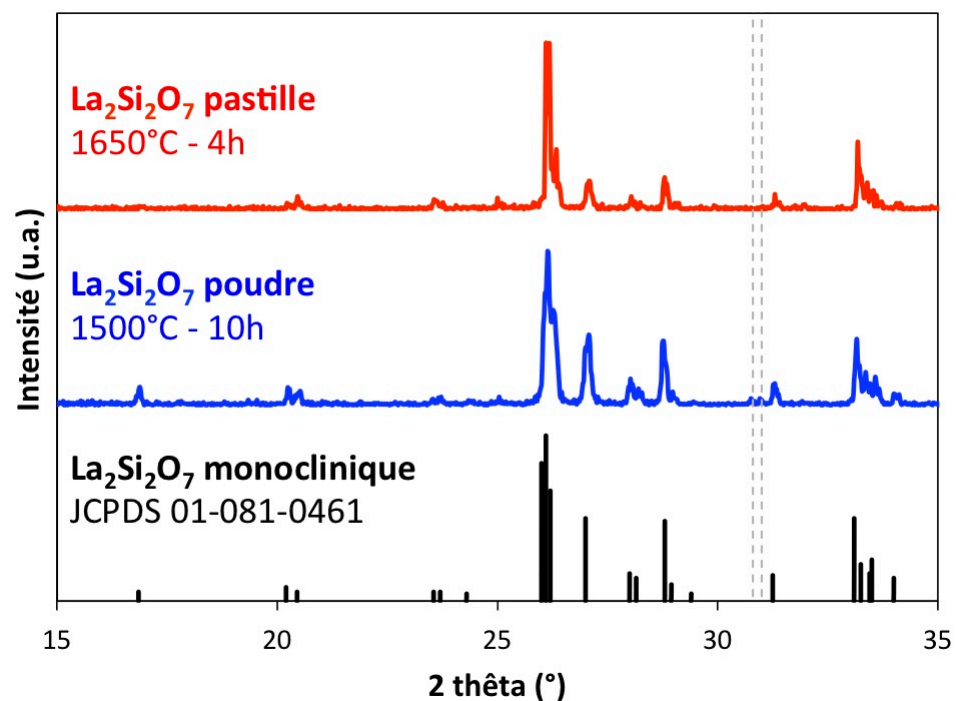
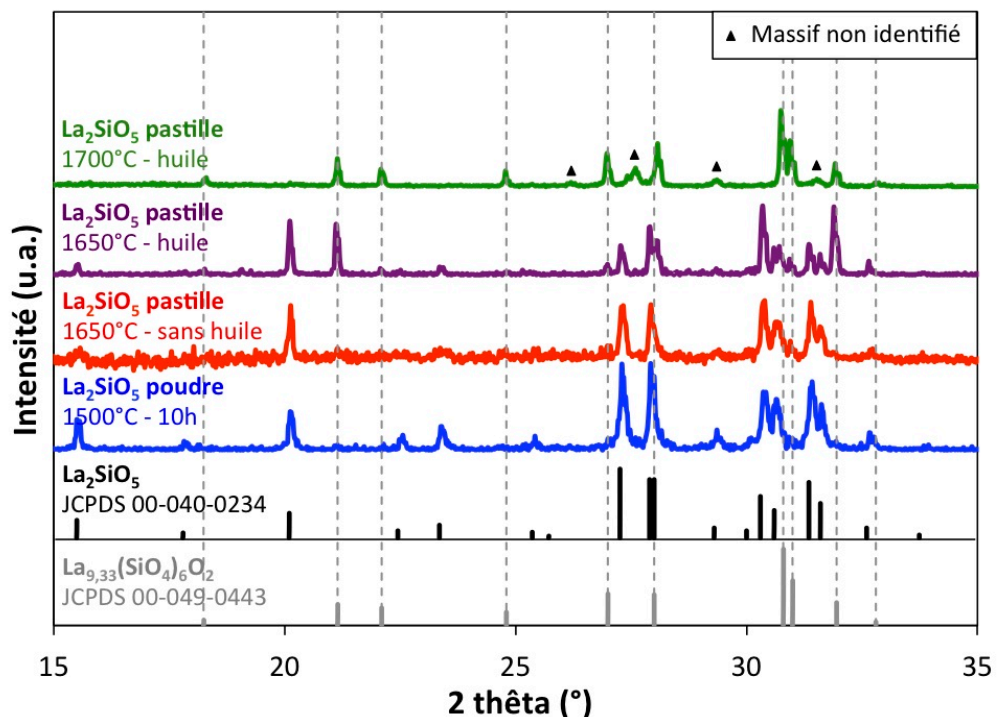


Figure 54 : Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  après synthèse à 1500°C/10h (en bleu) et frittée à 1650°C/4h sous forme de pastille (en rouge). Les lignes en pointillés gris représentent les pics DRX principaux de l'oxyapatite

Dans le cas de la phase  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , aucun changement de phase majeur n'est observé entre la poudre synthétisée à 1500°C/10h et la pastille obtenue après frittage à 1650°C/4h (Figure 54). Cependant, les traces d'oxyapatite observées dans le cas de la poudre synthétisée ont complètement disparu après frittage de la pastille à 1650°C pendant 4h. Ces analyses DRX confirment que les deux échantillons sont relativement purs et que la phase  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  est

stable jusqu'à 1650°C. La densité relative de la pastille frittée, mesurée par poussée d'Archimède, est égale à 97%.

*A contrario*, dans le cas de la phase  $\text{La}_2\text{SiO}_5$ , des variations sont observées selon le mode opératoire utilisé : utilisation ou non d'acide oléique comme lubrifiant lors de la mise en forme des pastilles. En effet, après frittage de ces pastilles à 1650°C/4h, un taux de densification de 94,5% est calculé sur la pastille mise en forme sans lubrifiant alors que la pastille réalisée avec du lubrifiant s'est totalement désagrégée. Les résultats des analyses DRX réalisées sur ces échantillons sont présentés à la Figure 55.



**Figure 55 : Evolution de la phase  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  en fonction des cycles thermiques et des conditions de mises en forme (avec ou sans huile comme lubrifiant) \***

Ces résultats révèlent l'apparition d'une phase apatite dans la pastille frittée à 1650°C/4h réalisée avec un ajout d'additif organique (Figure 55). Seules quelques traces d'apatite semblent être détectées dans le cas de la pastille mise en forme sans lubrifiant. La phase  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  est détectée dans les deux échantillons. Il est à noter que les diffractogrammes

\* La faible qualité des diffractogrammes, enregistrés sur les échantillons frittés, provient du fait qu'ils ont été réalisés sur une pastille de faible diamètre (mise en forme sans huile) ou sur des résidus de poudre issus des pastilles s'étant désagrégées (mise en forme avec de l'huile). L'observation de pics additionnels, révélant notamment la présence de raies  $K_{\alpha 1}$  et  $K_{\alpha 2}$  dans ces diagrammes, est due à l'utilisation d'un tube à rayons X dépourvu d'un monochromateur lors de ces mesures.



obtenus après frittage restent difficile à interpréter, car le rapport des intensités des pics de diffraction, pour les deux phases identifiées, est modifié par rapport à celui des fiches JCPDS respectives. Ceci est probablement lié à une trop faible quantité de matière analysée par diffraction des rayons X et/ou à une décomposition de la phase  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  en oxyapatite, qui pourrait présenter une croissance exagérée des grains (orientation préférentielle/grossissement anormal des grains dans le massif). Un essai de frittage à plus haute température ( $1700^\circ\text{C}/4\text{h}$ ) a également été réalisé sur une pastille mise en forme avec un lubrifiant pour voir l'évolution de ces phases. La pastille s'est également désagrégée et la poudre collectée contient une grande quantité de phase apatite. Il est à noter l'apparition d'un massif centré sur un angle de  $27,5^\circ$  (en  $2\theta$ ) non identifié par les fiches JCPDS. Ce type de massif a été déjà rencontré dans la thèse de G. Lévêque lors de ses essais d'élaboration de couche d'apatite par projection plasma. Trois autres pics situés à  $26,2^\circ$ ,  $29,4^\circ$  et  $31,5^\circ$  sont également difficilement interprétables mais pourraient correspondre à des résidus de phase  $\text{La}_2\text{SiO}_5$ .

A la vue du diagramme de phase (cf partie II.1), la décohésion de la pastille après le traitement thermique pourrait s'expliquer par une décomposition de la phase  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  en oxyapatite et oxyde de lanthane (phases adjacentes à la phase O5 dans le diagramme de phases). L'équation associée à cette décomposition pourrait correspondre à l'équation suivante :



Cette réaction pourrait expliquer le changement de pente observé vers  $1525^\circ\text{C}$  sur le graphique de la Figure 53, présentant l'évolution du retrait des échantillons O5 et O7 en fonction de la température.

L'oxyde de lanthane, pourtant non détecté en DRX (Figure 55), étant très sensible à l'humidité dans l'air, il pourrait alors former de l'hydroxyde de lanthane selon l'équation E 18.

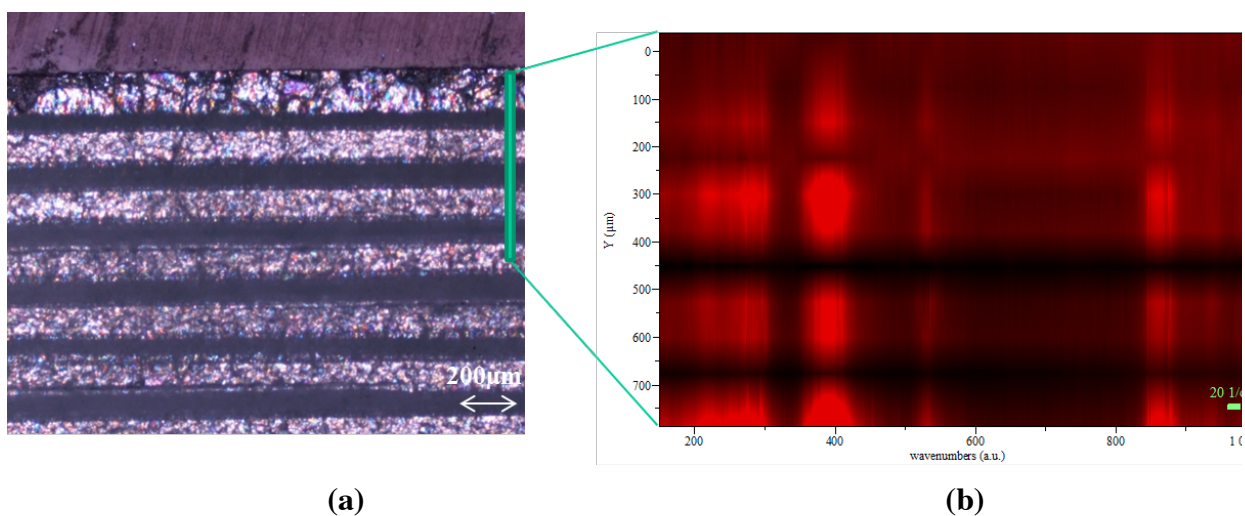


Cette transformation s'accompagne d'un changement de volume, qui pourrait alors expliquer la décomposition de la pastille dès sa sortie du four (processus qui s'amplifie dès lors que la pastille est en contact avec l'air).

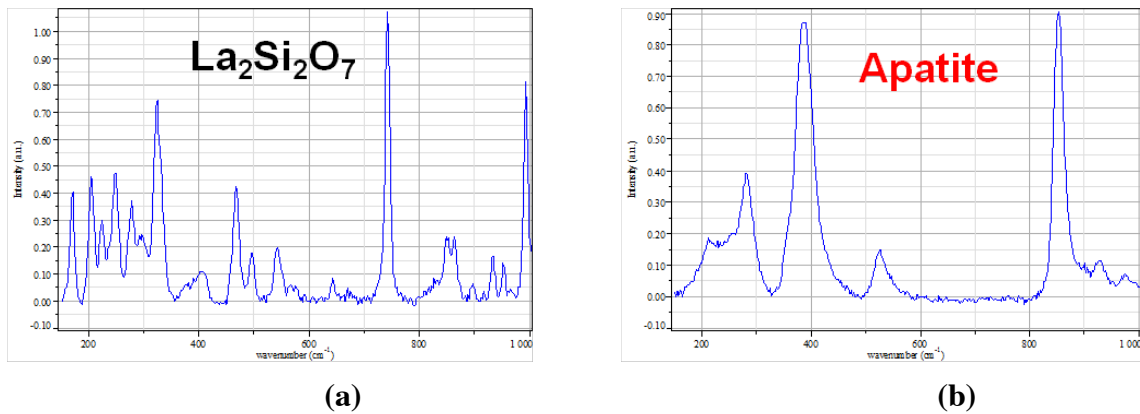
Ces résultats montrent que la phase  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  n'est pas stable au-dessus de  $1600^\circ\text{C}$  contrairement aux données présentées sur le diagramme de phases, qui supposent une stabilité chimique de la phase au-delà de  $1900^\circ\text{C}$ . Il sera alors intéressant de comprendre l'impact de la stabilité de cette phase lors de l'élaboration des multicouches ou bicouches, jusqu'alors traités thermiquement à  $1600^\circ\text{C}$  avec un palier important (supérieur ou égal à 20h).

### III.2.4.2. Etude de la réactivité des phases dans le multicouche

En accord avec les études précédentes de Fukuda *et al.* [78;81-84], un cycle de frittage réactif à  $1600^\circ\text{C}$  pendant 20h a été appliqué à un matériau multicouche. L'observation en lame mince de ce matériau en lumière polarisée montre la présence de plusieurs phases (Figure 56 (a)). Une cartographie linéaire du bord de l'échantillon vers le cœur a été réalisée par spectroscopie Raman afin d'avoir des informations sur les phases en présences (Figure 56 (b)). L'axe des abscisses sur cette cartographie Raman correspond aux nombre d'onde du spectre (entre 20 et  $1000\text{ cm}^{-1}$ ) et l'axe des ordonnées correspond au déplacement du faisceau sur l'échantillon (de 0 à  $800\text{ }\mu\text{m}$  par pas de  $75\text{ }\mu\text{m}$ ). La cartographie Raman présentée à la Figure 56 (b) a ainsi été reconstruite à partir du signal émis par la phase apatite (Figure 57 (b)). Ainsi, les zones en rouge correspondent à des zones contenant l'oxyapatite et les zones en noire aux zones sans apatite. Les acquisitions Raman effectuées dans la zone sombre (Figure 56 (a)) donne un spectre qui correspond à celui enregistré sur de la poudre pure de la phase  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (Figure 57 (a)).



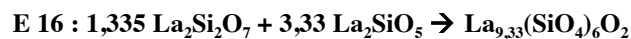
**Figure 56 : (a) Observation par microscopie optique d'une lame mince de la pastille multicouche frittée à  $1600^\circ\text{C}/20\text{h}$  (b) Cartographie Raman linéaire sur la zone, représentée en vert, du matériau multicouche**



**Figure 57 : Spectres de diffusion Raman (a) de  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (b) de l'oxyapatite**

La cartographie Raman indique la présence de deux phases à l'issue du frittage réactif (Figure 56 (b)) :  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (en noir sur la Figure 56 (b) et la Figure 57 (a)) et l'oxyapatite (en rouge sur la Figure 56 (b) et la Figure 57 (b)). La phase  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  n'est pas détectée et semble donc entièrement consommée pendant le frittage réaction.

Ces résultats confirment la formation d'oxyapatite (zone plus claire/brillante observée par microscopie optique sur la Figure 56 (a)) et la disparition de la phase  $\text{La}_2\text{SiO}_5$ . La seconde phase plus sombre observée sur la Figure 56 (a) correspond à la phase  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Ce réactif est supposé en excès dans cette configuration de multicouche, ce que confirme la réaction type de l'équation E 16 (rappelé ci-après) :

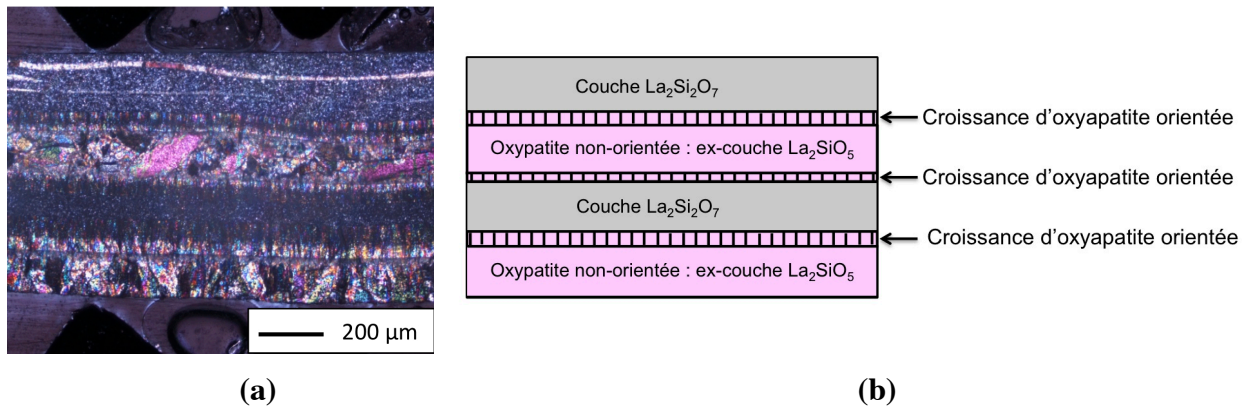


En ce qui concerne la disparition de la phase  $\text{La}_2\text{SiO}_5$ , deux hypothèses peuvent être émises :

- soit elle est entièrement consommée dans la réaction de l'équation E 16.
- soit elle s'est décomposée comme cela a été observé lors du frittage indépendant des phases O5 et O7.

La deuxième hypothèse nous semble actuellement la plus probable.

La Figure 58 (a) présente une image, obtenue par microscopie optique, d'un échantillon multicouche contenant moins de couche que le précédent (Figure 56 (a)). Un schéma, proposé à la Figure 58 (b), permet de mieux visualiser les différentes phases en présence.



**Figure 58 : (a) Image de microscopie optique d'une lame mince d'une pastille multicouche (b) Représentation schématique des phases observées**

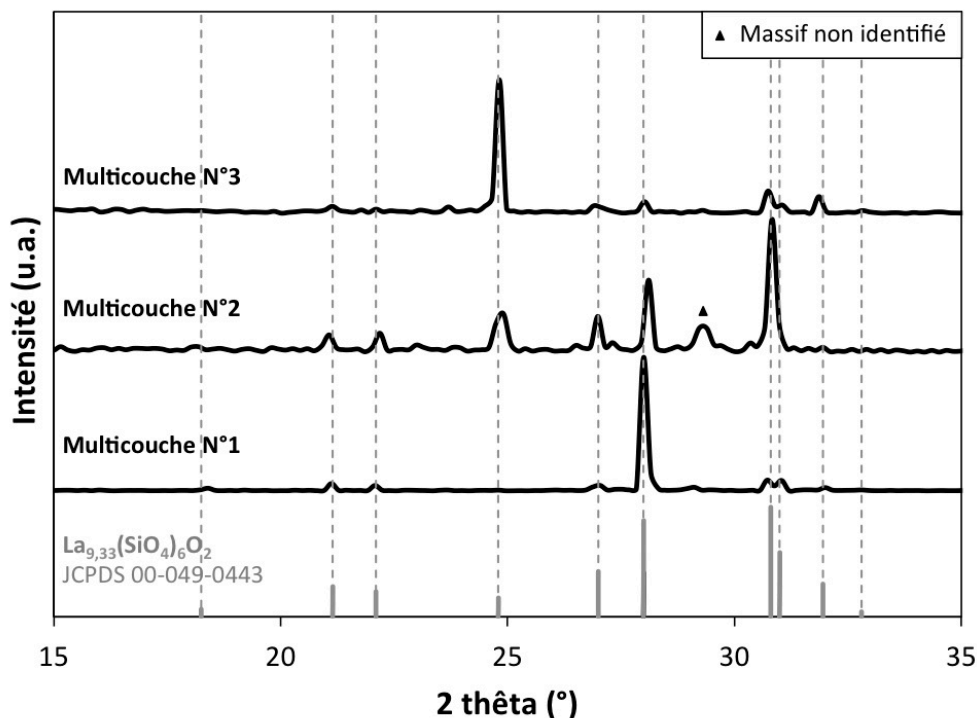
L'alternance de couches observée par microscopie optique en lumière polarisée sur une lame mince des matériaux multicouches pourrait alors être décrite de la façon suivante (en partant du haut de l'échantillon présenté à la Figure 58 (a)):

- une première couche de la phase  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  qui n'a pas réagi (Equation E 16)
- des cristaux d'oxyapatite orientés perpendiculairement à l'ancienne interface  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{La}_2\text{SiO}_5$  (formation de colonnes qui pourraient être orientées selon l'axe c de la structure)
- des cristaux d'oxyapatite ayant subi un grossissement granulaire important et qui semblent être orientés de façon aléatoire (croissance importante de cristaux dans des directions aléatoires de l'espace). Ils se sont formés sur l'ancienne couche de  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  qui a disparu (voir hypothèses précédentes)
- à nouveau, une fine couche d'oxyapatite formant des colonnes correspondant à l'ancienne interface  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{La}_2\text{SiO}_5$
- puis à nouveau une couche de  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  n'ayant pas réagi
- à nouveau, une fine couche d'oxyapatite formant des colonnes correspondant à l'ancienne interface  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{La}_2\text{SiO}_5$
- la couche inférieure restante correspond également à une ancienne couche de  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  qui a disparu et qui a été analysée par DRX dans la suite.

La formation de cristaux d'oxyapatite orientés dans une même direction (croissance colonnaire) semble être initiée préférentiellement à partir de la couche de  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . La décomposition prématurée supposée de  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  en oxyapatite pourrait être à l'origine du blocage de la croissance de ces cristaux et modifier la réaction de germination-croissance de

l'oxyapatite à l'interface. En effet, les résultats précédents, sur la stabilité chimique en température de la phase  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  seule, ont montré que cette phase se décomposait en oxyapatite, en formant de gros grains présentant des orientations aléatoires (Figure 55).

Afin d'étudier la décomposition de la couche O5, la face inférieure (zone brillante) du multicouche présenté à la Figure 58 a été analysée par DRX (Figure 59, multicouche N°1). Ces analyses (Figure 59) ont également été répétées sur des échantillons obtenus dans les mêmes conditions que celui présentés à la Figure 58 (multicouches N°2 et N°3).



**Figure 59 : Analyse DRX réalisée après traitement thermique des multicouches sur la face initialement formée de la phase O5**

Ces diffractogrammes confirment les études réalisées précédemment montrant que la phase  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  se décompose pour former la phase apatite selon un mécanisme qui reste encore méconnu. En outre, les cristaux d'oxyapatite formés présentent des orientations préférentielles totalement aléatoires d'un échantillon à l'autre en accord avec la micrographie présentée à la Figure 58 (a). Le rapport des intensités des pics de diffraction de l'apatite est totalement modifié en comparaison du diffractogramme enregistré sur de la poudre d'apatite.

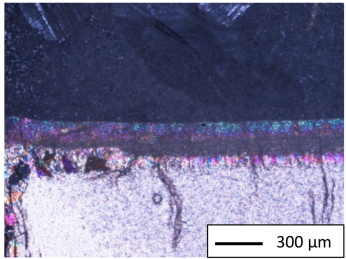
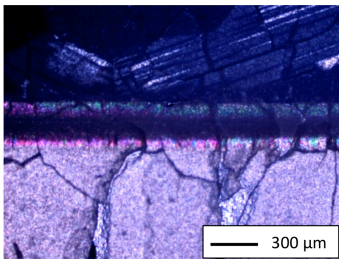
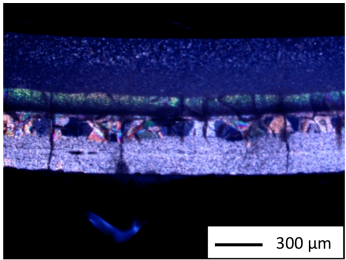
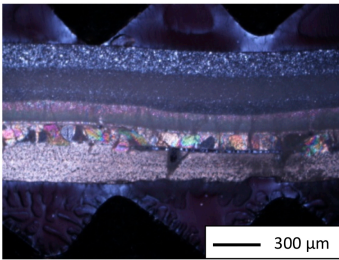
L'ensemble de ces résultats reste en adéquation avec l'étude réalisée sur les phases seules et soulève de nombreuses questions sur la stabilité de la phase  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  lors de la

montée en température. Des études complémentaires doivent encore être menées afin de déterminer la température optimale permettant d'effectuer un frittage réactif amenant à la germination puis croissance orientée de l'oxyapatite.

Une des solutions serait de réaliser des essais de frittage à plus basses températures (inférieures à 1600°C) sur une longue durée afin d'éviter la décomposition directe de la phase O5 et d'étudier sa réactivité avec la phase O7 pour former des cristaux d'apatite. Une deuxième montée en température (supérieure à 1600°C) pourrait être associée à ce traitement afin de promouvoir une croissance importante (et éventuellement dirigée) des cristaux d'apatite formés. Il serait également intéressant de respecter au mieux les proportions stœchiométriques des deux phases définies dans l'équation E 16.

### **III.2.5. Impact du procédé de mise en forme**

Afin d'étudier l'influence du procédé de synthèse des poudres de  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  et  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  sur l'orientation des cristaux d'oxyapatite, deux lots de poudres de chaque composition ont été synthétisés, l'un au SPCTS et l'autre au NITECH. Des bicouches ont été élaborés à partir de ces poudres soit par coulage en bande soit par co-pressage, afin d'étudier également l'influence du procédé. Après frittage à 1600°C pendant 20 h avec une rampe de 5°C/min, des lames minces de ces bicouches ont été réalisées et observées au microscope optique à lumière polarisée (Tableau 6).

	Poudres synthétisées au NITECH	Poudres synthétisées au SPCTS
Co-pressage	 <p>N° 1</p>	 <p>N° 2</p>
Coulage en bande	 <p>N° 3</p>	 <p>N° 4</p>

**Tableau 6 : Vue transverse d'une lame mince, par microscopie optique avec une lumière polarisée, des bicouches après traitement thermique à 1600°C pendant 20h**

Les micrographies présentées dans le Tableau 6 correspondent à des bicouches O5-O7 élaborées soit par coulage en bande, soit par co-pressage, à partir de réactifs synthétisés soit au NITECH, soit au SPCTS.

La spectroscopie Raman, dont les résultats ont été présentés dans le paragraphe III.2.4.2, a permis de montrer que les phases sombres correspondaient à la phase  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Cette phase n'aurait pas totalement réagi, alors que la phase  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  semble s'être transformée en oxyapatite. En effet, les phases plus claires ou colorées correspondraient à de l'oxyapatite plus ou moins orientée (les couches colorées correspondent à de l'apatite orientée aléatoirement dans le cas des échantillons N°3 et 4 du Tableau 6).

Ainsi, quel que soit le procédé de mise en forme, ces micrographies montrent que la réaction de formation de l'oxyapatite n'est pas totale et qu'il subsiste des traces des réactifs.

De plus, le Tableau 6 met en évidence des différences importantes d'orientation de la couche d'oxyapatite entre les échantillons préparés par co-pressage et ceux élaborés par coulage en bande, alors que l'origine de la poudre de départ semble ne pas avoir d'impact sur



l'orientation des cristaux d'apatite après frittage. En effet, dans le cas des échantillons élaborés par co-pressage (N°1 et 2, Tableau 6), quelle que soit l'origine des poudres utilisées, une couche d'oxyapatite orientée est visible à l'interface entre les couches constituées à l'origine de O5 et O7, comme cela avait été observé précédemment au Nitech Institut [78].

Dans le cas des échantillons élaborés par coulage en bande (N°3 et 4, Tableau 6), que les poudres aient été synthétisées au NITECH ou au SPCTS, une couche d'oxyapatite est bien visible entre les deux couches constituées à l'origine de O5 et de O7, mais une partie seulement des cristaux d'oxyapatite sont orientés dans le sens de la diffusion : ceux présent du côté de la couche O7. Les cristaux d'oxyapatite présents au niveau de la couche constituée, à l'origine, de la phase O5, sont au contraire orientés de manière aléatoire. Le procédé de mise en forme employé semble donc avoir un impact très significatif sur l'orientation des cristaux des cristallites d'oxyapatite.

Dans un deuxième temps, l'impact du procédé de mise en forme de chacune des phases ( $\text{La}_2\text{SiO}_5$  et  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ) sur l'orientation des cristaux d'oxyapatite a été étudié. Le Tableau 7 présente les microstructures des bicouches  $\text{La}_5\text{Si}_2\text{O}_5/\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  frittées à  $1600^\circ\text{C}$  pendant 20 heures, obtenues à partir de pastilles pressées ou de bandes coulées puis assemblées par thermocompression à  $80^\circ\text{C}$  sous 10MPa pendant 5 minutes ou par co-pressage.

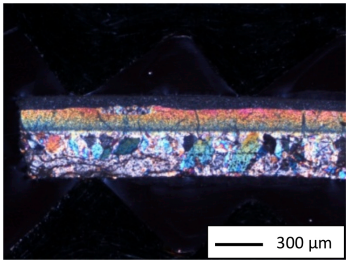
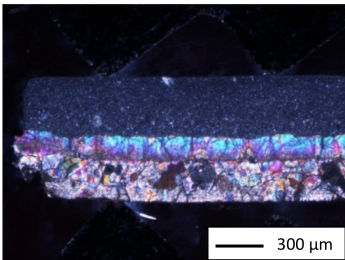
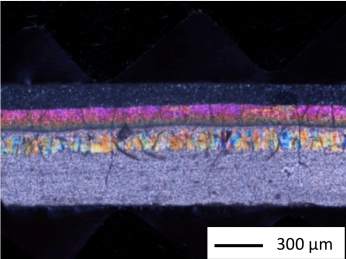
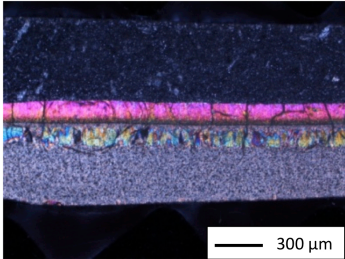
	O7 bande	O7 pastille
O5 bande		
O5 pastille		

Tableau 7 : Observation optique de lames minces de bicouche  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{La}_2\text{SiO}_5$  après traitement thermique à  $1600^\circ\text{C}$  pendant 20h



Les micrographies présentées dans le Tableau 7 révèlent que les cristaux constituant la couche d'oxyapatite sont orientés de manière aléatoire, uniquement dans le cas où la bande  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  a été élaborée par coulage en bande. En effet, dans le cas où la couche  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  est élaborée par pressage, une couche d'oxyapatite orientée dans le sens de la diffusion est visible, en accord avec les observations précédemment effectuées au NITECH [78], et ce quel que soit le procédé de mise en forme de la couche  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Ainsi, nous supposons que le procédé de mise en forme a un impact sur la stabilité de la phase  $\text{La}_2\text{SiO}_5$ . Dans le cas du coulage en bande, la présence de liants et de plastifiants dans le multicouche en cru pourrait favoriser la décomposition de la phase  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  pendant le traitement thermique. Cette décomposition prématurée de la phase  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  en oxyapatite pendant le traitement thermique ne permettrait pas d'obtenir des cristaux orientés selon la direction 001. L'élaboration d'oxyapatite avec une microstructure orientée, par la technique proposée par Fukuda *et al.* [78], implique donc que la phase  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  reste stable à haute température, ce qui n'est pas possible actuellement avec l'utilisation du procédé de coulage en bande en raison de la présence d'organiques, qui semblent conduire à une décomposition prématurée de cette phase à basse température (dès  $1600^\circ\text{C}$ ). La stabilité de la phase  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  pourrait éventuellement être améliorée en réalisant les traitements thermiques sous atmosphère enrichie en oxygène en vue de favoriser l'élimination des organiques à basse température.

### III.2.6. Conclusion

Dans l'objectif de réaliser des membranes d'oxyapatite à microstructure orientée, des essais visant à adapter la technique d'orientation par diffusion réactive, proposé par Fukuda *et al.* [78], ont été réalisés sur des architectures multicouches  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  -  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  élaborées par coulage en bande. Dans un premier temps, une étude du comportement en température de pastilles de  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  et  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  élaborées par pressage uniaxial a été réalisée. Cette étude a révélé que la phase  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  n'était pas stable au-dessus de  $1600^\circ\text{C}$ , en particulier en présence d'organiques tels que l'huile utilisée comme lubrifiant pour faciliter l'étape de pressage de la pastille O5. Cette tendance a été confirmée par la suite lors de l'étude de matériaux multicouches élaborés par coulage en bande. En effet, après frittage réactif, il a été observé que la couche de O5 s'était totalement transformée en une couche d'oxyapatite dont les cristaux n'étaient pas orientés dans le sens de la diffusion. Afin de mieux comprendre ce phénomène, des tests ont été réalisés sur des bicouches dont chaque couche était élaborée soit

par coulage en bande, soit par pressage. Ces derniers ont révélé que la transformation de la couche  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  en oxyapatite, non orientée selon l'axe  $c$ , existait seulement dans le cas où la couche de  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  avait été élaborée par coulage en bande. Au contraire, dans le cas où la couche de  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  avait été élaborée par pressage, une couche d'oxyapatite orientée dans la direction de la diffusion a pu être observée, quel que soit le procédé d'élaboration de la couche  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Des investigations supplémentaires sont donc nécessaires pour améliorer la stabilité de la phase O5 à haute température, avant de pouvoir utiliser la technique du coulage en bande en vue d'élaborer des membranes d'oxyapatite à microstructure orientée.

### III.3. Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, des échantillons d'oxyapatite de différentes stœchiométries ont été élaborés par pressage isostatique en vue des mesures électrochimiques par spectroscopie d'impédance, tandis que des membranes ont été élaborées par coulage en bande à partir de la poudre d'oxyapatite de composition la plus prometteuse,  $\text{La}_{9,60}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,405}$ , en vue des mesures de semi-perméation. Les différentes caractérisations effectuées sur ces échantillons ont révélé qu'ils étaient purs et relativement denses ( $d_{\text{rel}} > 96,5\%$ ), ce qui satisfait aux conditions requises en vue des caractérisations électrochimiques.

La seconde partie de ce chapitre s'est attachée à développer un procédé d'élaboration d'oxyapatite à microstructure orientée, en couplant la technique de diffusion réactive entre les phases  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  et  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  décrite par Fukuda *et al.* [78] au procédé de coulage en bande qui permettrait d'élaborer de plus grandes quantités de matériau et ainsi d'ouvrir la voie à une production industrielle d'électrolytes à haute performance pour piles IT-SOFC. Cependant, l'utilisation de composés organiques lors de l'élaboration des suspensions de coulage s'est révélée être problématique dans le cas de la phase O5. En effet, la stabilité de cette phase à haute température est probablement limitée à 1525-1600°C lorsque des organiques sont utilisés dans le procédé d'élaboration, ce qui conduit à une décomposition prématurée de la phase O5 en oxyapatite. Cette décomposition prématurée empêche le processus d'orientation selon la direction 001 d'une couche d'oxyapatite à haute température. Des études complémentaires, visant à mieux comprendre le phénomène de décomposition de la phase O5 en présence d'organiques, sont nécessaires afin d'optimiser par la suite le procédé

d'élaboration des multicouches par coulage en bande, et ainsi d'obtenir des membranes d'oxyapatites à microstructure orientée. D'autre part, il serait intéressant d'améliorer le procédé en optimisant les quantités initiales des phases O7 et O5, ainsi que la température de frittage.

Le chapitre suivant s'est attaché dans un premier temps à caractériser les propriétés électriques sous air des échantillons d'oxyapatite de différentes compositions élaborés par pressage isostatique, et à mesurer, par semi-perméation à l'oxygène, le nombre de transport de l'oxygène. Dans un second temps, les travaux de cette thèse se sont intéressés plus particulièrement à déterminer, si les matériaux d'oxyapatite, en présence d'une atmosphère riche en hydrogène (sous forme de  $H_2$  ou  $H_2O$ ), pouvaient présenter une conductivité protonique. Pour cela, il a été décidé de modifier le montage de semi-perméation du laboratoire afin de pouvoir mesurer la conductivité protonique des matériaux retenus pour cette étude.

## **Chapitre IV. Caractérisations électrochimiques**

L'objectif de ce chapitre est de caractériser dans un premier temps les propriétés de conduction anionique des échantillons d'oxyapatite, puis dans un second temps de déterminer si ce matériau peut présenter des propriétés de conduction protonique en présence d'hydrogène. La seconde partie de ce chapitre vise donc à décrire la mise en place d'un dispositif expérimental original permettant de mesurer le nombre de transport de matériaux conducteurs protoniques.

### **IV.1. Caractérisation de la conductivité anionique**

#### **IV.1.1. Mesure de la conductivité totale de l'oxyapatite par spectroscopie d'impédance complexe**

##### **IV.1.1.1. Préparation des échantillons et description du montage**

Les barreaux de diamètre 6 mm, mis en forme par pressage isostatique et frittés à 1550°C, ont été découpés avec une scie à fil diamantée en pastilles d'environ 2 mm d'épaisseur dont chacune des faces a été recouverte de laque de platine (Ferro 6402-1001, CDS). Un traitement thermique sous air à 1000°C pendant 1h, avec des rampes de montée et de descente en température respectivement de 5°C/min et de 2°C/min, a ensuite été appliqué sur les échantillons afin de fixer les électrodes de platine. A noter que des électrodes de platine ont été déposées, dans les mêmes conditions, sur les faces d'échantillons constitués des phases secondaires  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  et  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  (synthétisées au Chapitre II) qui ont été mises en forme au préalable par pressage uniaxial et frittées à 1700°C pendant 4h.

Les mesures ont été réalisées sur des cellules symétriques (une électrode de Pt sur chaque face de l'électrolyte) entre 300 et 500°C, selon la méthode de l'impédance complexe, à l'aide d'un impédancemètre SOLARTRON 1260, sous air, avec un balayage en fréquence de 1 et  $5.10^6$  Hz, et une amplitude du signal sinusoïdal de la tension appliquée de 100 mV.

Les spectres d'impédance complexe obtenus, sous forme de diagrammes de Nyquist, ont été déconvolués avec le logiciel Z-live développé par S. Georges [245] afin de déterminer la résistance totale des échantillons. La conductivité totale a ensuite pu être calculée d'après la relation :

$$E\ 19 : \sigma = \frac{e}{S.R}$$

Où  $e$  est l'épaisseur,  $S$  l'aire de la surface des électrodes et  $R$  la résistance totale de l'échantillon.

L'énergie d'activation ( $E_a$ ) a été calculée en affinant les données de conductivité en utilisant la relation d'Arrhenius (cas de conduction activée thermiquement) :

$$E\ 20 : \sigma \cdot T = \sigma_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{k.T}\right)$$

Où  $\sigma$ ,  $\sigma_0$ ,  $E_a$ ,  $k$ ,  $T$  correspondent respectivement à la conductivité totale, au facteur pré-exponentiel, à l'énergie d'activation, à la constante de Boltzmann et à la température en kelvin.

#### IV.1.1.2. Résultats

A la Figure 60 est présenté un exemple de diagramme de Nyquist obtenu à 320°C pour la composition  $La_{9,13}(SiO_4)_6O_{1,7}$ . Les contributions des grains, des joints de grains et des électrodes ont été déconvoluées à l'aide d'un circuit parallèle équivalent.

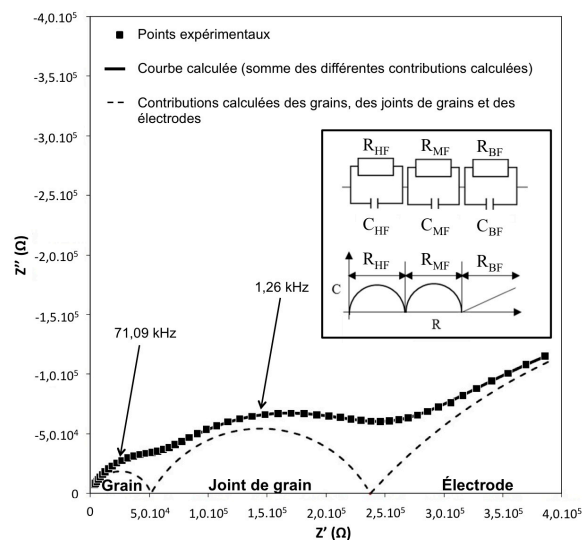


Figure 60 : Exemple de déconvolution, à l'aide du logiciel Z-live, d'un spectre d'impédance complexe mesuré à 320°C pour la composition d'oxyapatite  $La_{9,13}(SiO_4)_6O_{1,7}$

La résistance totale de l'électrolyte a été calculée en additionnant les résistances des hautes fréquences ( $R_{HF}$ ) et des moyennes fréquences ( $R_{MF}$ ), correspondant respectivement aux contributions des grains et des joints de grain. A la Figure 61 est présenté le diagramme d'Arrhenius du logarithme de la conductivité totale (corrigé par la température) en fonction de l'inverse de la température. Les conductivités extrapolées à 800°C et les valeurs d'énergie d'activation sont listées dans le Tableau 8.

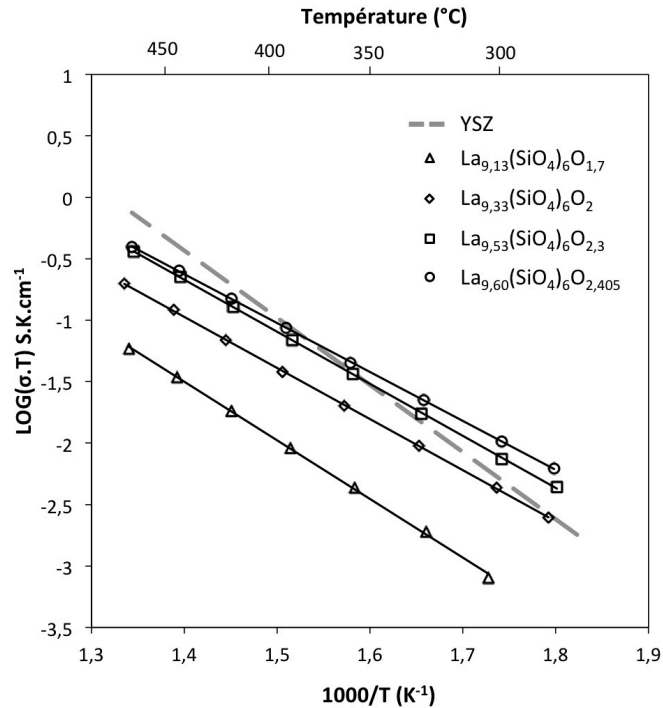


Figure 61 : Diagramme d'Arrhenius des compositions d'oxyapatite for the  $\text{La}_{9,13}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1,7}$ ,  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ,  $\text{La}_{9,53}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,3}$  et  $\text{La}_{9,60}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,405}$ . Les données sont comparées avec celles de la zircone ytriée (YSZ) [246]

Composition	Conductivité à 320°C (S.cm <sup>-1</sup> )	Conductivité calculée à 800°C (S.cm <sup>-1</sup> )	Energie d'activation (eV)
$\text{La}_{9,13}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1,7}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$0,3 \cdot 10^{-2}$	0,95
$\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	$7,3 \cdot 10^{-6}$	$0,5 \cdot 10^{-2}$	0,83
$\text{La}_{9,53}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,3}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	0,84
$\text{La}_{9,60}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,4}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	0,79
YSZ [246]	$8,9 \cdot 10^{-6}$	$6,7 \cdot 10^{-2}$	1,08

Tableau 8 : Conductivités mesurées à 320°C et extrapolées à 800°C, et valeurs d'énergie d'activation pour les compositions d'oxyapatite  $\text{La}_{9,13}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1,7}$ ,  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ,  $\text{La}_{9,53}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,3}$ ,  $\text{La}_{9,60}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,405}$  et pour YSZ

Comme le montrent la Figure 61 et le Tableau 8, la conductivité totale des échantillons d'oxyapatite est directement corrélée à la quantité d'oxygène présent dans la structure apatite. L'énergie d'activation la plus élevée (0,95 eV) est obtenue pour la composition d'oxyapatite contenant le moins d'oxygène, autrement dit la composition sous-stœchiométrique en oxygène. Pour les compositions stœchiométriques et sur-stœchiométriques, l'énergie d'activation mesurée est d'environ 0,8 eV, ce qui suggère que le mécanisme de conduction dans ces compositions est similaire. Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature [28;29;66;82;145;162] et confirment que la conductivité anionique dans les oxyapatites est favorisée par l'insertion d'ions oxydes interstitiels [33;44;59;60]. Ces mesures ont donc permis d'identifier la meilleure composition d'oxyapatite,  $\text{La}_{9,60}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,405}$ , qui possède une conductivité totale de l'ordre de  $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $800^\circ\text{C}$ , et l'énergie d'activation la plus basse (0,79 eV).

La conductivité des phases secondaires  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  et  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  a également été étudiée par spectroscopie d'impédance, mais leur résistivité était si grande qu'il n'a pas été possible de faire des mesures en dessous de  $500^\circ\text{C}$  (limite de détection de l'appareil). Les valeurs de conductivité de ces phases à  $650^\circ\text{C}$  sont très faibles, de l'ordre de  $4,2 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$  pour la phase  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  et de  $2,8 \cdot 10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$  pour la phase  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . En comparaison, dans l'étude d'Amezawa *et al.* [218] présentée dans la partie II.4.1.1, la conductivité de  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  mesurée à  $800^\circ\text{C}$  sous un mélange Ar - 1%  $\text{O}_2$  était de  $1,6 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ . Par extrapolation (aucune mesure n'ayant été réalisée sur ce composé en-dessous de cette température), la conductivité de ce composé à  $650^\circ\text{C}$  serait également très faible, de l'ordre de  $10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ . Ceci confirme le caractère très résistif de ces phases secondaires et la nécessité d'éviter leur formation lors de la synthèse de l'oxyapatite.

Dans un second temps, nous avons vérifié que les matériaux d'oxyapatite étaient bien des conducteurs ioniques purs en mesurant leur nombre de transport anionique à l'aide de la technique de semi-perméation à l'oxygène.

## IV.1.2. Mesure du nombre de transport anionique par la technique de semiperméation à l'oxygène

### IV.1.2.1. Description du montage

Suite à la mesure de la conductivité totale de l'oxyapatite en fonction de la température par spectroscopie d'impédance, ce matériau a été caractérisé électrochimiquement par la technique de semi-perméation à l'oxygène, afin de mesurer le nombre de transport ionique  $t_i$  et ainsi vérifier qu'il s'agit bien d'un conducteur ionique pur ( $t_i > 0,99$ ). Le montage utilisé dans le cadre de cette thèse (Figure 62), a été développé initialement en collaboration avec le LEPMI de Grenoble en vue de mesurer la conductivité ionique à  $O^{2-}$  de matériaux de structure pérovskite.

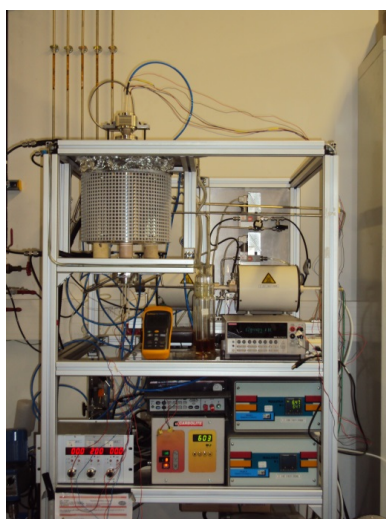


Figure 62 : Dispositif expérimental de semi-perméation à l'oxygène

L'origine de la migration de l'espèce chimique à travers le matériau est le gradient de pression partielle d'oxygène (ou une différence de potentiel chimique). Nous supposons ici que les étapes de diffusion gazeuse et les cinétiques d'échange à la surface du matériau ne sont pas limitantes. Pour cela, les deux faces de nos pastilles sont recouvertes d'une laque de Pt en vue d'augmenter les cinétiques d'échanges de surface avec l'oxygène.

La Figure 63 montre une coupe schématique du réacteur. La membrane est scellée entre deux tubes en alumine grâce à des joints d'or. En effet, Vivet *et al.* ont démontré la contamination de la surface de la membrane dans le cas de l'utilisation d'un scellement verre



[<sup>247</sup>]. L'étanchéité du dispositif est réalisée à 970°C afin de ramollir le joint en or. La troisième chambre, dite chambre de garde, permet de vérifier l'absence ou de limiter les fuites de gaz à travers les joints en or. Une fois l'étanchéité obtenue, les pointes et électrodes sont mises en contact avec la surface de la membrane. La surface utile de membrane est d'un peu plus de 3 cm<sup>2</sup> dans le montage.

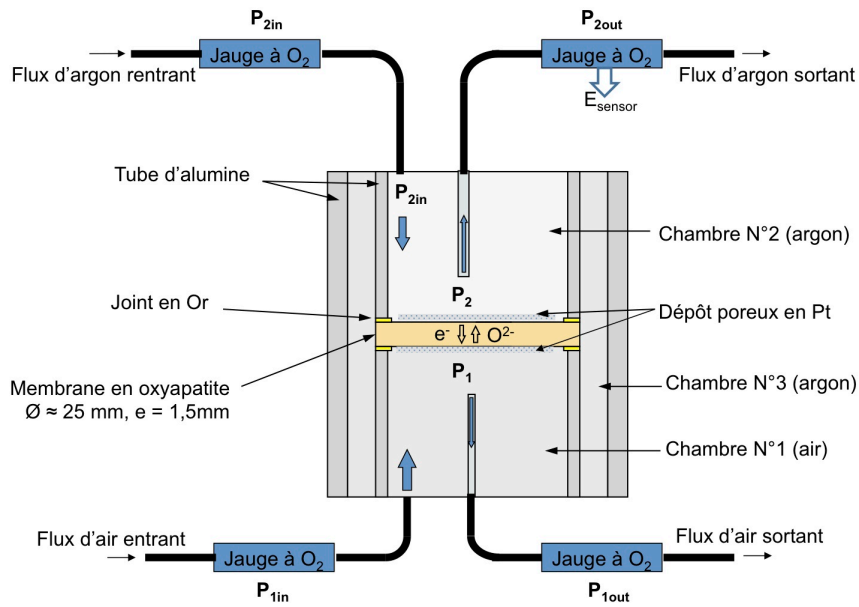


Figure 63 : Schéma du réacteur de semi-perméation à l'oxygène [<sup>247</sup>]

Le flux de semi-perméabilité est calculé grâce à la relation:

$$E\ 21 : J_{O_2} = \frac{f_{Ar} (P_{2out} - P_{2in})}{V_m S}$$

où  $f_{Ar}$  est le débit d'argon (200 ml.min<sup>-1</sup>),  $V_m$  le volume molaire d'argon (L.mol<sup>-1</sup>),  $S$  la surface utile de membrane (m<sup>2</sup>),  $P_{2out}$  la pression partielle d'oxygène dans l'argon en sortie et  $P_{2in}$  la pression partielle d'oxygène dans l'argon en entrée.

La pression partielle d'oxygène  $P_{2out}$ , contenue dans le flux d'argon sortant de la chambre de faible  $P_{O_2}$ , peut être calculée à partir de la loi de Nernst :

$$E\ 22 : E_{\text{sensor}} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{2out}}{P_{O_2(\text{air})}}$$

où  $E_{\text{sensor}}$  est la force électromotrice fournie par la jauge électrochimique à oxygène (voir annexe 1).  $R$ ,  $T$  et  $F$  sont la constante des gaz parfaits, la température en Kelvin et la constante de Faraday, respectivement.  $P_{O_2(\text{air})}$  (avec  $P_{O_2(\text{air})} = 0,21$ ) correspond à la pression partielle d'oxygène dans l'air.

#### IV.1.2.2. Calcul de la conductivité ionique ou électronique à partir du modèle de Wagner

##### IV.1.2.2.1 Cas général

Les lois établies par Wagner pour décrire les phénomènes de transports dans les solides s'appuient sur la thermodynamique des processus irréversibles [248]. L'électroneutralité est supposée être respectée « localement », c'est-à-dire qu'il y a compensation des flux de charges entre électrons et ions dans le matériau. On suppose également que les écarts à l'équilibre sont faibles dans le volume du matériau et que les grandeurs varient suffisamment lentement dans l'espace et dans le temps pour que le flux d'un porteur de charge  $k$  corresponde à une expression linéaire :

$$\text{E 23 : } j_k = -L_{kk} \text{grad}(\mu_k)$$

où  $k=e$  ou  $i$  désigne respectivement l'électron ou l'ion oxygène,  $L_{kk}$  le coefficient général de transport défini par Onsager et  $\tilde{\mu}_k$  le potentiel électrochimique de l'espèce  $k$ .

Le coefficient d'Onsager  $L_{kk}$  peut être relié par la relation de Nernst-Einstein à la conductivité électrique de l'espèce  $k$  ( $\sigma_k$ ) et à sa charge ( $z_k$ ) :

$$\text{E 24 : } L_{kk} = \frac{\sigma_k}{z_k^2 F^2}$$

Les termes croisés  $L_{ei}$  et  $L_{ie}$  sont généralement négligés (en l'absence de phénomènes de couplage). Ces termes s'annulent donc dans l'équation générale et la relation E 23 prend alors la forme suivante :

$$\text{E 25 : } j_k = -\frac{\sigma_k}{z_k^2 F^2} \text{grad}(\tilde{\mu}_k)$$

Le potentiel électrochimique de l'espèce  $k$  est défini par :

$$\text{E 26 : } \tilde{\mu}_k = \mu_k + z_k F \Phi$$

où  $\mu_k$  est le potentiel chimique de l'espèce  $k$  et  $\Phi$  le potentiel électrique.

D'après Wagner, l'équilibre thermodynamique dans le matériau n'est localement pas perturbé en l'absence d'un champ électrique. Le principe d'électroneutralité est respecté :

$$\text{E 27 : } z_i j_i + z_e j_e = 0$$

Les relations E 25 et E 26 sont introduites dans la relation E 27 et donnent l'expression du flux sous la forme (en accord avec la loi d'Ohm) :

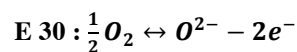
$$\text{E 28 : } F \text{grad}(\Phi) = - \frac{1}{z_i z_e} \frac{\sigma_i \text{grad}(\mu_i) + \sigma_e \text{grad}(\mu_e)}{\sigma_i + \sigma_e}$$

La relation E 28 définit la diffusion du champ électrique dans le matériau. L'établissement du champ électrique vient modifier la diffusion des espèces chargées [249]. En combinant cette équation avec la relation E 25, le flux de lacunes est obtenu :

$$\text{E 29 : } j_i = \frac{\sigma_i}{z_i^2 F^2} \text{grad}(\mu_i) + \frac{\sigma_i}{z_i^2 z_e F^2} \frac{\sigma_i \text{grad}(\mu_i) + \sigma_e \text{grad}(\mu_e)}{\sigma_i + \sigma_e}$$

#### IV.1.2.2.2 Cas de la semi-perméation à l'oxygène pour un conducteur ionique:

Dans le phénomène de semi-perméabilité à l'oxygène, le dioxygène se dissocie et se recombine à la surface de la membrane en anions  $O^{2-}$ . Ceci peut se traduire par la réaction:



En supposant que l'équilibre local est atteint (hypothèse de base de la théorie de Wagner), la réaction E 30 peut alors être exprimée sous la forme de l'équilibre de potentiels chimiques.

$$\text{E 31 : } \frac{1}{2} \mu_{O_2} = \mu_i - 2\mu_e$$

Dans le cas de notre matériau,  $z_i=+2$ , ce qui correspond à la charge effective d'une lacune d'oxygène complètement ionisée et  $z_e=-1$ , ce qui correspond à la charge effective d'un électron. La relation E 29 du flux de lacunes prend alors la forme :

$$\text{E 32 : } j_i = -\frac{1}{8F^2} \frac{\sigma_i \sigma_e}{\sigma_i + \sigma_e} \text{grad}(\mu_{O_2})$$

De plus, nous avons :

$$\text{E 33 : } 2j_i = 2j_{O_2} = J_{O_2}$$

Nous pouvons finalement définir la forme locale de la loi de Wagner :

$$\text{E 34 : } J_{O_2} = -\frac{1}{16F^2} \frac{\sigma_i \sigma_e}{\sigma_i + \sigma_e} \text{grad}(\mu_{O_2})$$

La membrane est soumise à un gradient de pression partielle d'oxygène et le flux la traversant peut être considéré comme étant unidirectionnel. La relation E 34 peut alors être intégrée uniquement sur l'épaisseur de la membrane :

$$\text{E 35 : } \text{grad}(\mu_{O_2}) = RT \frac{\partial \ln(P_{O_2})}{\partial x}$$

L'équation globale de Wagner pour la diffusion de l'oxygène dans le matériau prend finalement la forme suivante :

$$\text{E 36 : } J_{O_2} = -\frac{RT}{16F^2 L} \int_{P_{O_2}^{rich}}^{P_{O_2}^{lean}} \frac{\sigma_i \sigma_e}{\sigma_i + \sigma_e} d \ln(P_{O_2})$$

où L est l'épaisseur de la membrane,  $P_{O_2}^{rich} = P_1$  et  $P_{O_2}^{lean} = P_2$  les pressions partielles d'oxygène dans le gaz proche des faces soumises aux hautes et faibles  $p_{O_2}$ , respectivement.

Dans le cas où la conductivité ionique est bien supérieure à la conductivité électronique,  $\sigma_i \gg \sigma_e$ , ce qui est fréquent pour les conducteurs ioniques tels que l'oxyapatite, la relation E 37 est obtenue :

$$\text{E 37 : } J_{O_2} = -\frac{RT \sigma_e}{16F^2 L} \int_{P_{O_2}^{rich}}^{P_{O_2}^{lean}} d \ln(P_{O_2})$$

La valeur du flux  $J_{O_2}$  étant connue (calculée grâce à la relation E 21), la relation E 37 permet de calculer la conductivité électronique  $\sigma_e$  du matériau. Connaissant la valeur de la conductivité totale  $\sigma_i$  (mesurée par spectroscopie d'impédance ici) il est alors possible de calculer le nombre de transport électronique  $t_e$ , grâce à la relation:

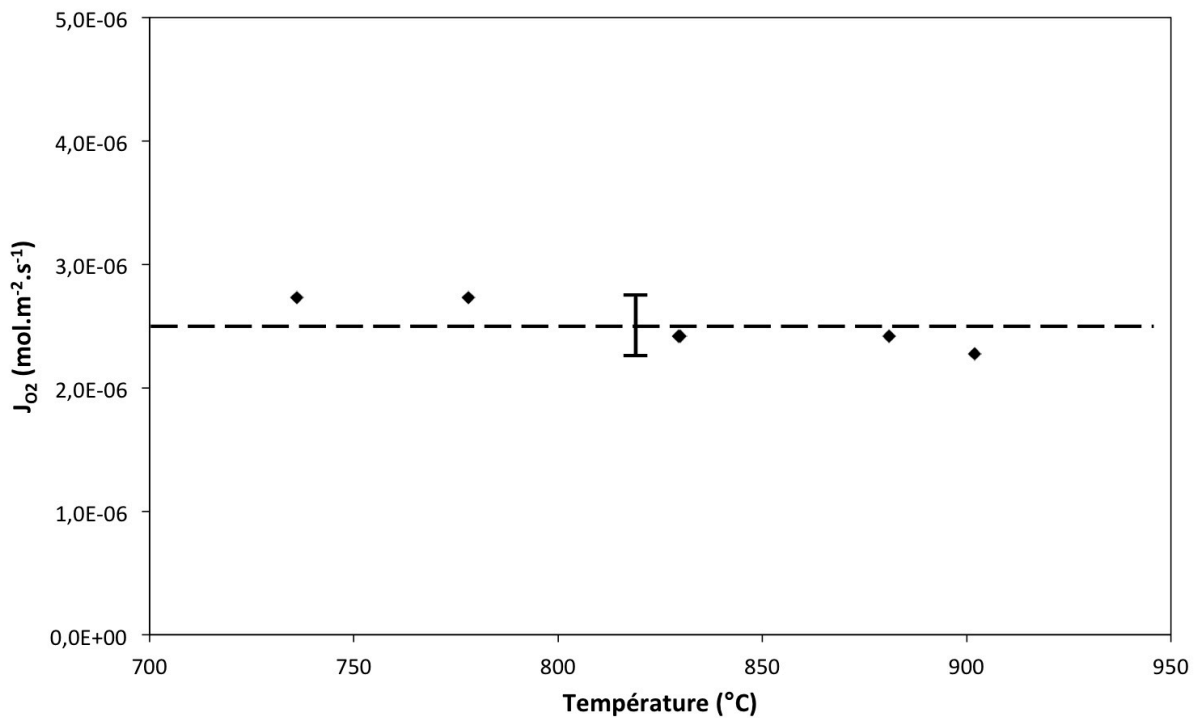
$$\text{E 38 : } t_e = \frac{\sigma_e}{\sigma_t}$$

Le nombre de transport anionique  $t_i$  peut ainsi être calculé:

$$\text{E 39 : } t_i = 1 - t_e$$

### IV.1.2.3. Résultats

Le flux de semi-perméation à l'oxygène a été mesuré sous un gradient air/argon ( $p_{O_2} = 0,21 / 10^{-6}$ ). La Figure 64 présente le flux de semi-perméation à l'oxygène à travers une pastille  $\text{La}_{9,60}\text{Si}_6\text{O}_{26,405}$  en fonction de la température.



**Figure 64 : Flux de semi-perméation à l'oxygène d'une membrane d'oxyapatite de composition  $\text{La}_{9,60}\text{Si}_6\text{O}_{26,405}$  mesuré entre 730 et 900°C**

Comme l'indique cette figure, le flux d'oxygène mesuré diminue légèrement lorsque la température augmente, ce qui est contraire au comportement attendu. Ainsi, le flux mesuré semble être dû à une fuite de gaz à travers la membrane ou le montage, ce qui signifie que le flux d'oxygène lié à la semi-perméation à l'oxygène est en réalité inférieur au flux mesuré. Le

flux moyen mesuré (ligne en pointillés sur la Figure 64) est de  $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  et la dispersion des valeurs autour de la moyenne (représentée par la ligne verticale noire sur la Figure 64) est de  $5 \cdot 10^{-7} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ . La marge d'erreur est relativement importante car le montage de semi-perméation à l'oxygène ne permet pas de détecter avec précision des flux d'oxygène si faibles. Nous pouvons seulement conclure que le flux de semi-perméation à l'oxygène traversant la membrane entre 700 et 900°C est inférieur à  $5 \cdot 10^{-7} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ . Il est à noter que le flux de semi-perméation mesuré dans la présente étude est encore plus faible que celui mesuré par A. Brisse entre 700 et 1000°C sur une membrane d'oxyapatite de composition  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  [25]. Ceci résulte probablement de la haute pureté de la phase d'oxyapatite obtenue à partir du protocole de synthèse décrit dans la partie II.3.

La conductivité électronique calculée (cf équation E 37 partie IV.1.2.2.2) de l'oxyapatite  $\text{La}_{9,60}\text{Si}_6\text{O}_{26,405}$  est donc inférieure à  $3 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$  dans cette gamme de température.

La conductivité totale à 800°C, obtenue par spectroscopie d'impédance (cf partie IV.1.1) étant de  $1 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$  pour la composition  $\text{La}_{9,60}\text{Si}_6\text{O}_{26,405}$ , il est possible de calculer la valeur maximale du nombre de transport électronique (cf équation E 38 partie IV.1.2.2.2) :  $t_e < 3 \cdot 10^{-3}$  à 800°C.

Le nombre de transport anionique  $t_i$  calculé (cf équation E 39 partie IV.1.2.2.2), est donc supérieur à 0,997, ce qui confirme le caractère purement ionique de la conductivité électrique de l'oxyapatite.

#### IV.1.2.4. Conclusion

La caractérisation des propriétés de conduction anionique de l'oxyapatite a consisté, dans un premier temps, à mesurer par spectroscopie d'impédance la conductivité totale des échantillons d'oxyapatite de différentes stœchiométries. Ces mesures ont permis de vérifier que la conductivité dans les oxyapatites était favorisée par l'insertion d'ions oxydes interstitiels [33;44;59;60], et de sélectionner la composition d'oxyapatite la plus prometteuse,  $\text{La}_{9,60}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,405}$  (qui possède une conductivité totale de l'ordre de  $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$  à 800°C et une énergie d'activation de 0,79 eV). Dans un second temps, des tests de semi-perméation à

l'oxygène sur la composition d'oxyapatite sélectionnée ont permis de mesurer un flux d'oxygène extrêmement faible, vraisemblablement en limite de détection de l'appareil. Le nombre de transport électronique de l'oxyapatite entre 700 et 900°C, calculé à partir des résultats obtenus par impédance complexe et par semi-perméation, est inférieur à  $3 \cdot 10^{-3}$ . Cette valeur est en bon accord avec les données de la littérature [25] et confirme le caractère purement ionique de l'oxyapatite (nombre de transport anionique  $t_i$  supérieur à 0,997 entre 700 et 900°C).

Dans un second temps, nos travaux ont visé à caractériser une éventuelle conduction protonique dans l'oxyapatite en présence de dihydrogène gazeux ou de vapeur d'eau. L'approche généralement proposée dans la littérature est d'effectuer des mesures de conductivité sous atmosphère humide ou en présence d'hydrogène afin de détecter une éventuelle augmentation de la conductivité totale du matériau par rapport aux mesures réalisées sous air. Cependant, cette idée a été rapidement abandonnée dans le cadre de notre étude, à la vue de certaines données de la littérature [38;95;135;136], qui ont montré que la conductivité des oxyapatites silicatées, mesurée par spectroscopie d'impédance ou par la technique 4 points, ne variait pas en présence de H<sub>2</sub>, de H<sub>2</sub>O ou D<sub>2</sub>O à pression atmosphérique (cf partie I.3.2.2). De plus, les mesures de conductivité par la technique 4 points ou par spectroscopie d'impédance ne permettraient pas d'affirmer qu'une augmentation de la conductivité soit liée à une augmentation de la conductivité protonique dans le matériau. En effet, des études ont montré que de telles augmentations pouvaient être dues à une augmentation de la conductivité de surface, comme par exemple dans le cas de matériaux dérivés des pérovskites Sr<sub>4</sub>(Sr<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>)O<sub>11</sub> et Sr<sub>4</sub>(Sr<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>)O<sub>11</sub> [141]. Il est établi que les mesures électriques sous atmosphère humide, effectuées sur ces matériaux, étaient très affectées par la présence des phases secondaires (telles que Sr(OH)<sub>2</sub>) à la surface du matériau.

La configuration du montage de semi-perméation, où la membrane est scellée entre deux chambres indépendantes (Figure 63), permet de s'affranchir de la contribution liée à la conductivité électrique de surface. Par ailleurs, les différentes configurations de mesures possibles avec cette technique, (création par exemple d'un gradient de potentiel chimique d'oxygène ou d'hydrogène), permettent d'identifier la nature du porteur de charge dans le matériau.

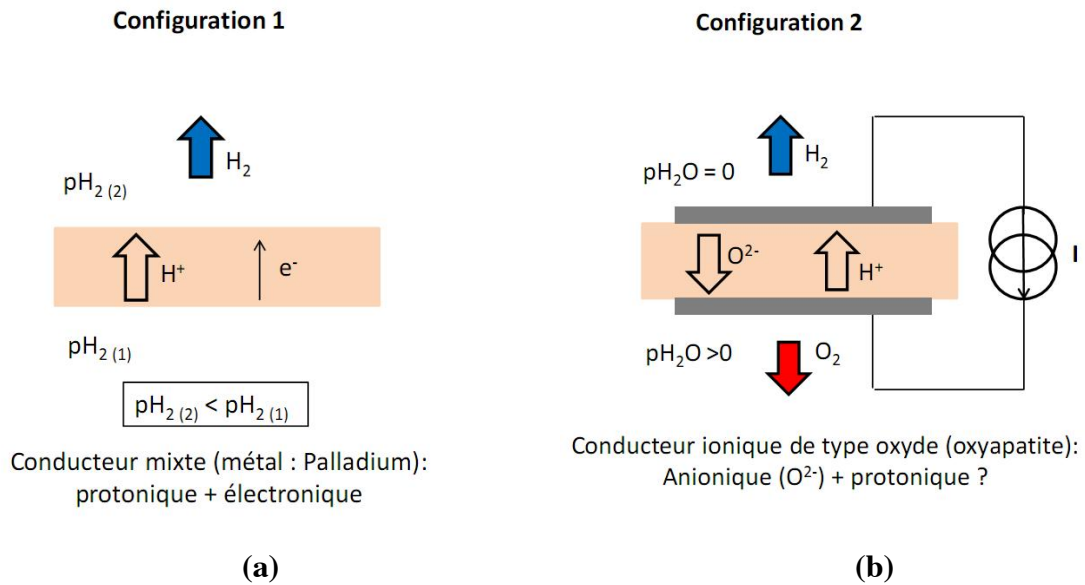
## **IV.2. Caractérisation de la conductivité protonique : adaptation du montage de semi-perméation**

Les travaux de la littérature proposent souvent de mettre en évidence la conduction protonique à l'aide de la technique dite de mesure de la force électromotrice [250]. L'inconvénient majeur de cette technique est qu'elle ne permet pas d'identifier précisément la nature du porteur de charges. L'intérêt de la technique de semi-perméation est qu'elle permet à la fois de déterminer la conductivité ionique du matériau et la nature du porteur de charge.

Dans un premier temps, le banc de mesures (présenté à la Figure 63 dans la partie IV.1.2) a été modifié en vue de mesurer la conductivité protonique du palladium, matériau conducteur mixte électronique-protonique, et ainsi de valider le principe de mesure du montage (Configuration 1, Figure 65 (a)).

Dans un second temps, une autre configuration (Configuration 2, Figure 65 (b)) a été mise en place en vue de réaliser des mesures faradiques et de mettre en évidence une éventuelle conduction protonique dans l'oxyapatite. En effet, dans la première configuration du montage, le caractère purement ionique de l'oxyapatite (mis en évidence dans la partie IV.1.2) ne permet pas de mesurer la conduction protonique du matériau, car le phénomène de semi-perméation à l'hydrogène à travers une membrane d'oxyapatite est très faible (limité dans notre cas par la conduction électronique très faible de l'oxyapatite). D'autre part, l'apport des protons dans l'oxyapatite se fait préférentiellement sous une atmosphère riche en vapeur d'eau (et non en hydrogène).





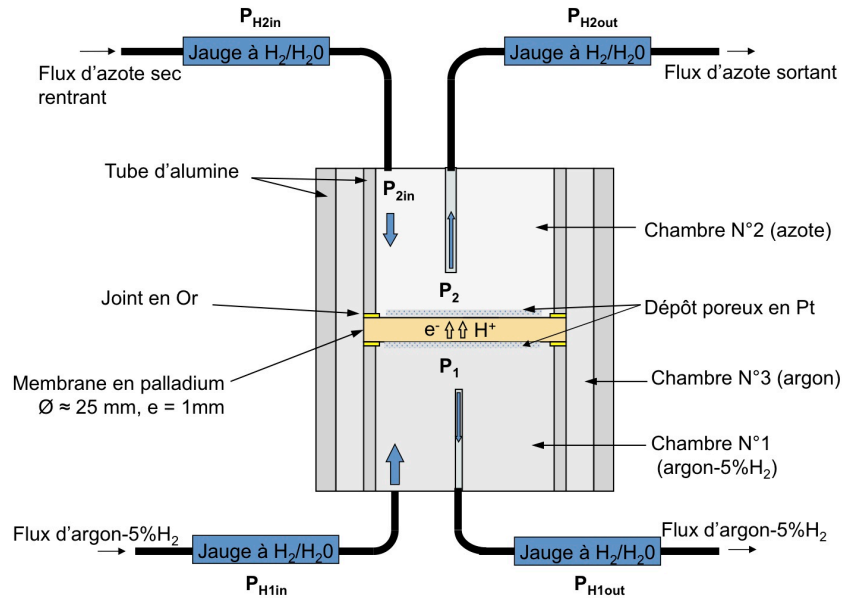
**Figure 65 : Représentations schématiques des principes de mesure du montage modifié (a) dans la configuration 1 (b) dans la configuration 2**

## IV.2.1. Adaptation du montage de semi-perméation dans le cas de conducteurs mixtes protoniques-électroniques

### IV.2.1.1. Description du montage dans la configuration 1

Dans un premier temps, nous avons voulu démontrer que le banc de mesures du laboratoire permet de mettre en évidence le phénomène de semi-perméation à l'hydrogène, en réalisant les mesures sur un matériau conducteur mixte protonique-électronique utilisé comme référence dans la littérature : le palladium.

Pour cela, le montage a été modifié dans une configuration que nous noterons 1. Dans cette configuration, présentée à la Figure 66, les modifications par rapport au montage de semi-perméation à l'oxygène (Figure 63), consistent en l'ajout d'une jauge à  $H_2/H_2O$  (cf annexe 2) en sortie de la chambre N°2, et en un changement au niveau du gaz introduit dans la chambre N°1. En effet, ce gaz, qui était de l'air dans le cas de la semi-perméation à l'oxygène (Figure 63), est remplacé par le l'argon hydrogéné à 5% (Figure 66).

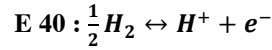


**Figure 66 : Schéma du réacteur de semi-perméation à l'hydrogène (cas de matériaux conducteurs mixtes protonique-électronique) : configuration 1**

Comme indiqué sur la Figure 66, une plaque de Palladium (25\*25\*1mm, à 99,99% GoodFellow) a été scellée entre les chambres N°1 et N°2 avec deux joints en or. Après vérification de l'étanchéité des joints d'or, un gradient d'activité d'hydrogène a été appliqué entre les deux faces de la plaque de palladium en vue de déterminer la conductivité protonique du palladium. Le flux d'hydrogène, traversant la plaque de palladium, est mesuré à partir du débit de gaz passant dans la chambre N°2 et de l'activité de l'hydrogène présent dans le gaz en sortie de chambre. L'activité de l'hydrogène est mesurée à l'aide d'un hygromètre miroir et d'une pompe à oxygène (voir Annexe 3). Les résultats obtenus seront présentés dans la section IV.2.3. Au préalable, les notions théoriques, permettant de calculer le nombre de transport protonique dans ce cas, sont exposées dans la partie IV.2.1.2.

#### IV.2.1.2. Calcul du flux de semi-perméation à l'hydrogène à partir du modèle de Wagner

Dans le phénomène de semi-perméabilité à l'hydrogène, le dihydrogène se dissocie et se recombine à la surface de la membrane en proton  $H^+$ . Il y a donc échange d'électrons (consommation ou production) à la surface de la membrane. Ceci peut se traduire par la réaction :



A partir de la réaction E 40, nous pouvons exprimer sous la forme de l'équilibre de potentiels chimiques.

$$\text{E 41 : } \frac{1}{2}\mu_{H_2} = \mu_i + \mu_e$$

Dans le cas de notre matériau,  $z_i=+1$ , ce qui correspond à la charge effective d'un proton complètement ionisée et  $z_e=-1$ , ce qui correspond à la charge effective d'un électron. La relation E 29 du flux de lacunes prend alors la forme :

$$\text{E 42 : } j_i = -\frac{1}{2F^2} \frac{\sigma_i \sigma_e}{\sigma_i + \sigma_e} \text{grad}(\mu_{H_2})$$

De plus, nous avons :

$$\text{E 43 : } 2j_i = 2j_{H^+} = J_{H_2}$$

Nous pouvons finalement définir la forme locale de la loi de Wagner :

$$\text{E 44 : } J_{H_2} = -\frac{1}{4F^2} \frac{\sigma_i \sigma_e}{\sigma_i + \sigma_e} \text{grad}(\mu_{H_2})$$

La membrane est soumise à un gradient de pression partielle d'hydrogène et le flux traversant la membrane peut être considéré comme étant unidirectionnel. La relation E 44 peut alors être intégrée uniquement sur l'épaisseur de la membrane :

$$\text{E 45 : } \text{grad}(\mu_{H_2}) = RT \frac{\partial \ln(P_{H_2})}{\partial x}$$

L'équation globale de Wagner pour la diffusion de l'hydrogène dans le matériau prend finalement la forme suivante :

$$\text{E 46 : } J_{H_2} = -\frac{RT}{4F^2 L} \int_{P_{H_2}^{rich}}^{P_{H_2}^{lean}} \frac{\sigma_i \sigma_e}{\sigma_i + \sigma_e} d \ln(P_{H_2})$$

Dans le cas du palladium,  $\sigma_i \ll \sigma_e$ , donc la relation E 46 devient :

$$\text{E 47 : } J_{H_2} = -\frac{RT\sigma_i}{4F^2L} \int_{P_{H_2}^{rich}}^{P_{H_2}^{lean}} d \ln(P_{H_2})$$

Connaissant le flux traversant la membrane  $J_{H_2}$ , mesuré en sortie de la chambre N°2, il est ainsi possible de déterminer la conductivité ionique  $\sigma_i$ , qui correspond dans ce cas à la conductivité protonique  $\sigma_{H^+}$  du matériau [251].

## **IV.2.2. Adaptation du montage pour mettre en évidence la conduction protonique éventuelle dans l'oxyapatite (configuration 2)**

La seconde configuration du montage (Figure 67), est adaptée pour mesurer le nombre de transport protonique d'un matériau conducteur ionique pur tel que l'oxyapatite, à partir de mesures faradiques (des amenées de courant jusqu'à la surface de la pastille ayant été ajoutées). Dans ce cas, les équations décrites précédemment (IV.2.1.2) ne sont plus valables. Les mesures faradiques ne permettent pas de déterminer la conductivité protonique des échantillons, mais de connaître le rapport entre les flux d'oxygène et d'hydrogène à travers la membrane, afin d'identifier le porteur de charge majoritaire ( $H^+$  ou  $O^{2-}$ ). Le montage permet ainsi d'identifier la nature du ou des porteurs de charge en mesurant le flux d'oxygène ou d'hydrogène traversant la membrane sous l'action du champ électrique appliqué.

Deux configurations de mesure, dans lesquelles la chambre N°1 a été alimentée en vapeur d'eau, ont été testées :

- Dans l'expérience n°1, les gaz introduits dans les chambres N°1 et N°2 sont respectivement de l'azote humide et de l'argon sec.
- Dans l'expérience n°2, les gaz introduits dans les chambres N°1 et N°2 sont respectivement de l'air humide et de l'air sec.

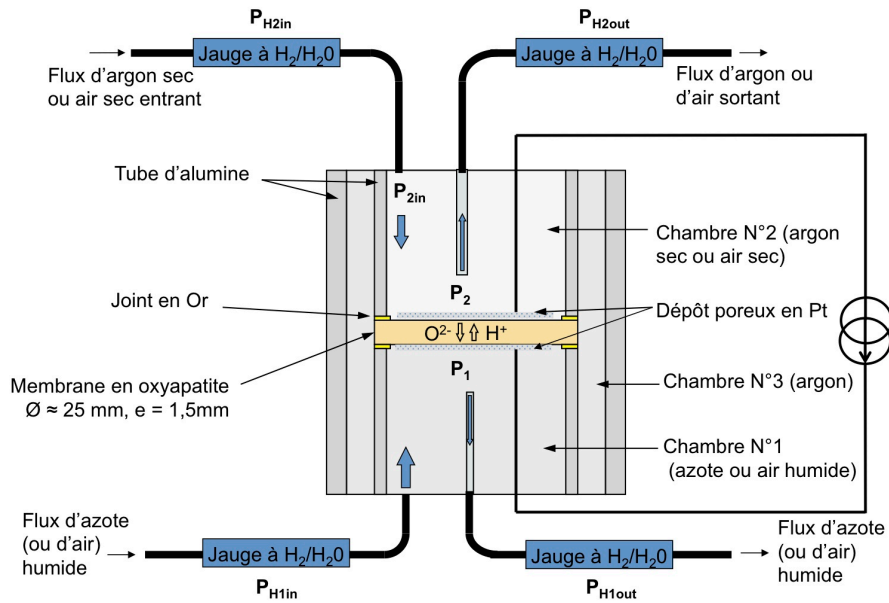


Figure 67 : Schéma du réacteur avec des mesures faradiques en vue de mettre en évidence la conduction protonique d'un matériau purement ionique : configuration 2

### IV.2.3. Résultats et discussions

La Figure 68 montre le flux de semi-perméation à l'hydrogène à travers une plaque de palladium (Figure 66).

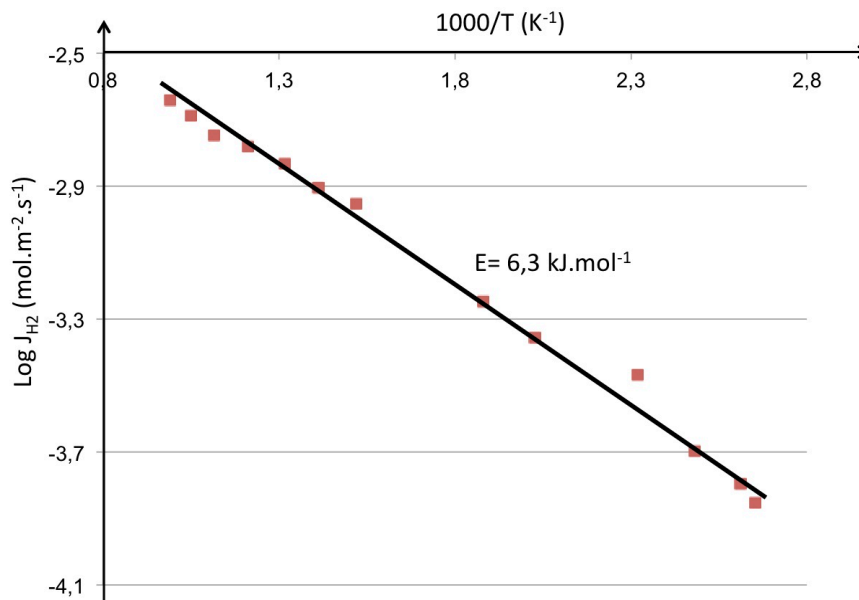


Figure 68 : Flux de semi-perméation à l'hydrogène d'une plaque de palladium, e = 1 mm, sous un gradient argon-5% H<sub>2</sub> et azote

Le flux de semi-perméation à l'hydrogène mesuré est de  $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  à  $500^\circ\text{C}$  avec une énergie d'activation d'environ  $6,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (soit  $0,066 \text{ eV}$ ) entre  $100$  et  $700^\circ\text{C}$  ce qui est en bon accord avec les données présentées dans la littérature [252]. Le palladium a donc une conductivité protonique de  $0,9 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $500^\circ\text{C}$ .

L'étude montre clairement que le dispositif réalisé au cours de cette thèse permet de mesurer la conductivité protonique d'un matériau dont la conductivité électrique est majoritairement électronique (nombre de transport protonique faible).

Cependant, cette approche n'est plus valable dans le cas d'un conducteur majoritairement ionique, comme l'oxyapatite, où le phénomène de semi-perméation à l'hydrogène est limité par la conduction électronique : il est nécessaire dans ce cas d'assurer la migration des porteurs de charge à travers la membrane en réalisant des mesures faradiques et d'identifier ainsi la nature des porteurs de charge traversant la membrane. Pour cela un courant électrique est appliqué entre les deux faces de la membrane (Figure 67). Sous l'action du courant électrique, un flux d'hydrogène et/ou d'oxygène traversant le matériau sont mesurés à l'aide d'une jauge à oxygène (Annexe 2) ou d'un hydromètre miroir couplé avec une pompe à oxygène (Annexe 3) placés en sortie de chaque chambre.

Les expériences réalisées et les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 9.

N° exp.	Gradient d'activité entre les chambre N°1 et N°2	Températures	Intensités du courant appliqué	Flux d'hydrogène et d'oxygène mesurés
1	Azote + 2% $\text{H}_2\text{O}$ / Ar ( $p_{\text{H}_2\text{O}}=0,02$ $p_{\text{O}_2}=10^{-6}$ ) / ( $p_{\text{H}_2\text{O}}= 10^{-3}$ , $p_{\text{O}_2}=10^{-6}$ )	615-475°C	0 à 50 mA	$\text{JH}_2 = 0$ $\text{JO}_2 = 0$ à $8,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$
2	Air + 2% $\text{H}_2\text{O}$ / Air sec ( $p_{\text{H}_2\text{O}}=0,02$ $p_{\text{O}_2}=0,21$ ) / ( $p_{\text{H}_2\text{O}}= 10^{-3}$ , $p_{\text{O}_2}=0,21$ )	615-475°C	0 à 50 mA	$\text{JH}_2 = 0$ $\text{JO}_2$ (difficile à mesurer dans cette configuration)

**Tableau 9 : Différentes expériences réalisées sous courant électrique en vue de mettre en évidence une conduction protonique à travers un matériau  $\text{La}_{9,60}\text{Si}_6\text{O}_{26,405}$**

Comme indiqué dans ce tableau, deux expériences de mesures faradiques ont été réalisées avec le montage de semi-perméation dans la configuration 2 (Figure 67). Lors de ces deux expériences, aucun flux d'hydrogène n'a été mesuré à travers la membrane sous l'effet

du champ électrique. Cependant, un flux d'oxygène, variant de 0 à  $8,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  en fonction de l'intensité du courant appliqué, est mesuré (expérience n°1). Il est plus difficile de mesurer un flux d'oxygène dans l'expérience n°2, car la pression partielle d'oxygène dans la chambre N°2 est élevée ( $p_{\text{O}_2} = 0,21$ , pas de variation notable de la  $p_{\text{O}_2}$ ).

Ces résultats montrent que les porteurs de charge majoritaires dans le matériau  $\text{La}_{9,60}\text{Si}_6\text{O}_{26,405}$  sont les ions  $\text{O}^{2-}$ . Ce matériau ne présente donc pas de conduction protonique dans nos conditions de mesure.

#### **IV.2.4. Conclusion**

Afin de mettre en évidence une éventuelle conductivité protonique dans les matériaux de type oxyapatite en présence d'hydrogène gazeux ou de vapeur d'eau, il a été décidé d'adapter le montage de semi-perméation, destiné initialement à la mesure des nombres de transport anionique ou électronique de conducteurs ioniques ou mixtes.

Dans un premier temps, le montage a été modifié de manière à mesurer un flux de semi-perméation à hydrogène à travers des matériaux conducteurs mixtes protonique-électronique, à l'aide d'un gradient de pression partielle d'hydrogène entre les chambres N°1 et N°2. L'utilisation d'un matériau de référence, le palladium, a permis de vérifier le principe de la mesure d'un flux d'hydrogène dans cette configuration.

Dans un second temps, le montage a été modifié afin de permettre de réaliser des mesures faradiques sur des matériaux conducteurs ioniques purs tels que l'oxyapatite. Un courant électrique est appliqué à travers la membrane, afin de mesurer le flux d'oxygène et/ou d'hydrogène sous l'action du champ électrique. Cependant, aucun flux d'hydrogène n'a pu être mesuré, ce qui suggère que l'oxyapatite ne présente pas de conduction protonique dans nos conditions de mesure ( $p_{\text{H}_2\text{O}}=0,02$ ,  $p_{\text{O}_2}=0,21$  et  $10^{-6}$ ).

### IV.3. Conclusion

Après avoir caractérisé les propriétés de conduction anionique de l'oxyapatite par spectroscopie d'impédance et semi-perméation à l'oxygène et vérifié que ces résultats étaient en bon accord avec les données de la littérature, notre étude s'est intéressée plus particulièrement à la caractérisation des éventuelles propriétés de conduction protonique de l'oxyapatite.

Pour cela, le montage de semi-perméation à l'oxygène du laboratoire a été modifié, et des premières mesures réalisées sur un matériau conducteur mixte protonique-électronique ont confirmé l'intérêt du dispositif pour mettre en évidence les propriétés de conduction protonique du matériau. Afin de caractériser les propriétés de conduction protonique d'un matériau purement ionique, tel que l'oxyapatite, une nouvelle configuration du montage a été mise en place. Cependant, les mesures réalisées au cours de notre étude sur la membrane d'oxyapatite de composition  $\text{La}_{9,60}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,405}$  n'ont pas permis de mettre évidence une conduction protonique, mais uniquement une conduction anionique.

Néanmoins, les mesures présentées dans la partie IV.2.3 de ce chapitre ont été réalisées sur le matériau d'oxyapatite  $\text{La}_{9,60}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,405}$  anhydre. L'exposition d'une face de la membrane à de la vapeur d'eau était supposée permettre l'incorporation de protons dans la structure du matériau et assurer l'apparition éventuelle d'une conduction protonique. Néanmoins, il n'a pas été possible d'utiliser une  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  supérieure à 0,03 atm, et il est probable qu'une pression partielle d'eau si faible ne soit pas suffisante pour permettre l'incorporation de protons dans la structure du matériau, même sous l'action d'un courant électrique.

Notre étude s'est donc intéressée plus particulièrement aux conditions d'insertion des protons dans les matériaux d'oxyapatite. Pour cela, des tests en autoclave haute température-haute pression ont été réalisés en collaboration avec le laboratoire MONARIS, à l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, comme présenté dans le dernier chapitre de cette thèse.



## **Chapitre V. Protonation en autoclave**

Le chapitre précédent ayant confirmé que les oxyapatites silicatées étaient peu réactives vis à vis de la vapeur d'eau à pression atmosphérique, l'étude a été poursuivie dans l'objectif de déterminer si des conditions plus favorables à la protonation permettraient l'incorporation d'espèces protoniques dans sa structure. Une solution serait d'utiliser un autoclave permettant d'exposer le matériau à de très fortes pressions partielles d'eau [102].

Ainsi, en collaboration avec Philippe Colomban, des tests de protonation à pression de vapeur d'eau élevée, en autoclave haute température-haute pression, ont été réalisés au laboratoire MONARIS (de la Molécule aux Nano-objets : Réactivité, Interactions et Spectroscopies, UMR UPMC-CNRS 8233) à l'Université Pierre et Marie Curie, Paris 6, où les thématiques développées sont articulées autour de l'étude des interactions, de la dynamique et de la réactivité de systèmes en phase gazeuse, en équilibre thermodynamique ou en jet moléculaire, en solutions aqueuses à très hautes dilutions ou en phase solide, homogène ou hétérogène.

Ce type d'étude ayant déjà été réalisé sur des pérovskites, un résumé des travaux de recherche effectués jusqu'à ce jour fera l'objet de la première partie de ce chapitre, puis ces résultats seront transposés aux oxyapatites.

Enfin, un bref rappel sur la caractérisation structurale des oxyapatites par spectroscopie Raman, sur la base des travaux de thèse d'Emilie Béchade [66], sera fait. Ces résultats serviront de référence par la suite, pour permettre une meilleure compréhension des phénomènes observés lors de la protonation des oxyapatites.

### **V.1. Protonation de matériaux de structure pérovskite : état de l'art**

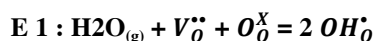
### V.1.1. Réactions mises en jeu lors du processus de protonation de matériaux de structure pérovskite

Dans le cas de matériaux de structure pérovskite, de formule générale  $ABO_3$ , il est nécessaire d'introduire au préalable des lacunes d'oxygène dans la structure cristalline du matériau, afin de permettre la protonation/insertion « d'eau ». Pour ce faire, le cation  $B^{4+}$  est substitué par un dopant  $M^{3+}$ , créant ainsi des lacunes d'oxygène  $V_O^{\bullet\bullet}$  comme le montre l'équation E 48) :



La formule chimique de cette pérovskite dopée devient  $AB_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ , où  $\delta$  est le nombre de lacunes d'oxygène par maille.

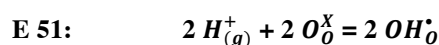
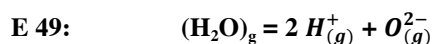
En présence de vapeur d'eau, l'eau peut alors être incorporée dans la structure du matériau, comme le décrit l'équation E 1 (cf Chapitre I, Partie I.3.1.1):



Cette réaction (E 1), en général exothermique (variation d'enthalpie  $\Delta H$  négative) [253], est communément admise dans la littérature [109;253;254;255;256;257] et est appelée « adsorption dissociative de l'eau » [21;107;258], « réaction de Wagner » [259] ou encore réaction de « dissolution des proton » [109].

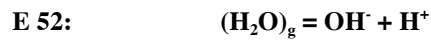
Cependant, son mécanisme réactionnel précis n'est pas encore bien connu à ce jour. En effet, différents mécanismes réactionnels de protonation des pérovskites sont proposés dans la littérature.

Tout d'abord, en 1997, Kreuer [254] proposait de décomposer la réaction E 1 selon les trois équations suivantes:



A noter que les équations E 50 et E 51, contrairement à l'équation E 49, dépendent du type d'oxyde ; en particulier la formation des liaisons (OH) décrite dans l'équation E 51 serait favorisée dans le cas d'oxydes basiques [254].

Dans des travaux plus récents [253;258], Kreuer *et al.* considèrent que la réaction E 1 se décompose plutôt selon les trois équations suivantes:



Dans le cas de ce mécanisme réactionnel, qui est le plus cité à l'heure actuelle dans la littérature [21;107], chaque molécule d'eau peut se dissocier à la surface du matériau en un proton  $\text{H}^+$  et un ion hydroxyde  $\text{OH}^-$  (E 52). L'ion hydroxyde peut alors combler une lacune d'oxygène (E 53) tandis que le proton peut former une liaison covalente avec un atome du réseau d'oxygène (E 54).

Plus récemment encore, des travaux de Colomban *et al.* [255], précisent que l'eau peut se dissocier aussi bien en ions  $\text{OH}^-$  et  $\text{H}^+$  qu'en un ion  $\text{O}^{2-}$  et deux ions  $\text{H}^+$ . Autrement dit la réaction E 1 peut se décomposer aussi bien par les équations E 49, E 50, E 51, que par les équations E 52, E 53, E 54, et il semble difficile, à l'heure actuelle, de déterminer quel est le mécanisme dominant mis en jeu dans ces conditions expérimentales.

Néanmoins, la réaction bilan E 1 reste inchangée quel que soit le mécanisme réactionnel, et il est bien établi aujourd'hui que c'est cette réaction qui a lieu lors de la protonation d'oxydes de structure pérovskite. Dans le cas des matériaux de structure apatite, les mécanismes réactionnels ayant été peu étudiés, il est encore difficile de connaître précisément les réactions se produisant dans ces matériaux, comme cela sera développé dans la suite de ce chapitre.

## V.1.2. Diffusion des défauts protoniques depuis la surface vers le cœur des matériaux

Les travaux de Colombari *et al.* [102;255;261-264;267;268] sur la protonation de matériaux de structure pérovskite ont révélé l'importance de l'utilisation d'un autoclave haute température-haute pression pour l'obtention d'une protonation homogène des matériaux. En effet, ces travaux expliquent que la réaction d'adsorption dissociative de l'eau (E 1), a lieu dans une zone du matériau proche de la surface, ce qui comble les lacunes d'oxygène près de la surface, et les protons doivent ensuite migrer depuis la surface vers le cœur du matériau jusqu'à être répartis de manière homogène [255;268]. La cinétique de ce processus de mise à l'équilibre dépend de la température, de la pression, de la concentration en défauts (lacunes d'oxygène), de la densité de l'échantillon et de la présence ou non d'un champ électrique [260]. Colombari *et al.* [255;268] proposent un schéma illustrant les différentes étapes de ce processus de mise à l'équilibre, comme le montre la Figure 69.

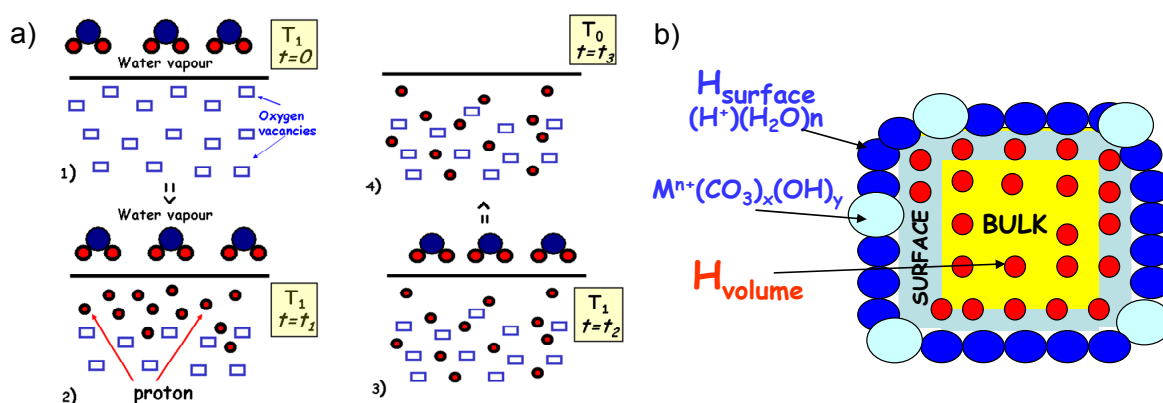


Figure 69 : (a) Schématisation du processus de protonation d'une pérovskite possédant des lacunes d'oxygène (b) Schéma d'un matériau céramique protoné [255]

Ainsi, sur la Figure 69 (a1), les molécules d'eau présentes sous forme de vapeur, s'adsorbent à la surface de la pérovskite déficiente en oxygène à une température  $T_1$ .

En (a2), les molécules d'eau se dissocient et la réaction E 1 se produit à la surface du matériau, donnant lieu au remplissage des lacunes d'oxygène proches de la surface par les ions  $O^{2-}$  ou  $OH^-$  et à l'insertion de  $H^+$  sur les sites des oxygènes du réseau. En effet, comme expliqué précédemment, l'eau sous forme de vapeur peut se dissocier aussi bien en ions  $OH^-$  et  $H^+$  (réaction E52) qu'en un ion  $O^{2-}$  et deux ions  $H^+$  (réaction E49). Dans le premier cas, la

lacune d'oxygène impliquée dans la réaction E 1 est comblée par l'ion  $\text{OH}^-$  tandis que le proton vient se fixer sur l'oxygène du réseau  $\text{O}_\text{O}^\text{X}$  (réactions E53 et E54). Dans le second cas, la lacune d'oxygène est comblée par l'ion  $\text{O}^{2-}$ , qui devient un oxygène du réseau, sur lequel vient se fixer un des deux protons, tandis que le deuxième se fixe sur l'oxygène du réseau  $\text{O}_\text{O}^\text{X}$  impliqué dans la réaction E 1 (réactions E50 et E51).

La Figure 69 (a3), représente le processus d'homogénéisation de la protonation au sein du matériau jusqu'à l'obtention d'un état d'équilibre à la température  $T_1$ . Il est à noter que l'obtention d'une répartition homogène des protons au sein du matériau nécessite d'une part la diffusion des protons depuis la surface vers le cœur du matériau. Cette diffusion doit être accompagnée par la migration en sens inverse (depuis le cœur vers la surface du matériau) des lacunes d'oxygène qui vont accueillir les autres ions issus de la dissociation de l'eau, à savoir  $\text{OH}^-$  ou  $\text{O}^{2-}$  (réactions E 50 et E 53). Des défauts électroniques  $e^-$  peuvent éventuellement se former localement afin d'assurer la compensation des charges. A noter également que cette étape est beaucoup plus lente que les autres et que sa durée dépend principalement des conditions de protonation [255].

La Figure 69 (a4) représente l'obtention d'un état stable après protonation et refroidissement à  $T_0 < T_1$ . A la Figure 69 (b) est schématisée une céramique de type pérovskite entièrement protonée. Les ronds rouges (notées  $H_{\text{volume}}$  sur la figure) représentent les protons de volume, répartis de manière homogène au cœur du matériau. Cependant, leur nature n'est pas établie avec certitude: la question de savoir si ces protons se trouvent dans la sphère de covalence des ions oxygène (liaisons O-H), ou s'ils existent plutôt sous forme de protons interstitiels dits « ioniques » (protons en interaction avec plus de deux accepteurs), ou « libres » reste ouverte (cf partie I.3.1.2). Les ronds bleu clair et bleu foncé représentent les espèces adsorbées à la surface de la céramique, telles que des carbonates, des hydrates, des hydroxydes, ou encore des phases secondaires de structure plus complexe telles que  $\text{A}(\text{OH})_x(\text{CO}_3)_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [255]. Il est à noter qu'une protonation optimale consiste en l'obtention d'une distribution homogène des protons de volume dans tout le matériau (car ce sont eux qui vont être responsables de la conduction protonique au sein de l'électrolyte solide d'une PC-SOFC). De plus il est nécessaire de limiter l'adsorption d'espèces protoniques à la surface du matériau (ronds bleus sur la Figure 69 (b)), étant donné que ces dernières pourraient perturber la conversion  $\text{H}_2/\text{O}_2$  aux électrodes de part et d'autre de l'électrolyte [255] et détériorer les propriétés du matériau (corrosion, décomposition ou migration de ces espèces

de surface sous l'effet d'un champ électrique, ce qui fausserait les mesures de conductivité protonique du matériau).

Ainsi, alors que les premières étapes du mécanisme de protonation (notées a1 et a2 à la Figure 69) sont relativement rapides, l'étape suivante (a3, Figure 69), consistant en la diffusion des espèces (protons, lacunes d'oxygène et éventuels défauts électroniques) jusqu'à obtention d'une protonation homogène, est beaucoup plus lente. Les auteurs expliquent que le choix des conditions de protonation (température, durée du traitement thermique et pression de vapeur d'eau) a alors une importance primordiale pour optimiser la durée de cette étape et parvenir plus rapidement à une répartition homogène des protons. Il apparaît donc nécessaire d'utiliser un autoclave afin de contrôler ces différents paramètres.

### **V.1.3. Paramètres influençant le processus de protonation des pérovskites en autoclave**

L'équipe du laboratoire MONARIS, en collaboration avec AREVA NP, a étudié l'effet de divers paramètres sur le mécanisme de protonation de différents matériaux de structure pérovskite, principalement des zirconates à base de barium et de strontium [<sup>102;261;262;263;264;267;268</sup>] et a compilé ces résultats dans une publication récente [<sup>255</sup>]. Des traitements de plusieurs jours en autoclave ont été réalisés, avec des températures allant de 200 à 600°C et des pressions de vapeur d'eau comprises entre 15 et 100 bars, dont certains exemples sont présentés au Tableau 10.

Ceramic	BZI	SZYb	SZYb	SZYb	BZYb	BZYb
density	< 90%	~ 99%	~ 94%	~ 99%	~ 98%	~ 98%
Phase	Traces of 2nd phases	pure	pure	pure	pure	pure
Water type	decarbonated	decarbonated	decarbonated	Non-decarbonated	decarbonated	Non-decarbonated
Protonation conditions	300 °C 80 bar p <sub>H2O</sub> 96 h	500 °C 80 bar p <sub>H2O</sub> 96 h	200 °C 15 bar p <sub>H2O</sub> 96 h	200 °C 15 bar p <sub>H2O</sub> 200 h	250 °C 40 bar p <sub>H2O</sub> 72 h	200 °C 15 bar p <sub>H2O</sub> 550 h
Remark	Crumbling (Figure 2d)	Homogeneous surface-core proton distribution (Figure 5b) IR spectrum (Figure 7a)	IR spectrum (Figure 7b)	SrCO <sub>3</sub> crystals on surface (Figure 2b)	Protons near surface (Figure 5a)	SrCO <sub>3</sub> crystals and hydroxides on surface (Figure 2c)
Proton content <i>Surface &amp; bulk</i>	–	SrZr <sub>0,9</sub> Yb <sub>0,1</sub> O <sub>3-δ</sub> <b>H<sub>0,005</sub>, 0.0008H<sub>2</sub>O</b>	SrZr <sub>0,9</sub> Yb <sub>0,1</sub> O <sub>3-δ</sub> <b>H<sub>0,002</sub>, 005H<sub>2</sub>O</b>	–	–	–

**Tableau 10 : Comparaison des conditions de protonation de différents matériaux de structure pérovskite conducteurs protoniques : BaZr<sub>0,25</sub>In<sub>0,75</sub>O<sub>3-δ</sub> (BZI), SrZr<sub>0,9</sub>Ln<sub>0,1</sub>O<sub>3-δ</sub> (SZYb) et BaZr<sub>0,9</sub>In<sub>0,1</sub>O<sub>3-δ</sub> (BZYb) [255]**

Ils ont mis en évidence le fait que la protonation d'un matériau est un mécanisme très complexe qui dépend des paramètres suivants [255]:

- le matériau utilisé (pureté, nature de l'ion substituant et quantité de lacunes d'oxygène, nature de l'élément alcalin, etc.)
- la densité-porosité du matériau (activité de la surface)
- les conditions de protonation (température, pression de vapeur d'eau, temps, épaisseur de l'échantillon)

Une protonation optimale résulte d'un compromis entre ces différents paramètres. Par exemple, une porosité élevée (donc une faible densité) devrait permettre de faciliter la protonation du fait que la surface, où les molécules d'eau peuvent se dissocier, est plus importante. Cependant la formation d'espèces protoniques indésirables (carbonates et hydroxydes) serait alors favorisée à la surface du matériau [255]. De plus, une porosité élevée serait incompatible avec l'application visée pour ce type de matériau (électrolyte dans les PC-SOFC), qui requiert une densité élevée.

Malgré la complexité du processus de protonation, les auteurs ont pu tirer de leurs travaux les conclusions suivantes [255]:

- une densité élevée ( $> 94\%$  d'après le Tableau 10) est préférable pour éviter la formation d'espèces indésirables (hydroxycarbonates) à la surface de l'échantillon.
- le matériau à protoner doit être pur car les phases secondaires (par exemple SrO ou de BaO dans le cas des pérovskites), pouvant être présentes sous forme de traces dans ce dernier, peuvent se protoner et provoquer un effritement et une décomposition chimique ou hydrolyse du matériau durant la protonation.
- l'utilisation d'eau décarbonatée ainsi que des températures de protonation supérieures à  $200^{\circ}\text{C}$  sont nécessaires pour éviter la formation des espèces de type hydroxycarbonates en surface.
- l'utilisation d'une température de protonation et d'une pression partielle d'eau élevées favorise la répartition homogène des protons au cœur du matériau (diffusion facilitée).

Ainsi, afin d'incorporer des espèces protoniques de manière homogène dans tout le matériau, il convient d'utiliser des céramiques très pures et denses ainsi que des pressions et des températures de protonation élevées. Typiquement, la température doit être comprise entre  $350$  et  $550^{\circ}\text{C}$  et la pression supérieure à  $40$  bars [262]. Il est à noter que ces conditions de pression sont bien supérieures à celles requises lors du fonctionnement des piles à combustible, qui sont généralement comprises entre  $15$  et  $30$  bars. Ainsi, un traitement en autoclave dans ces conditions extrêmes constitue en quelques sortes un test de vieillissement prématuré des matériaux, permettant de sélectionner ceux qui présentent la meilleure stabilité chimique [255].

#### **V.1.4. Outils de caractérisation des échantillons protonés**

Peu de techniques expérimentales permettent de caractériser de manière directe l'insertion des protons (nature, localisation et quantification) dans un matériau. Ceci est dû en particulier à la très faible réponse des protons vis à vis de nombreuses techniques



expérimentales, telles que la diffraction des rayons X, la spectrométrie photoélectronique X (*X-ray Photoelectron Spectrometry*, XPS) ou encore l'analyse dispersive en énergie (*Energy Dispersive X-ray Spectrometry*, EDS). Par exemple, dans la théorie de la diffraction des rayons X, le facteur  $f$ , qui dépend du numéro atomique, est très faible pour l'hydrogène, d'où la très faible réponse de cet élément avec cette technique.

### V.1.3.1. Quantification et localisation (surface/cœur) des protons par diffusion des neutrons et ATG

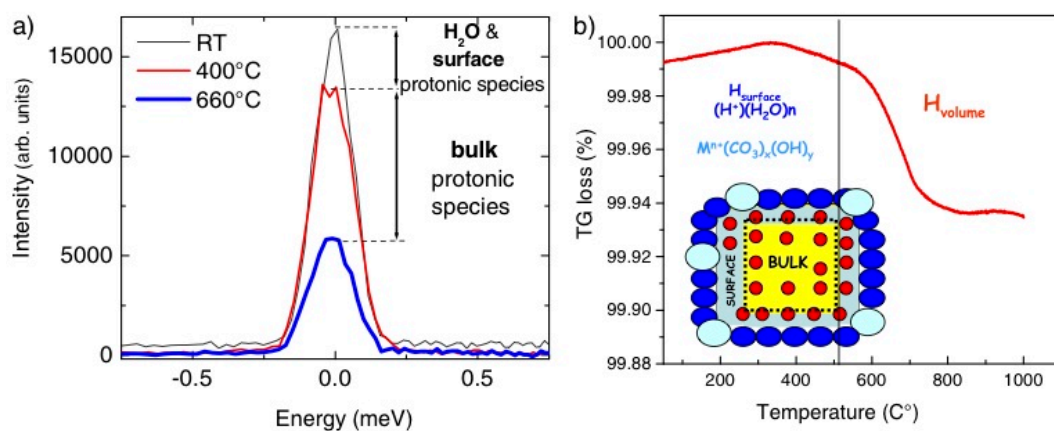
La seule technique permettant de suivre de manière directe l'insertion de protons au sein d'un matériau est la diffusion des neutrons (*neutron scattering*), du fait de la section efficace de diffusion incohérente de l'élément hydrogène, qui est particulièrement élevée ( $^H\sigma_{\text{inc}} = 80,26$  barns, cette valeur étant 25 à 100 fois supérieure à celle d'autres éléments) [102;268;265]. Cette technique est donc très sensible pour estimer la quantité de protons insérés dans les matériaux. Comme le montre la relation E 55, le rapport des sections efficaces de diffusion incohérente, calculées pour des échantillons protoné et déprotoné, est proportionnel au rapport des intensités des pics élastiques enregistrés pour des échantillons protoné et déprotoné (dans le cas d'une pérovskite  $AB_{1-x}Ln_xO_{3-\delta}H_z$ ) :

$$\text{E 55 : } \frac{\sum \sigma_{\text{incoh}}(AB_{1-x}Ln_xO_{3-\delta}H_z)}{\sum \sigma_{\text{incoh}}(AB_{1-x}Ln_xO_{3-\delta})} \cong \frac{I_{\text{protonated}}}{I_{\text{deprotonated}}}$$

L'ATG est une technique indirecte qui ne permet pas une quantification aussi exacte que la diffusion des neutrons (seule une analyse semi-quantitative est possible) [268], mais c'est une technique relativement simple à mettre en œuvre, ce qui la rend plus abordable. De plus, elle ne nécessite pas de grandes quantités de poudre. Cette technique consiste à étudier les pertes de masses attribuées au départ des différentes espèces protoniques sous l'effet de la température. Cependant, l'intensité et la position de ces pertes de masse en fonction de la température peuvent varier en fonction de paramètres tels que la pression partielle d'eau, la surface spécifique, etc [265]. Aussi ces résultats doivent être considérés avec précaution. L'utilisation d'une atmosphère d'hélium permet d'augmenter le transfert thermique et d'améliorer la qualité des mesures [265]. De plus, l'utilisation d'hélium permet de réaliser des mesures dans une atmosphère relativement sèche, de manière reproductible, et donc de fixer le paramètre « pression partielle d'eau ».

Dans la littérature, peu d'informations sont données quant à la localisation des protons dans les matériaux. Cette localisation (espèces protoniques de cœur ou de surface) est pourtant fondamentale puisque c'est la protonation du cœur du matériau qui importe pour l'étude des propriétés de conduction protonique [268].

Cette différenciation peut être effectuée aussi bien par diffusion des neutrons qu'à partir des analyses ATG. Colombari *et al.* [102] ont montré que les résultats obtenus par le biais de ces deux techniques sur une pérovskite  $\text{SrZr}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  protonée à 500°C, 80 bar, 200h, étaient relativement cohérents (Figure 70).



**Figure 70 : Détermination de la quantité d'espèces protoniques (a) par diffusion des neutrons en suivant la variation de l'intensité du pic élastique en fonction de la température (b) par ATG en suivant l'évolution de la perte de masse de l'échantillon en fonction de la température, ici dans le cas d'une pérovskite  $\text{SrZr}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  protonée à 500°C, 80 bar, 200h [102]**

A la Figure 70 (a) sont présentés les résultats de diffusion des neutrons sur cette pérovskite ( $\text{SrZr}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  protonée à 500°C, 80 bar, 200h) à température ambiante (courbe noire), à 400°C (courbe rouge) et à 660°C (courbe bleue). Sur la Figure 70 (b) sont présentés en parallèle les résultats ATG obtenus sur le même matériau. Ces derniers mettent en évidence une perte de masse importante entre 500°C et 800°C, qui correspond, d'après l'auteur, au départ des protons de volume, notés  $H_{\text{volume}}$  (Figure 70 (b)). Selon l'auteur, les espèces de surface, notés  $H_{\text{surface}}$ , doivent disparaître à plus basse température ( $T < 500^\circ\text{C}$ ). Elles sont peu nombreuses dans cet exemple.

L'analyse par diffusion des neutrons (Figure 70 (a)) met en évidence une légère diminution de l'intensité du pic élastique, associé à l'élément hydrogène, entre l'échantillon

étudié à la température ambiante et ce même échantillon re-calciné à 400°C. Cette légère diminution est en bon accord avec la faible perte de masse mesurée par ATG et confirme la perte des espèces de surface moins stables thermiquement. Concernant les espèces de volume, de la même manière l'auteur a analysé l'échantillon par diffusion des neutrons après recalcination à 660°C et observe une bonne corrélation entre la perte de masse mesurée par ATG à cette température et la diminution des espèces protoniques de volume (obtenu par différence entre la courbe rouge et bleue de la Figure 70 (a)). Afin de doser la quantité totale de protons par diffusion des neutrons, il est alors nécessaire de réaliser trois acquisitions : une à température ambiante pour avoir une référence, puis une à 400/500°C (pour éliminer les espèces de surface) et enfin une plutôt à 800°C (pour éliminer toutes les espèces de volume).

Les travaux de thèse d'Oumaya Zaafrani [262] montrent que deux familles d'espèces protoniques de surface peuvent être identifiées par ATG à relativement basses températures :

- celles correspondant à l'eau de surface physisorbée ( $T \leq 300^\circ\text{C}$ )
- celles correspondant à des espèces plus complexes telles que des hydrocarbonates de surface ( $300^\circ\text{C} \leq T \leq 500^\circ\text{C}$ )

Les protons de volume ont, quant-à-eux, un domaine de stabilité allant jusqu'à 800°C, et peuvent donc être identifiés par les pertes de masse entre 500 et 800°C [262].

Enfin, une décomposition des carbonates peut également être observée au-delà de 800°C pour certains échantillons [262].

Pour des raisons pratiques dans le cas de la présente thèse, il n'a pas été possible d'étudier la protonation des matériaux de type oxyapatite par diffusion des neutrons. La différenciation des espèces protoniques de surface et de volume et la semi-quantification de ces-dernières ont donc été réalisées par ATG, en se référant aux travaux réalisés sur les pérovskites qui viennent d'être présentés.

### V.1.3.2. Caractérisation par spectroscopie vibrationnelle

Les principales techniques spectroscopiques vibrationnelles utilisées dans la littérature pour étudier des matériaux protonés sont les spectroscopies IR (Infra-Rouge) et Raman.

### V.1.3.2.1 Spectroscopie IR

La spectroscopie IR, qui est sensible à la fréquence spécifique de vibration ou de rotation des molécules, est la technique la plus communément utilisée pour détecter la présence de protons sous forme de groupes hydroxyles [265]. La signature vibrationnelle d'élongation du proton est généralement observée entre 1000 et 3800  $\text{cm}^{-1}$  [265]. L'atome d'hydrogène des groupes hydroxyles est considéré comme un oscillateur indépendant qui donne lieu à des bandes d'élongation très fines, ce qui rend possible la détection de très faibles signatures d'espèces protoniques (présentes en faible concentration) dans les oxydes, grâce à la « transparence » de ces derniers au-delà de 2000  $\text{cm}^{-1}$  [265]. Cependant, la méthode de préparation des échantillons sous forme de poudre, dans des matrices telles que KBr, qui est hygroscopique, induit des risques de contamination par de l'eau de surface [265]. D'autre part, les signatures vibrationnelles correspondant aux groupes OH<sup>-</sup> ou aux liaisons hydrogène sont souvent considérées comme le signal d'espèces protoniques de volume, ce qui est controversé à l'heure actuelle [119;120]. De plus, il a été montré récemment que la nature des protons de volume dans certains matériaux de type pérovskite était en fait de type « ionique », sans signature IR [102;261].

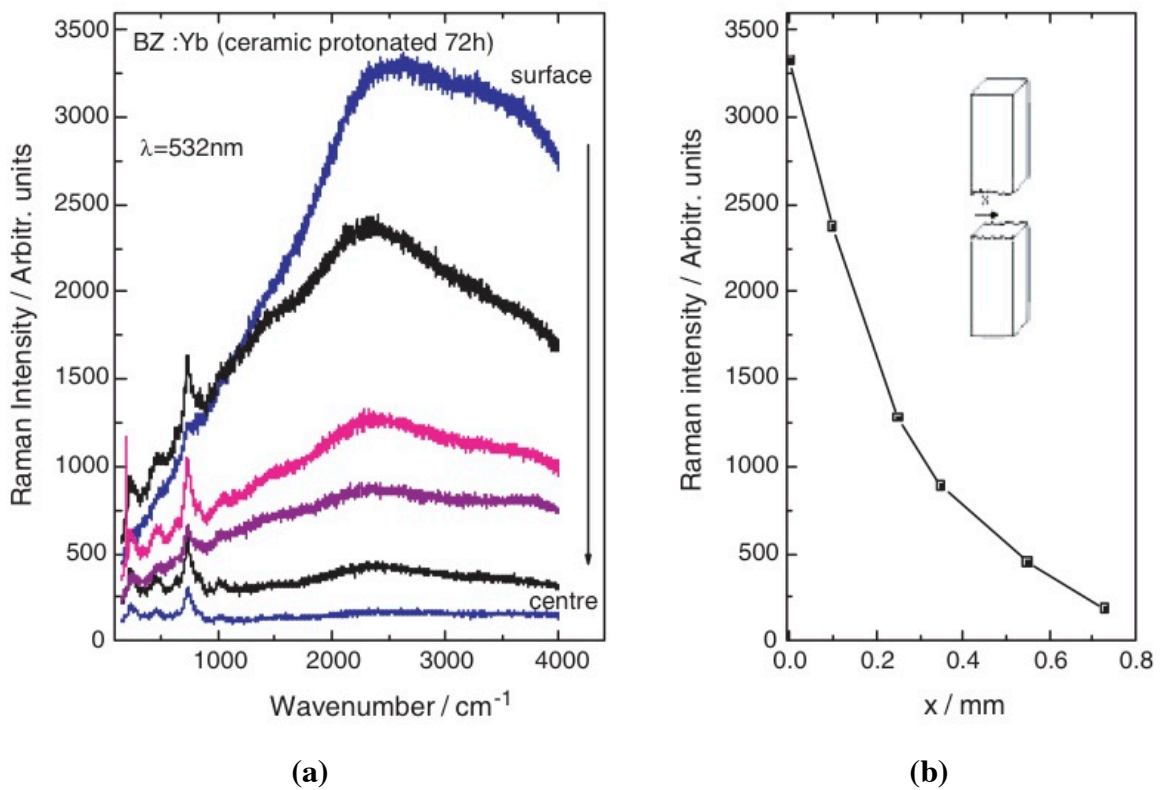
### V.1.3.2.2 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique permettant de suivre les modifications structurales locales, induites par l'insertion d'espèces protoniques dans la structure [266;267;268]. En effet, la présence de protons, même si elle ne donne pas lieu à une signature vibrationnelle spécifique, a pour effet de perturber l'environnement local et donc les modes de vibration des espèces mises en jeu [265;267]. Par exemple, il a été montré que dans les pérovskites de type zirconate de strontium ou de barium dopées avec quelques pourcents de Yb ( $\text{SrZr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$  et  $\text{BaZr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$ , avec  $x = 0,03-0,15$ ), l'insertion de protons avait pour effet de « re-symétriser la structure cristalline » (autrement dit, la structure du matériau protoné dopé se rapprochait de celle du matériau non dopé) alors que le dopage avait eu l'effet inverse [267].

Au contraire, la protonation de matériaux de type titanates de barium et de strontium, dopés avec quelques pourcents d'Al ( $\text{BaTi}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$  et  $(\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5})\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$ , avec  $x = 0,03-0,15$ ), semble provoquer l'effet inverse, avec une distorsion importante de la structure cristalline [267]. Ces comportements opposés entre les zirconates et les titanates semblent

indiquer que les espèces protoniques insérées lors de la protonation sont de nature différentes et/ou localisées sur des sites différents [267].

Outre la modification de la signature Raman du réseau au voisinage de l'espèce protonique insérée, la protonation des pérovskites peut également induire un phénomène (noté ici  $\Phi$ ) assimilé à de la luminescence [267]. Il s'agit d'une large bande entre 1000 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ , centré vers 2500  $\text{cm}^{-1}$ , observée uniquement dans les échantillons protonés, comme indiqué à la Figure 71 (a). L'intensité de cette bande varie en fonction de la position de l'analyse sur la tranche des échantillons entre le cœur et la surface (Figure 71(b)).



**Figure 71 :** (a) Spectres Raman enregistrés sur un échantillon BZ:Yb protoné pendant 72h. Les différentes acquisitions ont été réalisées sur la tranche de l'échantillon fracturé depuis la surface vers le centre/cœur du matériau, à une distance de la surface variant de 0 à 0,78 mm (b) Evolution de l'intensité Raman du phénomène  $\Phi$  en fonction du lieu d'acquisition sur la tranche du matériau (distance depuis la surface) [267]

Un phénomène similaire avait déjà été observé dans différents matériaux tels que l'albumine ovuline en présence de vapeur d'eau, les aluminosilicates de lithium substitués à l'hydrogène ( $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{AlSi}_2\text{O}_6$  avec  $x=0-1$ ) ou encore les DLC (*Diamond Like Carbon*) hydrogénés [269;270;271;272;273;274;275]. Ce phénomène pourrait être dû à de la luminescence en présence de certains éléments chimiques tels que les terres rares [267;276], à la présence

d'impuretés de surface ou de volume ou bien de défauts ponctuels de volume dus à des « liaisons pendantes » [262;267]. Les « liaisons pendantes » peuvent être considérées comme des « liaisons covalentes rompues ». Leur formation est due à l'absence d'un atome ou d'un ion, ce qui a pour effet de créer un défaut électronique, donnant lieu à un phénomène de luminescence [262;267]. Dans le cas des DLC hydrogénés, ce phénomène, qui n'existe que pour certaines longueurs d'onde excitatrices, est de la luminescence pure. Cette dernière est utilisée comme moyen d'analyse semi-quantitative de la proportion d'hydrogène dans ces matériaux [272-275].

Dans le cas des pérovskites, le changement de longueur d'onde excitatrice (532 ou 633 nm) n'implique pas la disparition totale du phénomène, bien que son intensité soit modifiée [267]. Aussi, les auteurs en concluent que seule une partie de ce phénomène peut être assimilée à de la photoluminescence [267]. Ils attribuent ce phénomène à la présence d'espèces protoniques dans les pérovskites et proposent une explication pour les deux composantes (photoluminescence et Raman) [267]. D'une part la composante de type photoluminescence serait liée à la présence de défauts électroniques. Ces derniers seraient dus à l'insertion de protons dans le matériau et à la différence de vitesse de diffusion des protons interstitiels (plus rapides) et des atomes et lacunes d'oxygène (plus lents) [278] (voir chapitre V.1.2). D'autre part la composante Raman pourrait être assimilée aux bandes IR dites A,B,C, définies pour la première fois par Hadzi [277]. Ces dernières ont été attribuées à la présence de protons dans la structure de divers matériaux (plus précisément de liaisons fortes O-H-O), par exemple dans les aluminosilicates de lithium substitués à l'hydrogène ( $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{AlSi}_2\text{O}_6$  avec  $x=0-1$ ) cités précédemment [270]. Les auteurs font ainsi l'hypothèse qu'il y aurait différentes espèces protoniques au sein des pérovskites, telles qu'un proton seul  $\text{H}^+$  ou bien un ion hydroxyle  $\text{OH}^-$  [267].

Quelle que soit son origine, ce phénomène a été utilisé pour estimer de manière semi-quantitative la proportion d'espèces protoniques et leur distribution dans des pérovskites protonées [267]. Plus précisément, des profils d'intensité Raman ont été réalisés sur la tranche d'échantillons BZ:Yb protonés (durant 72h), fraîchement fracturés, afin d'observer l'évolution de ce phénomène depuis la surface vers le cœur du matériau, comme le montre la Figure 71.

Comme le montre cette figure, l'intensité de ce phénomène dépend de la position le long du profil. Ainsi, l'intensité Raman associée à ce phénomène est très intense lorsqu'elle

est mesurée à la surface de l'échantillon et diminue progressivement pour devenir quasiment nulle lorsque les mesures sont réalisées au niveau du cœur du matériau (à 0,78 mm de la surface). D'après les auteurs, cette évolution signifie qu'après 72h de protonation, la distribution des espèces protoniques n'est pas homogène dans tout le matériau et obéit à la loi de diffusion de Fick [267]. Ainsi, la surface du matériau semble bien protonée alors qu'il n'y a quasiment pas d'espèces protoniques au cœur du matériau.

## V.2. Mise au point des tests de protonation et d'un protocole d'étude des échantillons d'oxyapatite

### V.2.1. Autoclaves utilisés et conditions opératoires pour les tests de protonation

Le laboratoire MONARIS possède une plateforme de six autoclaves pouvant fonctionner dans différentes gammes de température et de pression, répertoriés dans le Tableau 11. Quatre d'entre eux (Ladir, Celeva 1 et 2, Heleva) sont dédiés principalement à des tests de vieillissement, avec des températures maximales comprises entre 200 et 600°C et une pression maximale allant de 15 à 100 bar. Les deux autres (*in situ* optic #1 et #2) sont équipés d'une fenêtre de saphir et peuvent d'être couplés à un spectromètre Raman de manière à suivre *in situ* les effets de la pression (jusqu'à 50 bar) et de température (jusqu'à 620°C) sur les matériaux étudiés [278].

Autoclave	Volume (L)	Conditions de fonctionnement	Type d'étude
Ladir	0,27	RT-200°C, 1-15 bar P <sub>H2O</sub>	protonation/test de vieillissement
Celeva (x2)	0,125	RT-315°C, 1-100 bar P <sub>H2O</sub>	protonation/test de vieillissement
Heleva	0,125	RT-600°C, 1-100 bar P <sub>H2O</sub>	protonation/test de vieillissement
<i>in situ</i> optic #1	0,05	RT-620°C, 1-50 bar P <sub>H2O</sub>	protonation suivie par spectroscopie Raman <i>in situ</i>
<i>in situ</i> optic #2	0,05	RT-500°C, 1-30 bar P <sub>H2O</sub> ou P <sub>CO2</sub> , champ électrique	protonation suivie par spectroscopie Raman <i>in situ</i> avec possibilité d'appliquer un champ électrique

Tableau 11 : Tableau descriptif des autoclaves utilisés au laboratoire MONARIS [278]

Dans le cadre de la présente étude, qui vise à étudier le processus de protonation des matériaux de type oxyapatite, deux autoclaves ont été utilisés (Figure 72):

- ***in situ* optic #1** : de température et pression maximales 620°C – 50 bar. Cet autoclave a été utilisé dans le but de suivre le processus de protonation en temps réel lors de la montée en température et en pression.

- **Heleva** : de température et pression maximales 600°C – 100 bar. Cet autoclave a été utilisé afin de faire des tests de vieillissement sur les oxyapatites et éprouver leur stabilité chimique en conditions extrêmes.

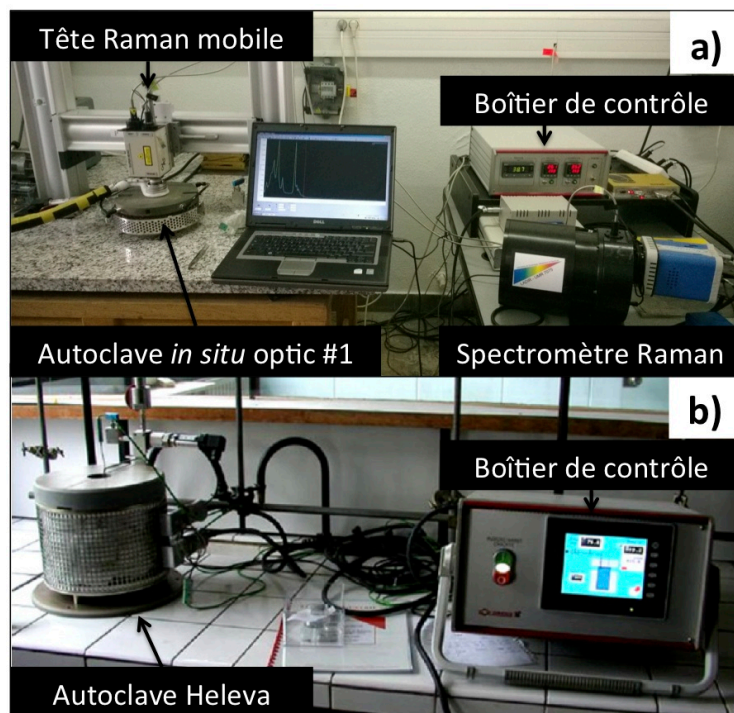


Figure 72 : Photographies des autoclaves (a) *in situ* optic #1 (b) Heleva

#### V.2.1.1. Autoclave *in situ* optic #1

L'autoclave *in situ* optic #1 permet de suivre le processus de protonation d'un échantillon par spectroscopie Raman. Il est équipé d'une vitre de saphir au-dessus de laquelle vient se placer l'objectif du microscope optique de la tête Raman (Figure 72 (a)). Comme cet objectif est très sensible aux fortes températures, un système de refroidissement à l'azote liquide permet d'éviter qu'il ne chauffe trop à cause de la chaleur de rayonnement de l'autoclave.



Vu les conditions extrêmes qui peuvent exister à l'intérieur de l'autoclave, l'étanchéité de ce dernier est primordiale. Elle est assurée par la couche d'oxydation d'un anneau torique en acier au chrome entre les deux chanfreins coniques des parties inférieure et supérieure (couvercle) de l'autoclave. Le serrage des boulons, qui permettent de fermer l'autoclave de manière sécurisée, se fait à la clé dynamométrique selon une procédure progressive et symétrique.

Un boîtier de contrôle permet de gérer les deux systèmes de chauffe de l'autoclave. D'une part, une résistance placée autour de la chambre dans laquelle se trouvent l'échantillon et l'eau (préalablement décarbonatée), permet une chauffe générale, qui induit une augmentation de la pression saturante de vapeur d'eau, étant donné que cette dernière est fonction de la température. Cependant, ce premier système de chauffe permet d'atteindre 350°C et 50 bar (pression maximale de l'autoclave). Un deuxième système de chauffe, plus localisé, au niveau de l'échantillon, permet d'augmenter la température de ce dernier jusqu'à 620°C sans trop affecter la pression de vapeur d'eau au sein de la chambre. Cependant, la chaleur de rayonnement produite par cette deuxième résistance peut toutefois induire une légère augmentation de la température de la chambre et donc de la pression, ce qui peut conduire à une surpression. Dans ce cas, il est nécessaire d'ouvrir manuellement un robinet de décompression afin de réguler la pression au sein de l'autoclave.

Le spectromètre Raman haute résolution HE 532 utilisé pour suivre la protonation *in situ* sera décrit dans la partie V.2.2.1.1 de ce chapitre.

Dans le cadre de la présente étude, l'autoclave *in situ* optic #1 a été utilisé pour suivre l'évolution de matériaux de type oxyapatite lors de la montée en température (de la température ambiante à 600°C) et en pression (de 1 à 40 bar). Le but était de tester la stabilité de ce matériau en mode dynamique (montées de température et de pression) afin de voir s'il allait subir une décomposition et/ou s'il y aurait apparition de phases secondaires au cours du traitement.

### V.2.1.2. **Autoclave Heleva**

Plusieurs échantillons peuvent subir un traitement de protonation simultanément dans cet autoclave. Ils sont placés dans des feuilles d'or ou de platine afin de les différencier, et ces dernières sont introduites dans l'autoclave avec de l'eau préalablement décarbonatée.

La fermeture et l'étanchéité de l'autoclave sont assurées de la même manière que pour l'autoclave *in situ* optic #1.

Un boîtier de contrôle (Figure 72 (b)) permet de réguler la température à l'intérieur de l'autoclave, et donc la pression saturante de vapeur d'eau. La montée en température se fait lentement (en 2h environ), par paliers, afin d'éviter un différentiel de température trop important entre le couvercle et la partie inférieure où se trouvent les résistances. Un robinet de décompression permet d'ajuster la pression dans l'autoclave en cas de nécessité.

Une fois les température et pression désirées atteintes, l'autoclave peut être utilisé dans ces conditions sur une longue durée.

Dans le cas de la présente étude, cet autoclave a été utilisé dans un premier temps pour faire un test de vieillissement d'une durée de 408h à 550°C, 50 bar, sur un matériau de type oxyapatite, afin de tester la stabilité de ce dernier et d'étudier l'effet du temps de protonation.

Dans un second temps, des échantillons d'oxyapatite de différentes stœchiométries ( $\text{La}_{9,13}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1,7}$ ,  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  et  $\text{La}_{9,60}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,405}$ ) ont été protonés simultanément pendant 84h à 550°C. La pression, initialement fixée à 50 bars, s'est stabilisée à environ 40 bars en 12h. L'objectif de ce test était de déterminer si la stœchiométrie des oxyapatites avait une influence sur la protonation de ces matériaux.

### **V.2.1.3. Récapitulatif des échantillons et autoclaves utilisés ainsi que des conditions expérimentales**

Le Tableau 12 dresse un récapitulatif des conditions opératoires des différentes expériences réalisées.

	Echantillons		Traitements en autoclave			
	Nomenclature	Matériau	Aucoclave utilisé	Température (°C)	Pression (bar)	Durée du traitement (h)
Test préliminaire de stabilité ( <i>in situ</i> )	-	oxyapatite	<i>in situ</i> optic #1	25 - 600	1-40	2
Test de vieillissement ( <i>ex situ</i> )	P0 P1 P2 P3	oxyapatite (polissage miroir des faces des échantillons et révélation thermique des joints de grain au préalable)	Heleva	550	50	0 24 72 408
Campagne de protonation ( <i>ex situ</i> )	La913 La933 La960	Oxyapatite sous-stœchiométrique $\text{La}_{9,13}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1,7}$ Oxyapatite stœchiométrique $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ Oxyapatite sur-stœchiométrique $\text{La}_{9,60}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,405}$	Heleva	550	50 puis stabilisation à 40 après 12h	84

**Tableau 12 : Tableau récapitulatif des échantillons, autoclaves et conditions expérimentales utilisés dans la présente étude**

Dans un premier temps, une expérience préliminaire visant à tester la stabilité du matériau d'oxyapatite dans des conditions extrêmes de température et de pression a été réalisée. En effet, les traitements en autoclave, très corrosifs, mettent les échantillons à rude épreuve et des changements de phase, voire même la destruction totale de certains matériaux sont fréquemment observés [279]. Les échantillons choisis pour ce test ont été découpés à la scie à fil diamanté dans un barreau d'oxyapatite de composition  $\text{La}_{9,13}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1,7}$ , mis en forme par pressage isostatique (Chapitre III). L'évolution du matériau a été suivie par spectroscopie Raman *in situ* (autoclave *in situ* optic #1) lors de la montée en température et en pression ( $T = 25\text{-}600^\circ\text{C}$ ,  $P = 1\text{-}40$  bar, en deux heures environ) afin de détecter une éventuelle décomposition ou transition de phase du matériau, ou encore la formation de phases secondaires telles que des oxycarbonates. Cet équipement ne permettant pas de faire des tests de vieillissement de longue durée, la stabilité dans le temps de l'oxyapatite, à température et pression élevées ( $550^\circ\text{C}$ , 50 bar), a été étudiée dans l'autoclave Heleva (qui permet de faire des tests de vieillissement) avec des durées de protonation allant de 0 à 408 h. Les échantillons choisis pour ce test (P0 à P3) sont des pastilles qui ont été découpées à la scie à fil diamanté dans un barreau mis en forme par pressage isostatique, de composition  $\text{La}_{9,60}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,405}$ . En vue des caractérisations futures (MEB), les faces des échantillons ont été au préalable polies miroir, et un traitement thermique de 15 minutes à  $1500^\circ\text{C}$  ( $50^\circ\text{C}$  en dessous de la température de frittage) a été effectué afin de révéler les joints de grains. Enfin, une campagne de protonation d'échantillons d'oxyapatite de différentes stœchiométries a pu être réalisée dans l'autoclave Heleva, à  $550^\circ\text{C}$  pendant 84h. Les échantillons utilisés sont des pastilles découpées dans les barreaux d'oxyapatite, mis en forme par pressage isostatique, de différentes compositions.

Afin d'étudier l'éventuelle protonation des échantillons, différentes techniques de caractérisation ont été utilisées. Les conditions expérimentales d'utilisation de ces dernières sont décrites dans la partie suivante.

## **V.2.2. Techniques de caractérisation utilisées dans cette étude**

Les échantillons d'oxyapatite utilisés lors du premier test de stabilité (en montée en température et en pression) ont été caractérisés par spectroscopie Raman *in situ* (afin de détecter une éventuelle décomposition, transition de phase ou apparition de phase secondaire). A la suite de ce traitement, une analyse plus fine à l'aide d'un spectromètre Raman *ex-situ* (à l'Institut MONARIS) a été réalisée afin de détecter d'éventuelles modifications structurales.

Les surfaces des échantillons ayant subi le test de vieillissement dans l'autoclave Heleva (échantillons P0 à P3) ont été observées au MEB, afin de détecter de manière qualitative une éventuelle dégradation du matériau ou l'apparition de phases secondaires de surface, telles que des oxycarbonates. Des affinements de Rietveld des spectres de diffraction des rayons X enregistrés sur l'échantillon P0 (non protoné) et l'échantillon P2 (protoné à 550°C, 50 bar pendant 72h) ont été réalisés afin de détecter une éventuelle modification structurale (variation des paramètres de maille, du volume de la maille cristalline) qui pourrait résulter de l'insertion d'espèces protoniques dans la structure. Cette analyse structurale, « moyennée » sur une grande partie de l'échantillon considéré, a été complétée par une étude structurale « locale », par spectroscopie Raman *ex situ* (à l'Institut MONARIS), sur les échantillons P0, P1, P2, P3 et P4.

Concernant la caractérisation des trois échantillons d'oxyapatite de différentes stœchiométries ayant subi la campagne de protonation à 550°C, 40-50bar, 84j, dans l'autoclave Heleva, la technique de spectrométrie Raman *ex situ* a été utilisée pour étudier les éventuelles modifications structurales des différentes compositions.

Afin de tenter de localiser (surface ou volume) et de « quantifier » les espèces protoniques de volume, des analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur les différents échantillons. Enfin, des techniques telles que la spectroscopie Raman à large gamme spectrale

et la spectrofluorimétrie, ont été utilisées au SPCTS afin de tenter de mieux comprendre un phénomène appelé  $\Phi$  dans la présente étude. En effet, ce phénomène, qui a été décrit précédemment dans le cas des pérovskites et d'autres matériaux tels que les DLC hydrogénés, semble lié à l'insertion d'espèces protoniques. Il est utilisé dans le cas de ces matériaux pour faire des analyses semi-quantitatives des espèces protoniques insérées (partie V.1.3.2).

## V.2.2.1. Spectroscopie Raman

### V.2.2.1.1 Spectroscopie Raman *in situ*

L'équipement utilisé à l'Institut MONARIS pour suivre la protonation *in situ* est un spectromètre Raman haute résolution Horiba Jobin-Yvon HE 532, associé à un laser Nd:YAG (532 nm) fibré. La tête Raman mobile (Horiba Jobin-Yvon Superhead) est équipée d'un objectif Nikon longue distance x50 LWD (Long Working Distance).

Les spectres Raman obtenus avec cet équipement ayant été enregistrés à différentes températures, ils ont tous été corrigés du facteur de Bose et du facteur de diffusion par la relation :

$$\mathbf{E\ 56 : } I_{corr}^{Stokes} = I_{OBS}^{Stokes} \frac{\left(1 - e^{\frac{-h\nu_M}{k_B T}}\right)}{\left(\nu_0 - \nu_M\right)^4}$$

Où  $I_{OBS}^{Stokes}$  et  $I_{corr}^{Stokes}$  sont les intensités Raman de la partie Stokes avant et après correction respectivement,  $h$  et  $k_B$  sont les constantes de Planck et de Boltzmann respectivement,  $\nu_0$  est la fréquence excitatrice et  $\nu_M$  la fréquence en chaque point du spectre.

Les spectres ont ensuite été moyennés à l'aide du logiciel LabSpec par soustraction de la ligne de base et normalisation sur l'aire.

### V.2.2.1.2 Spectroscopie Raman *ex situ*

Des acquisitions Raman *ex situ* à température ambiante ont été réalisées sur les échantillons dès la sortie de l'autoclave à l'Institut MONARIS, à l'aide d'un spectromètre Labraham HR (Jobin-Yvon-Horiba), à 514,5 nm, en rétrodiffusion, avec un objectif 50 LWD. Les spectres Raman obtenus avec cet équipement ont été moyennés à l'aide du logiciel Labspec et décomposés en fonctions lorentziennes à l'aide du logiciel Focus (cf partie V.2.3.2).

Des analyses par spectroscopie Raman à température ambiante ont également été menées *ex situ* dans une large gamme spectrale (de 100 à 5000  $\text{cm}^{-1}$ ) au SPCTS, à l'aide d'un spectromètre HORIBA Jobin-Yvon (modèle T64000) en rétrodiffusion, à l'aide d'un objectif 50 LWD, en mode simple (600 traits/mm), à 514 nm. Le rayonnement rétrodiffusé est collecté à l'aide d'un détecteur CCD (Charge Coupled Device) SPECTRUM ONE de 1024x256 pixels refroidi par azote liquide. Des acquisitions ont également été réalisées à 647 nm dans les mêmes conditions d'acquisition.

Enfin, des cartographies Raman ont été réalisées, à l'aide de ce même équipement (mode simple 600,  $\lambda_{\text{exc}} = 514$  nm, 50 LWD), sur des zones de la surface d'échantillons protoné et non protoné, de 90  $\mu\text{m}$  x 40  $\mu\text{m}$  et 70  $\mu\text{m}$  x 70  $\mu\text{m}$  respectivement, avec un pas de 5  $\mu\text{m}$ .

### V.2.2.2. Microscopie Electronique à Balayage

Les observations MEB ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage avec un canon à émission de champ (MEB-FEG, JEOL 7400), de grandissement maximal x500000. Le faisceau d'électrons, très cohérent, est émis sous l'effet d'un champ électrique important, par un canon à émission de champ, constitué d'une pointe de tungstène cristallin. L'acquisition des images a été effectuée en mode électrons secondaires avec une tension d'accélération de 5 kV, une distance de travail de 6 mm et un grandissement x10000.

Les échantillons ont été préparés au préalable par pulvérisation cathodique d'une fine couche (d'une dizaine de nm) de particules d'or nanométriques à l'aide d'un métalliseur Agar Sputter Coater B7340.

### V.2.2.3. **Diffraction des rayons X**

Les acquisitions DRX ont été obtenues à température ambiante à l'aide d'un diffractomètre Bragg-Brentano D8 Advance (Bruker, Allemagne), en irradiant les échantillons avec la radiation  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ . Les diffractogrammes ont été enregistrés dans la gamme  $2\theta = 15-100^\circ$ , avec un pas de  $0,0144718^\circ$  et un temps d'acquisition de 261 s par pas, sur des échantillons polycristallins.

Les affinements des paramètres de maille dans le groupe d'espace hexagonal  $P6_3/m$  ont été réalisés selon la méthode de Rietveld [<sup>280</sup>] à l'aide du logiciel Jana2006 [<sup>281</sup>]. Le modèle utilisé pour ces affinements est tiré du travail effectué par Iwata *et al.* [<sup>50</sup>]. Le fond continu a été modélisé à l'aide d'une fonction polynomiale de Legendre et les profils des pics ont été représentés par des fonctions pseudo-Voigt.

### V.2.2.4. **Analyses thermogravimétriques**

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées sous un flux de 20 ml/min d'hélium, à l'aide d'un analyseur thermogravimétrique modulaire de haute performance SETSYS Evolution TGA (SETARAM Instrumentation, France). Les échantillons massifs, déposés dans des creusets de platine, ont subi un traitement thermique consistant en un palier de 30 min à  $80^\circ\text{C}$  (stabilisation de la température et du flux d'hélium) suivi d'une montée en température jusqu'à  $1200^\circ\text{C}$  avec une rampe de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  et d'un refroidissement à température ambiante avec une rampe de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Afin d'éliminer les artefacts expérimentaux, un blanc, effectué avec un creuset vide dans les mêmes conditions expérimentales, a été soustrait aux données obtenues. D'autre part, les mesures effectuées sur les échantillons protonés ont été corrigées par soustraction des données obtenues sur des échantillons non protonés de même composition.

### V.2.2.5. **Spectroscopie de fluorescence**

Les mesures de la photoluminescence émise par les échantillons protonés soumis à une excitation ont été conduites en utilisant un spectrofluorimètre commercial configuré en

mode phosphorescence. Les spectres d'émission et d'excitation ont ainsi pu être collectés à température ambiante, et les mesures des durées de vie de l'état excité ont également pu être réalisées. L'excitation est assurée par une lampe au Xe qui émet un spectre très large : il est donc nécessaire que ce rayonnement traverse au préalable un monochromateur de manière à pouvoir ainsi sélectionner une longueur d'onde excitatrice bien précise. Des jeux de filtres positionnés à la fois sur les compartiments d'excitation et d'émission permettent de s'affranchir de rayonnements parasites.

Cette technique permet en outre d'obtenir une réponse moyenne de l'échantillon étudié (zone d'analyse de l'ordre de quelques mm<sup>2</sup>), et se positionne donc de manière complémentaire à la technique de spectroscopie Raman utilisée précédemment et qui constituait une sonde plus locale (zone d'analyse de l'ordre de quelques 10<sup>-3</sup> mm<sup>2</sup> pour la cartographie de surface).

#### V.2.2.6. Conclusion

De cette partie expérimentale V.2.2, il ressort que la technique la plus utilisée dans cette étude est la spectrométrie Raman. Cette technique offre en effet un large éventail de caractérisations possibles, allant de l'étude phénomènes d'origine électronique (luminescence) à des études structurales, en passant par la détection de phases secondaire, etc.

Afin d'avoir une base de travail pour l'étude structurale par spectroscopie Raman de matériaux de type oxyapatite potentiellement protonés, il semble nécessaire de faire, à ce stade, un rapide état de l'art de la théorie de la spectroscopie Raman appliquée aux matériaux de type oxyapatite non protonés. En effet, des études récentes ont permis de compléter l'attribution de modes de vibration à certaines bandes observées expérimentalement. Ainsi, une étude structurale des oxyapatites, en fonction de la stœchiométries en oxygène et de la température, a pu être réalisée dans le cadre des travaux de thèse d'E. Béchade. Un bref résumé de ces travaux est présenté dans la partie V.2.3 suivante.



### V.2.3. Analyse par spectroscopie vibrationnelle Raman de la structure apatite :

La spectroscopie Raman, dont le principe est explicité de façon plus détaillée en Annexe 4, est une technique qui permet, entre autres, de mettre en évidence des modifications structurales liées à l'introduction ou au déplacement des défauts dans une structure. Dans le cas de l'oxyapatite, l'étude de la signature vibrationnelle des ions oxyde dans les grands canaux de l'oxyapatite, réalisée précédemment au laboratoire, peut servir de base pour mieux comprendre les défauts et modifications structurales pouvant avoir lieu lors de l'insertion d'espèces protonées dans la structure.

#### V.2.3.1. Etat de l'art

Une attribution des bandes de vibrations du spectre de l'oxyapatite, proposée par Rodriguez-Reina *et al.* [185], est présentée au Tableau 13.

Fréquences (cm <sup>-1</sup> )		Attributions
Raman	Infrarouge	
978	988, 915, 881	$\nu_3$ mode asymétrique d'élongation des SiO <sub>4</sub>
853, 845	861, 842	$\nu_1$ mode symétrique d'élongation des SiO <sub>4</sub>
523	539, 506, 485	$\nu_4$ mode asymétrique de déformation des SiO <sub>4</sub>
383	457, 399	$\nu_2$ mode symétrique de déformation des SiO <sub>4</sub>
353	352	Vibration La-O
	290	Translation et vibration des SiO <sub>4</sub>
277	256	Vibration La-O et vibration des SiO <sub>4</sub>
247, 213	230, 196	Translation et vibration des SiO <sub>4</sub>

**Tableau 13 : Attribution des bandes de vibrations du spectre de l'oxyapatite proposé par Rodriguez-Reina *et al.* [185]**

Une étude récente de Smirnov *et al.* [282] vient compléter ces attributions de bandes de vibrations, qui ne permettaient pas jusqu'alors de différencier les vibrations relatives aux deux

types de liaisons lanthane-oxygène de la structure, en particulier celles relatives aux oxygènes O5 en position de Wickoff 2a (La2-O5).

Cette étude, basée sur un calcul *ab initio*, a permis de modéliser les spectres de diffusion Raman et infra-rouge de l'oxyapatite dopée au strontium  $\text{La}_8\text{Sr}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ . Il est à noter que tous les sites de la structure sont occupés. Pour décrire les interactions lanthane-oxygène à l'intérieur des grands canaux de l'oxyapatite, l'auteur a décrit les vibrations des entités  $(\text{La}_2)_3\text{O}_5$  (de la forme  $\text{XY}_3$ ), correspondant aux triangles formés par les atomes de lanthane en position 6h et aux atomes d'oxygène en position 2a (cf Figure 7, partie I.2.2). La table de caractères  $D_{3h}$ , associée à la symétrie de motif  $\text{XY}_3$ , permet de définir les modes actifs ou non en spectroscopie Raman et infrarouge.

Dans une maille de l'oxyapatite, il existe deux entités  $(\text{La}_2)_3\text{O}_5$  qui sont « couplées » par un centre d'inversion. Les vibrations des atomes du grand tunnel de l'oxyapatite sont donc des combinaisons des couples de modes équivalents de ces fragments. On peut alors définir quatre modes :  $A_g$  et  $E_g$ , qui sont actifs en Raman, et  $A_u$  et  $E_u$ , qui ne sont théoriquement pas actifs en Raman, mais actifs en infrarouge d'après le principe d'exclusion mutuelle. Ces quatre modes de vibrations sont schématisés à la Figure 73.

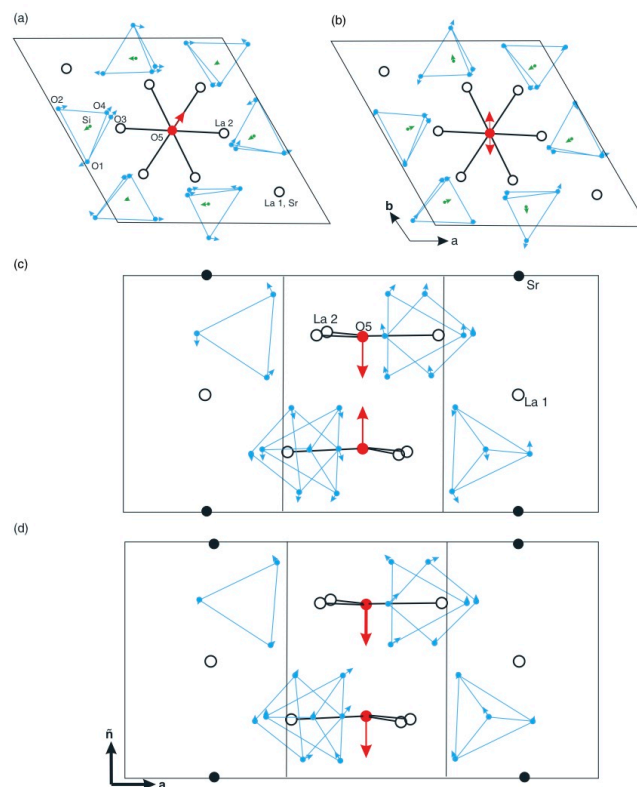


Figure 73 : Modes de vibrations des unités  $[(\text{La}_2)_3\text{O}_5]_2$

(a) Mode  $E_u$  à  $600 \text{ cm}^{-1}$  (b) Mode  $E_g$  à  $496 \text{ cm}^{-1}$  (c) Mode  $A_g$  à  $396 \text{ cm}^{-1}$  (d) Mode  $A_u$  à  $239 \text{ cm}^{-1}$  [282]

Comme indiqué dans cette figure, les modes Eu ( $600 \text{ cm}^{-1}$ ) et Eg ( $496 \text{ cm}^{-1}$ ) résultent du déplacement de l'oxygène O5 dans le plan xy défini par les atomes de lanthane. Les modes Ag ( $396 \text{ cm}^{-1}$ ) et Au ( $239 \text{ cm}^{-1}$ ) quant à eux, résultent du déplacement de l'oxygène O5 hors du plan, le long de l'axe c.

Ces résultats, obtenus dans le cas du composé  $\text{La}_8\text{Sr}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , ont été extrapolés au cas des matériaux d'oxyapatite non dopés, de formule nominale  $\text{La}_{9,33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$  (présentant à la fois des lacunes cationiques et des défauts sur les sites de l'oxygène du canal). Si  $x=0$ , ces deux structures diffèrent uniquement sur l'occupation des sites de La1 par rapport au strontium, mais coïncident parfaitement pour le reste de la structure.

Ainsi, E. Béchade a étudié durant sa thèse [66] l'évolution de la signature Raman de composés  $\text{La}_{9,33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$ , (avec  $-0,23 < x < 0,23$ ) en fonction de leur stœchiométrie en oxygène et de la température. Cette étude a mis en évidence que les modes Au et Eu, normalement inactifs en Raman, étaient visibles sur les spectres, et particulièrement affectés par le changement de stœchiométrie en oxygène. Le fait d'observer expérimentalement ces modes indique que la symétrie de la structure des composés  $\text{La}_{9,33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$  est modifiée au niveau des grands canaux par rapport à la symétrie de la structure apatite idéale (présentée à la Figure 7, partie I.2.2).

De plus, un élargissement global des bandes de vibrations associées aux liaisons La2-O5 et La1-O<sub>(SiO4)</sub> est observé et pourrait confirmer la formation d'un désordre important dans les grands canaux au fur et à mesure de l'insertion d'anions. Il est à noter qu'un comportement similaire a également été observé en fonction de la température (élargissement des bandes La2-O5 et La1-O<sub>(SiO4)</sub> lorsque la température augmente) [66].

### V.2.3.2. Méthodologie d'affinement des spectres Raman

Les études structurales qui vont être présentées par la suite, ont été réalisées en suivant la même méthodologie que celle utilisée par E. Béchade durant sa thèse [66].

Après avoir été moyennés sur l'aire des bandes entre  $130$  et  $600 \text{ cm}^{-1}$  (à l'aide du logiciel LabSpec), les spectres Raman obtenus pour les différentes compositions d'oxyapatite étudiées, sont décomposés à l'aide du logiciel FOCUS [283]. Cette décomposition consiste à

modéliser chaque spectre par une somme de fonctions lorentziennes (adaptées au cas de matériaux cristallins tels que les oxyapatites ici étudiées), correspondant aux bandes théoriques calculées [66:282].

La Figure 74 montre un exemple de décomposition d'un spectre Raman, à l'aide du logiciel FOCUS, en douze lorentziennes (notées de L0 à L11).

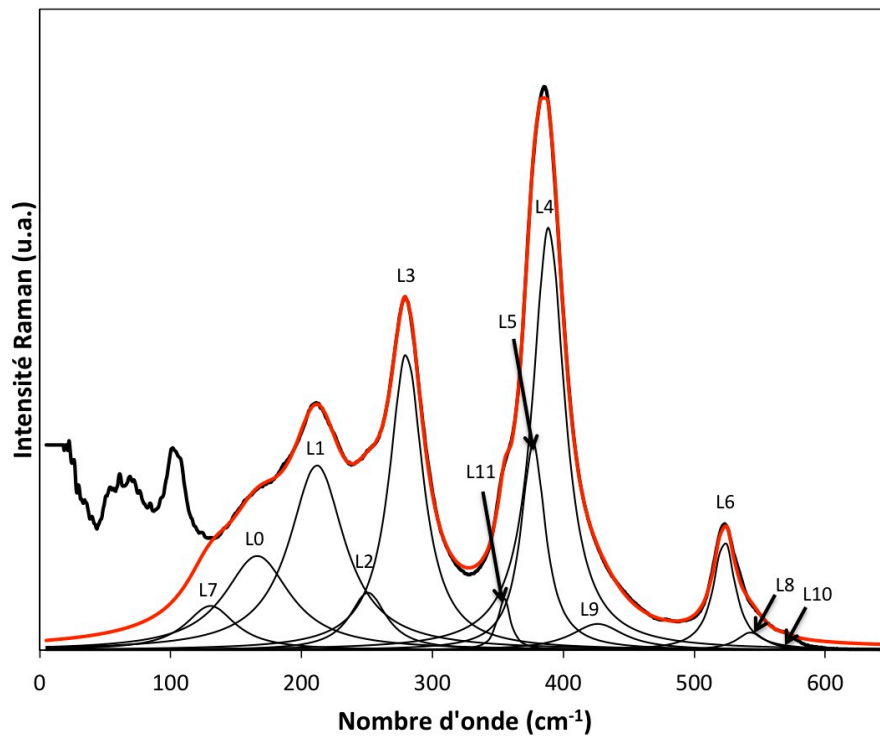


Figure 74 : Exemple de décomposition d'un spectre Raman à l'aide du logiciel FOCUS

Le Tableau 14, issu des résultats obtenus dans le cadre des travaux de Smirnov *et al.* et de la thèse d'E. Béchade (cf partie V.2.3.1), donne l'attribution de chaque lorentzienne modélisée (L0 à L11, Figure 74) entre 130 et 600  $\text{cm}^{-1}$ , pour les composés de formule générale  $\text{La}_{9,33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$ .

<b>Lorentziennes</b>	<b>Fréquences Raman (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Attributions</b>
L7	135	Modélisation du fond continu
L0	180	Vibrations La2-O <sub>(SiO4)</sub>
L1	213	
L3	276	
L4	393	ν <sub>2</sub> mode symétrique de déformation des SiO <sub>4</sub> et vibrations La2-O <sub>(SiO4)</sub>
L5	372	
L6	523	ν <sub>4</sub> mode asymétrique de déformation des SiO <sub>4</sub>
L8	543	
L9	440	Mode Eg : Vibration de l'oxygène O5 dans le plan xy
L10	570	Mode Eu : Vibration de l'oxygène O5 dans le plan xy
L11	355	Mode Ag : Vibration symétrique de l'oxygène O5 dans la direction parallèle à z
L2	250	Mode Au : Vibration antisymétrique de l'oxygène O5 dans la direction parallèle à z

**Tableau 14 : Attribution des bandes de vibration Raman calculées pour les composés La<sub>9,33+x</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2+3x/2</sub>**

A noter que la zone des fréquences entre 800 et 1100 cm<sup>-1</sup> (correspondant aux modes de vibration ν<sub>1</sub>, et ν<sub>3</sub> des tétraèdres SiO<sub>4</sub>), n'a pas été modélisée dans cette étude car nous souhaitons focaliser notre attention sur les modifications structurales engendrées au sein des tunnels et de leur proche voisinage.

C'est sur la base de ces travaux que va s'appuyer l'étude structurale par spectroscopie Raman des échantillons d'oxyapatite potentiellement protonés, décrite dans la partie V.3 suivante.

## **V.3. Résultats et discussion**

### **V.3.1. Résultats préliminaires : tests de la stabilité de l'oxyapatite en autoclave *in situ***

Le suivi de la stabilité de l'oxyapatite lors de la montée en température et en pression, jusqu'à 600°C et 40 bar (en 2h environ), a été réalisé par spectroscopie Raman *in situ* (autoclave *in situ* optic #1). En guise de comparaison, le même test a été effectué sans eau,

donc à pression constante égale à 1 bar (pression atmosphérique) quelle que soit la température. Les résultats obtenus sont présentés à la Figure 75.

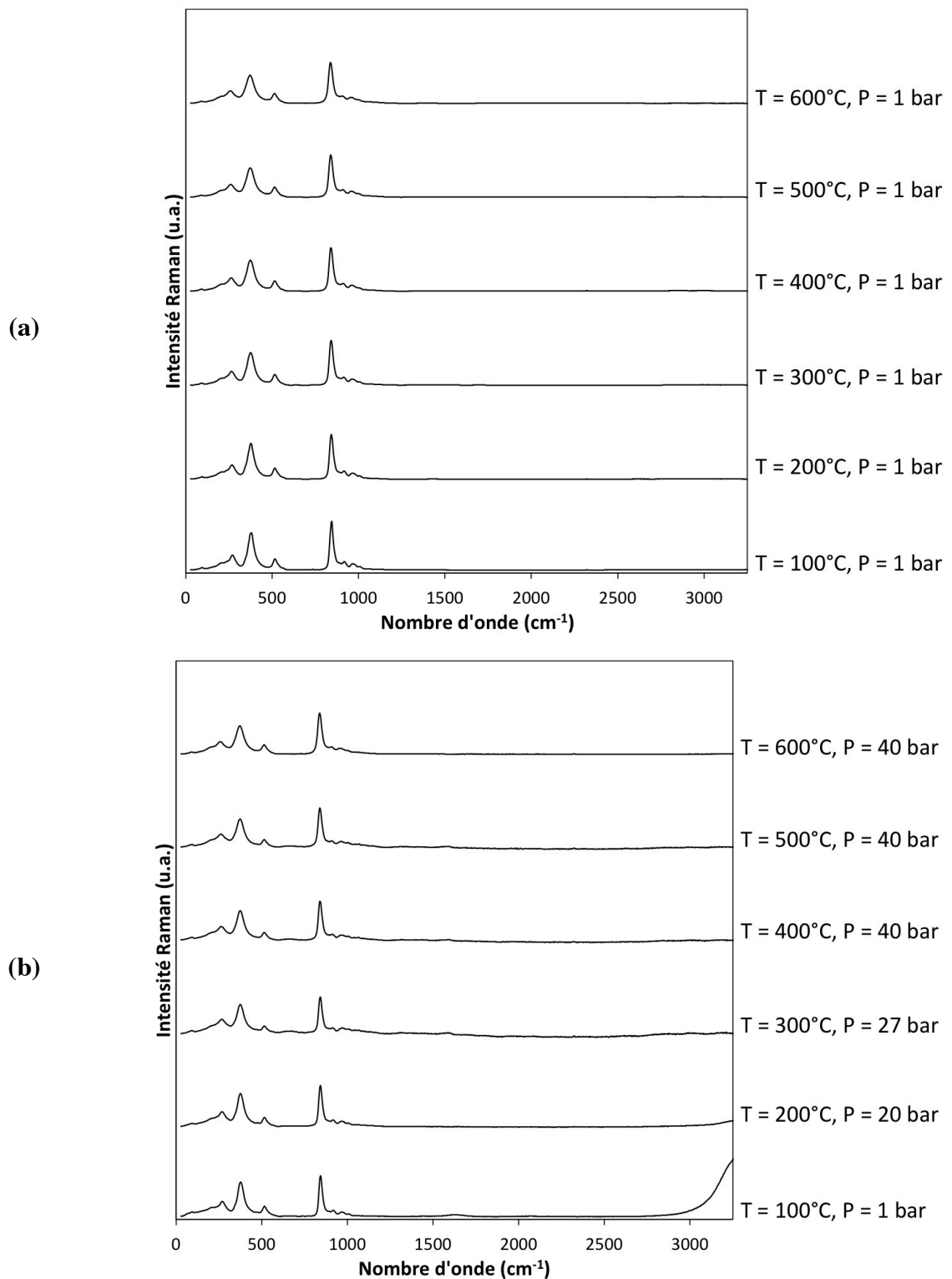


Figure 75 : Spectres Raman obtenus en autoclave *in situ* ( $\lambda_{exc} = 532 \text{ nm}$ )

(a) sans eau, à pression atmosphérique (référence)

(b) sous pression de H<sub>2</sub>O variant de 1 bar à 40 bar

La Figure 75 (a) présente les spectres Raman de référence, enregistrés tous les 100°C dans la gamme spectrale 28 - 3300 cm<sup>-1</sup> lors de la montée en température jusqu'à 600°C, à pression atmosphérique. La Figure 75 (b) présente les spectres obtenus aux mêmes températures lors de la montée en pression partielle d'eau, qui varie de 1 bar à 40 bar entre 100 et 400°C, puis reste stable jusqu'à 600°C (comme expliqué dans la partie V.2.1.1).

Alors que les spectres de référence sont identiques quelle que soit la température (Figure 75 (a)), les spectres mesurés sous pression de vapeur d'eau (Figure 75 (b)) présentent quelques particularités. Plus précisément, sur le spectre enregistré à 100°C, Figure 75 (b), deux larges bandes sont observées, l'une entre 1550 et 1700 cm<sup>-1</sup>, centrée vers 1640 cm<sup>-1</sup>, et l'autre au-delà de 2700 cm<sup>-1</sup>. Dans le cas du spectre enregistré à 100°C, la bande observée à 1640 cm<sup>-1</sup> est attribuée au mode de vibration de l'eau δ(H-O-H), tandis que celle observée au-delà de 2700 cm<sup>-1</sup> est attribuée au mode d'élongation de la liaison O-H. Ces bandes, qui indiquent la présence d'eau liquide à la surface de l'échantillon, disparaissent aux plus hautes températures, du fait de la vaporisation de l'eau liquide à 100°C.

Les spectres de la Figure 75 (b) ne révèlent aucun changement de phase ni apparition de phases secondaires, ce qui est un signe de bonne stabilité de l'oxyapatite dans les conditions de l'expérience. D'autre part, aucun phénomène de type Φ (fluorescence ou bandes ABC, cf partie V.1.3.2) n'est observé. Cependant, la faible résolution spectrale, liée à la configuration en mode simple 600, ne permet pas de détecter avec précision la présence de faibles modifications structurales de l'oxyapatite (qui pourraient avoir lieu du fait de l'incorporation éventuelle de protons dans le matériau). Ainsi, des acquisitions Raman ont été réalisées *ex situ*, en mode triple 1800, à la suite de cette expérience, à l'aide d'un autre spectromètre Raman (cf Partie V.2.2.1 de ce chapitre) dans la gamme 130-600 cm<sup>-1</sup>. Dans cette zone, il est possible de suivre l'évolution à la fois des modes de déformation des tétraèdres silicatés et des modes de vibration impliquant l'oxygène O5 situé au centre des canaux de conduction de l'oxyapatite [<sup>66</sup>] (Tableau 14).

La Figure 76 présente les résultats de Raman *ex situ*. Sur cette figure, le spectre bleu correspond au signal de l'oxyapatite vierge et le spectre rouge à celui de l'échantillon après test de stabilité *in situ* avec eau. Il apparaît que ces deux spectres sont très semblables et (quasiment) superposables.

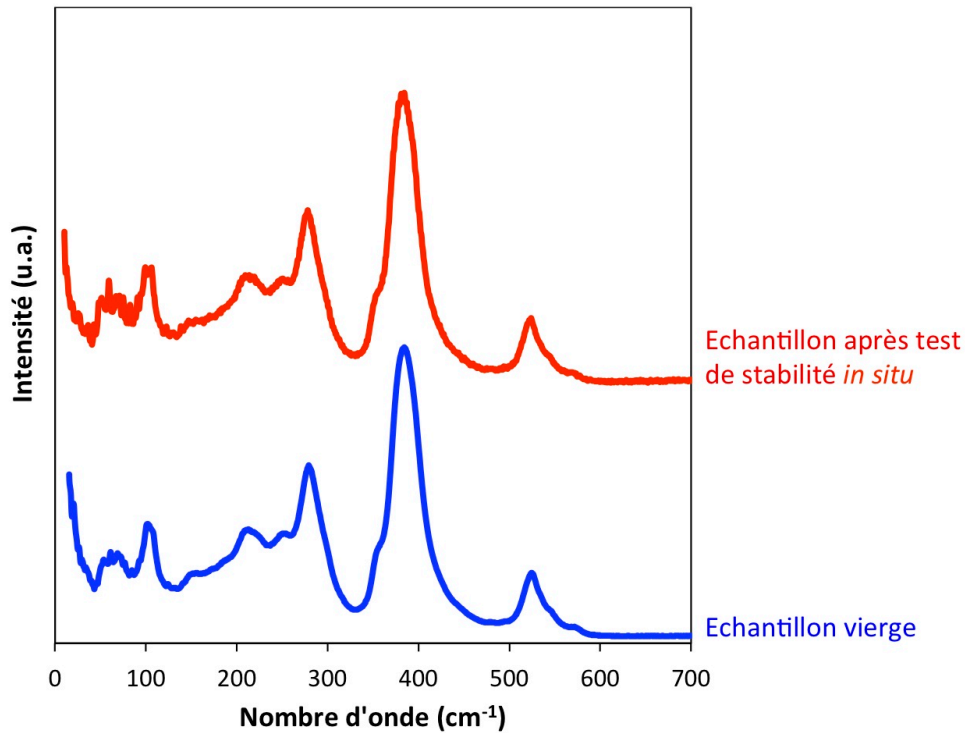


Figure 76 : Spectres Raman *ex situ* ( $\lambda_{exc} = 514 \text{ nm}$ ) sur un échantillon d'oxyapatite La913 vierge (courbe bleue) et après test de stabilité *in situ* (courbe rouge)

Ces deux spectres ont été décomposés, à l'aide du logiciel FOCUS (cf partie V.2.3.2), en une somme de douze fonctions lorentziennes (L0 à L11). Les résultats des affinements de ces deux spectres, donnant l'amplitude et la position des fonctions lorentziennes modélisées, sont présentés à la Figure 77.

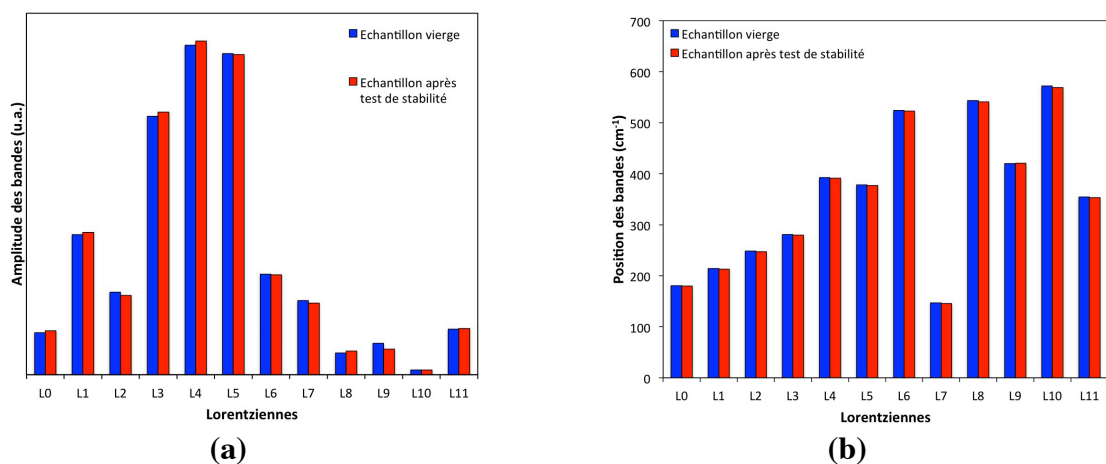


Figure 77 : (a) Amplitudes et (b) positions des lorentziennes L0 à L11



Les résultats des affinements de l'amplitude des bandes Raman (Figure 77a) mettent en évidence de légères différences entre ces deux spectres sans toutefois qu'il soit possible de dire si ces variations sont dues aux imprécisions de mesure et/ou de décomposition par le logiciel, ou bien à une légère modification structurale du matériau. Les affinements des positions et des intensités des bandes (Figure 77 (b)) donnent des résultats très similaires pour l'échantillon vierge et l'échantillon après test de stabilité *in situ*, ce qui ne permet pas d'affirmer à ce stade qu'une modification structurale notable s'est produite lors du test de stabilité *in situ*.

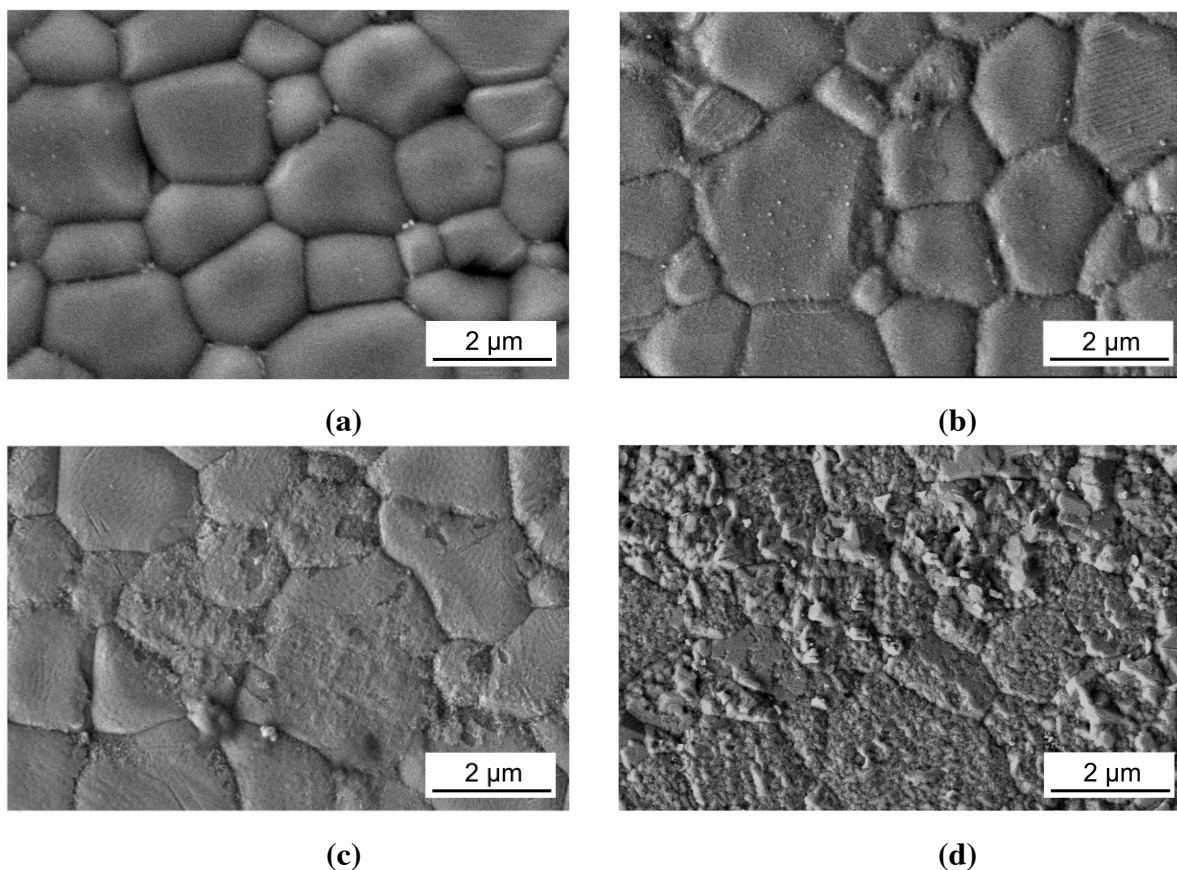
En conclusion, le test de protonation *in situ* a permis de mettre en évidence la grande stabilité de l'oxyapatite dans des conditions de haute pression, haute température (jusqu'à 600°C, 40 bar de  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ ). Il n'a pas été possible d'identifier des modifications pouvant être attribuées à l'insertion de protons dans la structure du matériau lors de ce traitement, d'une durée de deux heures. Cela semble confirmer que le processus de protonation, s'il peut avoir lieu dans l'oxyapatite, est un processus lent qui nécessite un traitement en autoclave de longue durée (cf Partie V.1.2 de ce chapitre). Par la suite, des tests de vieillissement ont donc été réalisés *ex situ* dans l'autoclave Heleva.

### **V.3.2. Test de vieillissement : effet du temps de protonation**

Le test de vieillissement en autoclave *ex situ* (550°C, 50 bar) a été effectué sur quatre pastilles de diamètre 6mm et d'épaisseur 1mm, issues d'un même barreau d'oxyapatite de composition  $\text{La}_{9,60}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,405}$ , élaboré par pressage isostatique (cf Chapitre III), de densité relative égale à 98,5%. Ces échantillons ont subi au préalable une révélation thermique des joints de grain, afin de faciliter l'observation MEB de l'évolution de l'état de la surface en fonction du temps du traitement en autoclave.

#### **V.3.2.1. Evolution de la microstructure**

Les images MEB, obtenues sur les échantillons P0, P1, P2 et P3, ayant subi un traitement en autoclave à 550°C et 50 bars durant respectivement 0, 24, 72 et 408 h (cf Tableau 12), sont présentées à la Figure 78.



**Figure 78 : Images MEB de la surface des échantillons ayant subi un test de vieillissement (a) de 0 h : échantillon non protoné P0, (b) de 24h : échantillon P1, (c) de 72h : échantillon P2, (d) de 408h : échantillon P3**

La première information apportée par ces images est que le matériau a relativement bien tenu mécaniquement au traitement très corrosif qu'il a subi. En effet, le matériau reste sous forme de massif alors que l'échantillon P3 est sous forme de plusieurs morceaux à la sortie de l'autoclave. Ainsi, l'image MEB présentée à la Figure 78 (d) a été enregistrée sur un petit morceau de l'échantillon P3.

Ces observations MEB mettent en évidence la formation de stries et d'une altération de la surface des échantillons d'autant plus importantes que la durée du traitement est élevée. Ainsi, après 24h de traitement (Figure 78 b), des stries sont visibles sur certains grains et après 72h (Figure 78 (c)), tous les grains semblent affectés par ce phénomène, bien que certaines zones semblent plus « attaquées » que d'autres. Après 408 h de traitement (Figure 78 (d)), la corrosion de surface est si importante que les joints de grains sont à peine visibles. A la vue de ces résultats, il semble qu'une durée de protonation de 408 h amène à une détérioration trop importante du matériau dans ces conditions.

Ces résultats montrent que l'oxyapatite fait preuve d'une relativement bonne stabilité en conditions extrêmes de température et de pression (550°C, 50 bar, 72h de palier). En comparaison, dans une pile PC-SOFC en fonctionnement, la pression varie de 15 à 30 bar maximum pour des températures comprises entre 400 et 600°C (cf partie I.1.4). Il est également à noter qu'à titre de comparaison, une pérovskite  $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,3}\text{Y}_{0,16}\text{Zn}_{0,04}\text{O}_{3-\delta}$ , ayant subi un traitement de protonation à 500°C-10 bars est partiellement décomposée après seulement 30h en autoclave, avec la formation des phases secondaires  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Ba(OH)}_2\text{-H}_2\text{O}$  [278].

Par la suite, nous avons cherché à déterminer si ces modifications avaient lieu uniquement à la surface (phénomène de corrosion) et/ou dans le cœur du matériau (à l'échelle macroscopique et atomique). Ainsi, des analyses thermiques ont été réalisées pour étudier les éventuelles espèces incorporées lors du traitement autoclave. Une analyse structurale par DRX de chacun de ces échantillons a également été menée afin de détecter d'éventuelles modifications structurales.

#### V.3.2.2. Analyses thermiques des échantillons protonés

Afin de tenter de localiser les éventuelles espèces protoniques incorporées, à la surface ou au cœur du matériau, des analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur les échantillons ayant subi le test de vieillissement. Les résultats obtenus sont présentés à la Figure 79.

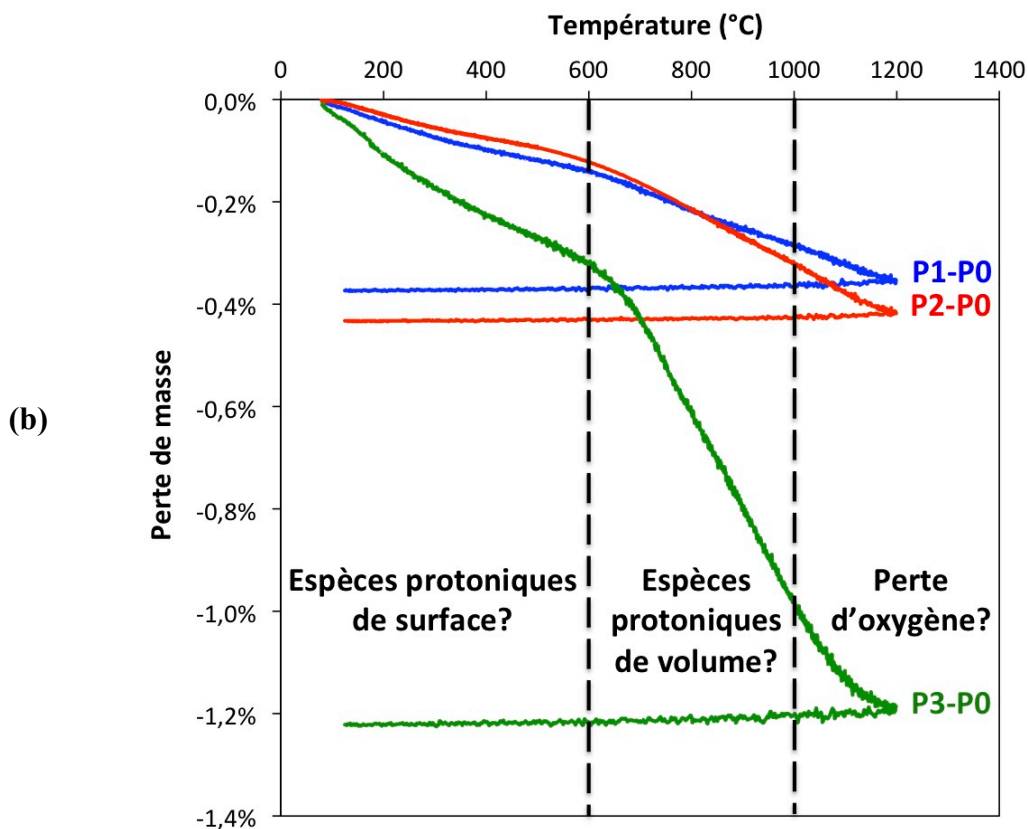
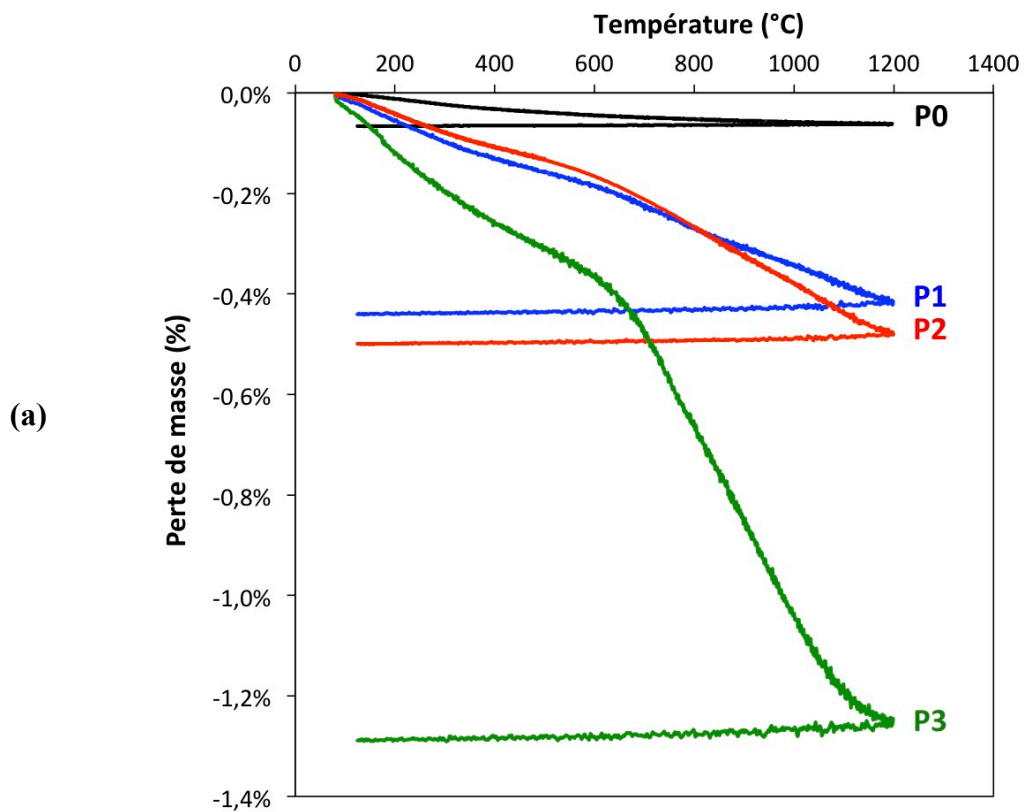


Figure 79 : (a) ATG des échantillons P0, P1, P2 et P3 sans correction (b) ATG corrigées des échantillons P1, P2 et P3

Les résultats présentés à la Figure 79 (a) correspondent aux ATG effectuées sur les échantillons P0, P1, P2 et P3. Une très légère perte de masse, est observée pour l'échantillon vierge P0. Les explications suivantes peuvent être envisagées pour expliquer ce phénomène :

- un départ d'oxygène dans la structure (atmosphère non oxydante)
- et/ou un départ de quelques espèces qui se sont incorporées dans la structure en laissant l'échantillon à l'air (groupements carbonates de surface, etc.).

Afin de s'affranchir de ce phénomène, les mesures réalisées sur les échantillons ayant subi le traitement en autoclave (P1, P2 et P3) ont été corrigées par soustraction des données obtenues sur l'échantillon de référence (P0), dans les mêmes conditions expérimentales. Les données corrigées sont présentées à la Figure 79 (b). Les pertes de masses corrigées sont respectivement égales à 0,37, 0,43 et 1,22% pour les échantillons P1, P2 et P3 entre le début et la fin de l'expérience.

Pour chaque échantillon d'oxyapatite, trois pertes de masses distinctes sont observées : la première entre 100 et 600°C, la seconde entre 600 et 1000°C et la troisième au-delà de 1000°C. Les travaux réalisés sur la caractérisation des pérovskites par ATG (cf partie V.1.3.1) ont permis de déterminer que les pertes de masses observées en dessous de 600°C pouvaient être attribuées à des espèces protoniques de surface alors que celles observées au-delà de 600°C correspondaient à des espèces protoniques de volume. En appliquant ces résultats au cas des oxyapatites, il semble ainsi possible de différencier les espèces protoniques de surface et celles de volumes, comme indiqué sur la Figure 79. Cependant, l'origine des pertes de masses observées au-delà de 1000°C est plus difficile à identifier. En effet, il a été montré que, dans le cas des pérovskites, les pertes de masse au-delà de 800°C étaient dues à la décomposition de carbonates. Dans le cas des oxyapatite, cette perte de masse pourrait également être expliquée par une perte en oxygène, l'atmosphère utilisée étant non oxydante (hélium).

Les espèces protoniques susceptibles de jouer un rôle dans le cas de matériaux conducteurs protoniques étant les espèces protoniques de volume (dont le départ lors d'une ATG apparaît au-delà de 600°C), les pertes de masse qui nous intéressent dans cette étude et qui ont été quantifiées sont celles ayant lieu entre 600 et 1000°C. Les résultats sont présentés au Tableau 15 avec également la valeur du pourcentage d'espèces dans le volume par rapport au nombre total d'espèces insérées :

Echantillon	Conditions de protonation	Perte de masse entre 600 et 1000°C (%)	Pourcentage d'espèces dans le volume (%)
P0	0 h / 550°C / 50 bar	0	0
P1	24 h / 550°C / 50 bar	0,145	39,1
P2	72 h / 550°C / 50 bar	0,192	44,7
P3	408 h / 550°C / 50 bar	0,658	53,9
La <sub>6</sub> Tb <sub>4</sub> (GeO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	48h / 200°C / 15 bar	0,400	22,7

**Tableau 15 : Pertes de masse observées entre 600 et 1000°C. Comparaison avec l'oxyapatite La<sub>6</sub>Tb<sub>4</sub>(GeO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>3</sub> [138]**

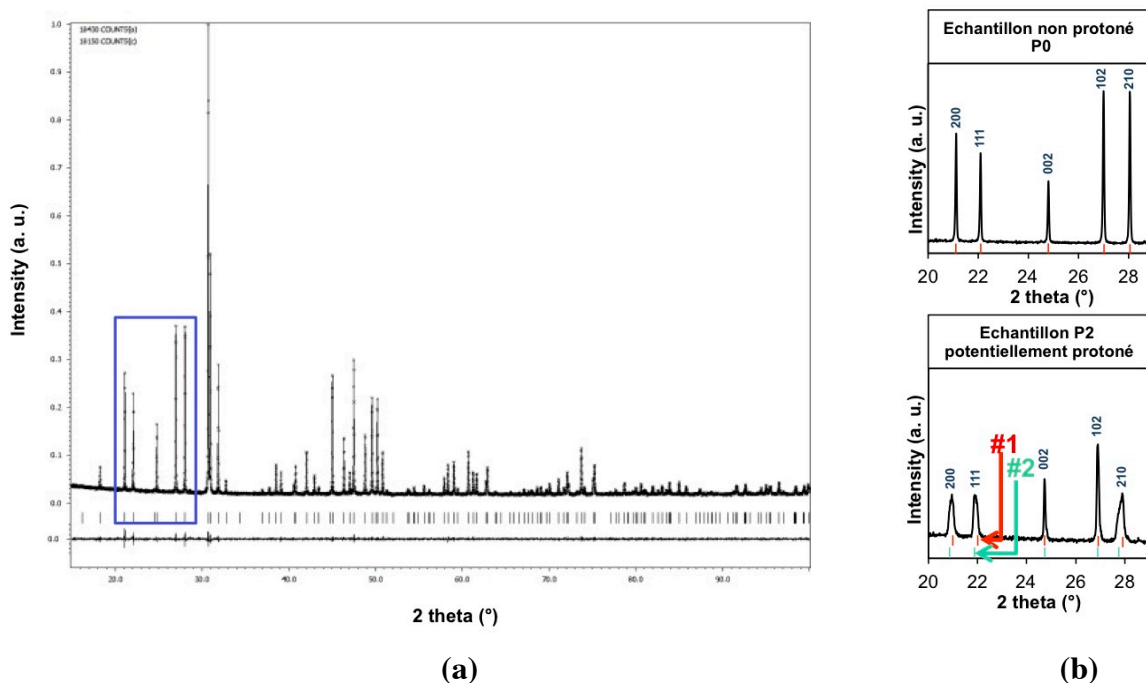
Les pertes de masse observées entre 600 et 1000°C et la quantité d'espèces insérées dans le volume sont d'autant plus importantes que le temps de protonation augmente. En effet, les pertes de masse varient de 0% à 0,66% et la quantité d'espèces dans le volume de 0 à 53,9%, respectivement pour les échantillons P0 et P3.

En comparaison, la perte de masse totale observée sur un échantillon La<sub>6</sub>Tb<sub>4</sub>(GeO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>3</sub>, ayant subi un traitement hydrothermal de 48h à 200°C à une pression de 15 bars, est de 1,76% [138]. La perte de masse observée entre 600 et 1000°C pour ce composé est de l'ordre de 0,4%, ce qui correspond à une quantité d'espèces insérées dans le volume de 22,7%. Cette valeur est nettement inférieure aux valeurs calculées sur les échantillons P1 à P3. Ainsi, la protonation de ce composé semble être majoritairement une protonation de surface. Cette observation met en évidence le fait que les données de la littérature (conditions de protonation, quantité d'espèces insérées, etc.) doivent être prises avec précaution. En effet, d'après l'étude d'Orera et Slater [138] (présentée dans la partie I.3.2.2), la protonation des oxyapatites silicatées semblait peu prometteuse du fait que les pertes de masse observées (entre la température ambiante et 600°C) étaient très faibles en comparaison des oxyapatites germanatées. Cependant, ces pertes de masses ne correspondaient en réalité qu'au départ d'espèces de surface, et ne permettaient donc pas de conclure sur l'aptitude de ces matériaux à incorporer des protons dans leur structure. Il faudrait éventuellement réaliser une optimisation des conditions de protonation (durée plus longue, pression plus élevée, etc.) pour pouvoir mieux statuer sur la question.

Afin de déterminer si la structure du matériau a réellement été affectée par l'insertion d'espèces protoniques, une étude par diffraction des rayons X a été menée sur l'échantillon non protoné (P0) et l'échantillon P2. Les spectres obtenus ont été analysés en utilisant la méthode de Rietveld, comme indiqué dans la partie V.2.2.3.

### V.3.2.3. Etude structurale par diffraction des rayons X

Les diagrammes expérimental, calculé et la différence de l'échantillon d'oxyapatite non protoné (P0) sont présentés à la Figure 80 (a). Les diagrammes des échantillons P0 et P2 sont comparés à la Figure 80 (b) dans la gamme  $2\theta$  comprise entre 20 et 29°, où les différences structurales entre les deux échantillons sont les plus visibles. Cette figure met en évidence le fait que les largeurs à mi-hauteur des pics sont différentes entre P0 et P2. En effet, dans le cas de l'échantillon protoné, la largeur à mi-hauteur des pics semble plus importante, et leurs profils sont modifiés (ils deviennent asymétriques). En revanche, les pics associés aux plans  $(0, 0, \ell)$  sont très peu affectés. Cette observation laisse supposer qu'une modification de l'échantillon, n'affectant pas la direction  $c$ , a lieu au cours de la protonation.



**Figure 80 : (a) Profil observé, calculé et différence de l'échantillon d'oxyapatite non protoné P0 (b) Comparaison des diagrammes des échantillons non protoné (P0) et potentiellement protoné (P2) dans la gamme  $2\theta$  comprise entre 20 et 29° (zone matérialisée par le carré bleu en (a)). Les notations #1 et #2 correspondent aux deux phases d'oxyapatite, de paramètres de maille différents, ayant permis d'affiner le spectre obtenu sur l'échantillon P2.**

Pour affiner correctement le profil mesuré de l'échantillon P2, l'utilisation d'une phase apatite unique n'est pas suffisante. Le dédoublement des pics observé s'explique de la meilleure façon par l'insertion dans le système d'une phase apatite de symétrie similaire et de paramètres de maille différents. Les facteurs de reliabilité de l'affinement passent alors de (XX) à (YY). Ces deux phases sont notées #1 et #2 et représentées respectivement en rouge et en vert sur la Figure 80 (b). Les résultats des affinements sont quant à eux répertoriés dans le Tableau 16.

Echantillons	Phase	Paramètres de maille			Volume de la maille
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )
Non protoné	1 seule phase	9,7204 (1)	9,7204 (1)	7.1820 (1)	587.69 (1)
Protoné	Phase #1	9,7432 (4)	9,7432 (4)	7.1864(5)	590,81 (4)
	Phase#2	9,8139 (3)	9,8139 (3)	7,1658 (4)	597,69 (4)

**Tableau 16 : Tableau récapitulatif des paramètres calculés par affinement de Rietveld pour des échantillons d'oxyapatite non protoné (GoF=2,12, Rp=6,51% Rwp=9,55%) et potentiellement protoné (GoF=1,20, Rp=3,70%, Rwp=4,9%)**

Ce tableau montre que les paramètres de maille de l'échantillon non protoné et de la phase #1, de l'échantillon potentiellement protoné, sont du même ordre de grandeur ( $a = b \approx 9,7 \text{ \AA}$  et  $c \approx 7,2 \text{ \AA}$ ). Dans le cas de la phase #2 de l'échantillon protoné, les paramètres a et b sont plus élevés ( $a = b \approx 9,8 \text{ \AA}$ ) et le paramètre c reste relativement constant. Ceci confirme l'hypothèse émise précédemment, selon laquelle la principale modification structurale se produit perpendiculairement à l'axe c, affectant les paramètres de maille a et b de l'échantillon P2. Cette modification anisotrope de la structure de l'oxyapatite pourrait expliquer la formation des stries observées sur les images MEB (partie V.3.2.1).

Le volume de la maille de la phase #2 de l'échantillon protoné ( $V \approx 597,69 \text{ \AA}^3$ ) est augmenté de façon conséquente par rapport au volume de la maille de l'échantillon non protoné ( $V \approx 587,69 \text{ \AA}^3$ ) et aux valeurs habituellement reportées dans la littérature pour les oxyapatites. En effet, d'après Yoshioka H. [284], qui a réalisé des études structurales par diffraction des rayons X sur des compositions d'oxyapatite sur- et stœchiométriques en oxygène, le volume de la maille de l'oxyapatite fluctuerait entre  $587,77 \text{ \AA}^3$  pour  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  et  $587,08 \text{ \AA}^3$  pour  $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ . D'après Iwata *et al.* [285], qui ont étudié par diffraction des rayons X la structure de compositions d'oxyapatite sous- et stœchiométriques



en oxygène, le volume de la maille peut varier de 588,93 à 588,94 Å<sup>3</sup> entre les échantillons d'oxyapatite de compositions La<sub>9,16</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>1,75</sub> et La<sub>9,33</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>. Ces données révèlent que le volume de la maille ne semble pas réellement affecté par la quantité d'ions oxygène interstitiels dans la structure, et que la marge d'erreur d'une étude à l'autre (pour la composition La<sub>9,33</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>) est de l'ordre de 1 Å<sup>3</sup>. A titre de comparaison, la variation du volume de maille entre les échantillons P0 et P2 est de l'ordre de 10 Å<sup>3</sup>.

Un tel accroissement du volume de la maille, associé à une augmentation des paramètres de maille a et b, laisse supposer un élargissement des grand canaux de la structure apatite dans le plan (x,y). Cet élargissement pourrait être dû à l'insertion d'espèces protoniques dans la structure, telles que OH<sup>-</sup> [267]. Il semblerait donc que l'échantillon P2 soit bien protoné, ce qui démontrerait la capacité de l'oxyapatite à incorporer dans sa structure des espèces protoniques.

D'autre part, cet accroissement du volume de la maille de l'échantillon P2 (ayant subi un traitement de 72h en autoclave), pourrait expliquer la diminution des propriétés mécaniques de l'échantillon P3 protoné pendant 408h, qui était fracturé à la fin de l'expérience et n'a malheureusement pas pu être analysé par diffraction des rayons X. En effet, la fracturation de cet échantillon pourrait être due à l'apparition de contraintes mécaniques dans le matériau, du fait d'une augmentation encore plus significative du volume de la maille cristalline, entraînant une destruction de la structure. Cette hypothèse est en bon accord avec les calculs d'ATG.

Cependant, il est à noter que l'analyse DRX ne permet pas de déterminer si les deux phases #1 et #2, de paramètres de maille différents, sont réparties de manière homogène dans tout le matériau protoné. En effet, il se pourrait que la phase #2, dont les paramètres de maille sont les plus affectés, se trouve en réalité dans une zone proche de la surface et que la phase #1 soit plus au cœur du matériau. Cela signifierait que la protonation n'est pas homogène dans tout le matériau.

Afin d'avoir des informations complémentaires sur les modifications de liaisons dans les oxyapatites protonées, une analyse vibrationnelle a été réalisée par spectroscopie Raman sur les échantillons P0 à P3.

### V.3.2.4. Analyse vibrationnelle par spectroscopie Raman

Les spectres Raman obtenus pour les échantillons ayant subi le test de vieillissement en autoclave sont présentés à la Figure 81.

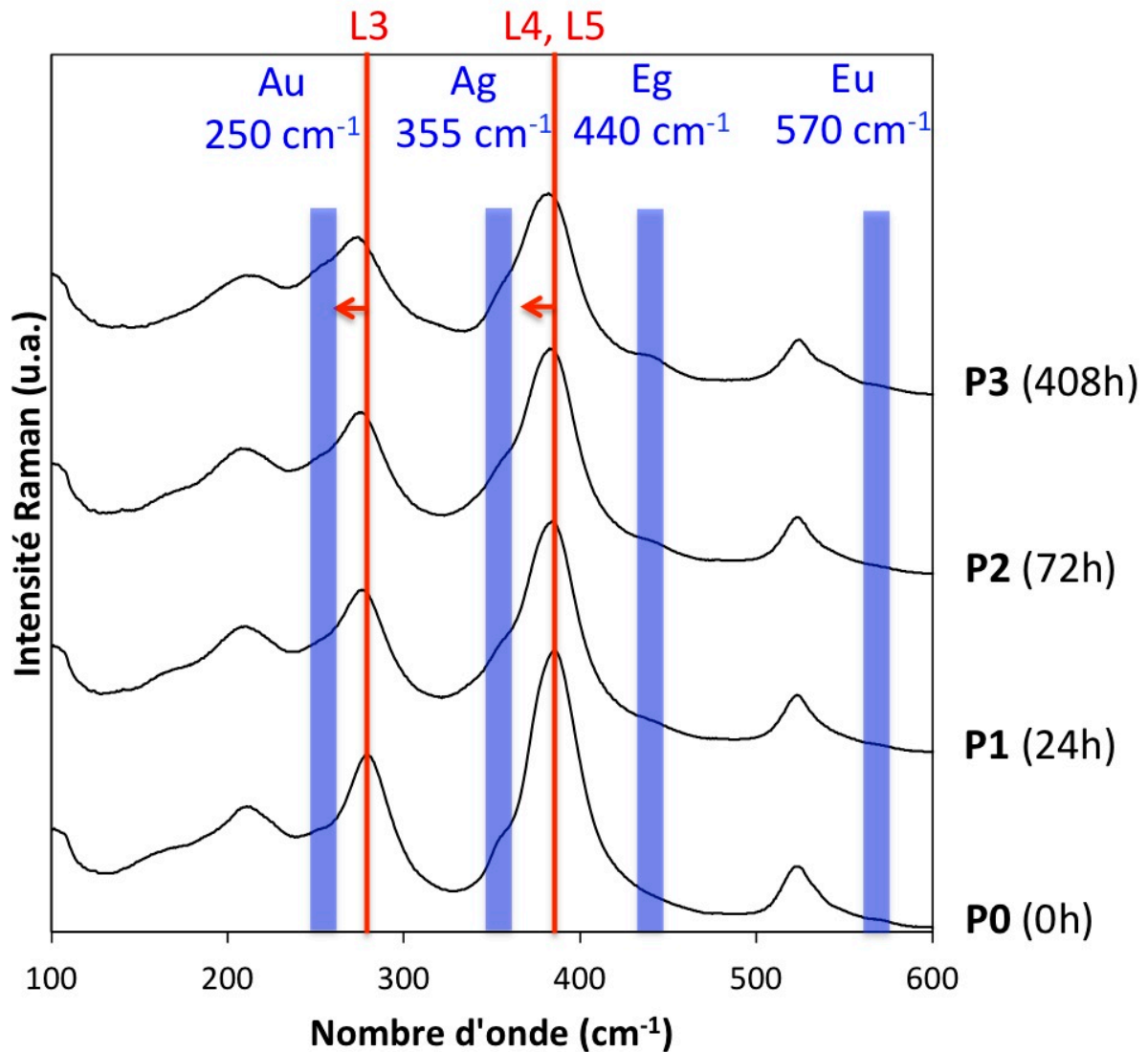


Figure 81 : Spectres Raman obtenus pour les échantillons P0, P1, P2 et P3, avec une longueur d'onde excitatrice  $\lambda_{exc} = 514,5$  nm

La première constatation est que ces spectres présentent la même allure et aucun changement notable de phase ni apparition de phases secondaires n'est observé.

D'autre part, la comparaison des spectres Raman des échantillons P0 à P3 a permis de mettre en évidence les bandes les plus affectées par le processus de protonation.

D'une part, les bandes à 280 et 380  $\text{cm}^{-1}$ , (indiquées par des traits verticaux rouges sur la Figure 81), pouvant être modélisées par les lorentziennes L3, L4 et L5 (cf partie V.2.3.2) sont légèrement décalées vers les plus faibles nombres d'onde.

Les résultats des affinements des positions des lorentziennes L3, L4 et L5 sont présentés dans le Tableau 17.

Positions des lorentziennes	Echantillons			
	P0	P1	P2	P3
$x_3$	279,93	276,87	275,90	276,85
$x_4$	388,71	386,17	386,31	385,88
$x_5$	376,93	375,09	375,27	374,93

**Tableau 17 : Positions affinées (en  $\text{cm}^{-1}$ ) des lorentziennes L3, L4 et L5 modélisant les bandes Raman observées à 280 et 380  $\text{cm}^{-1}$**

Comme indiqué dans le Tableau 14 de la partie V.2.3.2, la lorentzienne L3 est attribuée au mode de vibration de la liaison La2-O<sub>(SiO4)</sub>, et les lorentziennes L4 et L5 au mode symétrique de déformation des SiO<sub>4</sub> et aux vibrations La2-O<sub>(SiO4)</sub>. L'observation de ce petit décalage en fréquence pourrait donc indiquer une variation de longueur des liaisons La2-O<sub>(SiO4)</sub>, ce qui pourrait être mis en relation avec un tilt des tétraèdres silicatés.

De plus, les largeurs à mi-hauteur des lorentziennes L1 et L3, attribuées aux vibrations La2-O<sub>(SiO4)</sub>, sont plus élevées dans le cas des échantillons ayant subi le traitement de protonation, comme le montre le Tableau 18.

Largeurs à mi-hauteur	Echantillons			
	P0	P1	P2	P3
$w_1$	51,37	66,59	65,41	67,31
$w_3$	31,18	37,14	39,82	37,01

**Tableau 18 : Largeurs à mi-hauteur affinées (en  $\text{cm}^{-1}$ ) des lorentziennes L1 et L3**

Ceci pourrait confirmer la création d'un désordre important au niveau des distances La2-O<sub>(SiO4)</sub>, conduisant ainsi à l'hypothèse d'un tilt des tétraèdres silicatés dans le cas des

échantillons ayant subi le traitement de protonation. Une telle modification du réseau silicaté pourrait être due à l'élargissement des grands canaux de l'oxyapatite, mis en évidence par diffraction des rayons X, du fait de l'insertion d'espèces protoniques dans la structure.

D'autre part, l'amplitude et la largeur à mi-hauteur des bandes à 250, 355 et 440  $\text{cm}^{-1}$  (matérialisées par des bandes violettes sur la Figure 81), attribuées respectivement aux modes de vibration Au, Ag, Eg et Eu (vibration des oxygènes O5 dans les grands canaux, cf Tableau 14 partie V.2.3.2), semblent également affectées par la durée de protonation. Une augmentation des largeurs à mi-hauteur des bandes Au, Ag, Eg et Eu signifierait que le désordre augmente au sein des canaux de conduction, ce qui pourrait être mis en relation avec l'insertion d'espèces protoniques dans les grands canaux de l'oxyapatite. De plus, il est à noter que les modes théoriquement actifs en Raman, Ag et Eg, semblent d'autant plus visibles que le temps de protonation augmente. Ceci pourrait traduire un changement de symétrie au sein des grands canaux de l'oxyapatite, tendant vers la symétrie idéale. Malheureusement, il n'a pas été possible d'affiner ces bandes de manière satisfaisante, car elles forment des épaulements sur les massifs situés à 280 et 380  $\text{cm}^{-1}$ , ce qui rend difficile l'ajustement de l'amplitude et de la largeur des lorentziennes utilisées pour définir les modes Au, Ag, Eg et Eu (d'autant plus que les massifs 280 et 380  $\text{cm}^{-1}$  se décalent vers les faibles nombres d'onde).

Afin d'étudier, par spectroscopie vibrationnelle Raman, l'influence de la stœchiométrie en oxygène sur la protonation des oxyapatites, une campagne de protonation *ex situ* a été réalisée sur trois échantillons d'oxyapatite de différentes compositions :  $\text{La}_{9,13}(\text{SiO}_4)\text{O}_{1,7}$  (La913)  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)\text{O}_2$  (La933) et  $\text{La}_{9,60}(\text{SiO}_4)\text{O}_{2,4}$  (La960). Les conditions de protonation ont été fixées à 550°C, 50 bar, 84h (soit 3,5 jours) grâce aux résultats du test de vieillissement qui viennent d'être décrits.

### **V.3.3. Campagne de protonation d'échantillons d'oxyapatite de différentes stœchiométries**

Les échantillons d'oxyapatite La913, La933 et La960 (Tableau 12) ont subi un traitement dans l'autoclave Heleva à 550°C pendant 3,5 jours. La pression, initialement fixée

à 50 bar, a diminué progressivement jusqu'à se stabiliser à 40 bars après 12h. L'autoclave étant totalement étanche, une telle diminution de la pression pourrait être due à l'insertion d'eau dans les matériaux, autrement dit, cela pourrait signifier que la protonation de certains échantillons a bien eu lieu. Afin de vérifier cette hypothèse, une étude structurale, par spectroscopie vibrationnelle Raman, a été réalisée.

### V.3.3.1. Etude vibrationnelle/structurale

Les résultats des acquisitions Raman *ex situ* effectuées sur les échantillons d'oxyapatite de différentes stœchiométries, avant et après le traitement de protonation en autoclave sont présentés à la Figure 82.

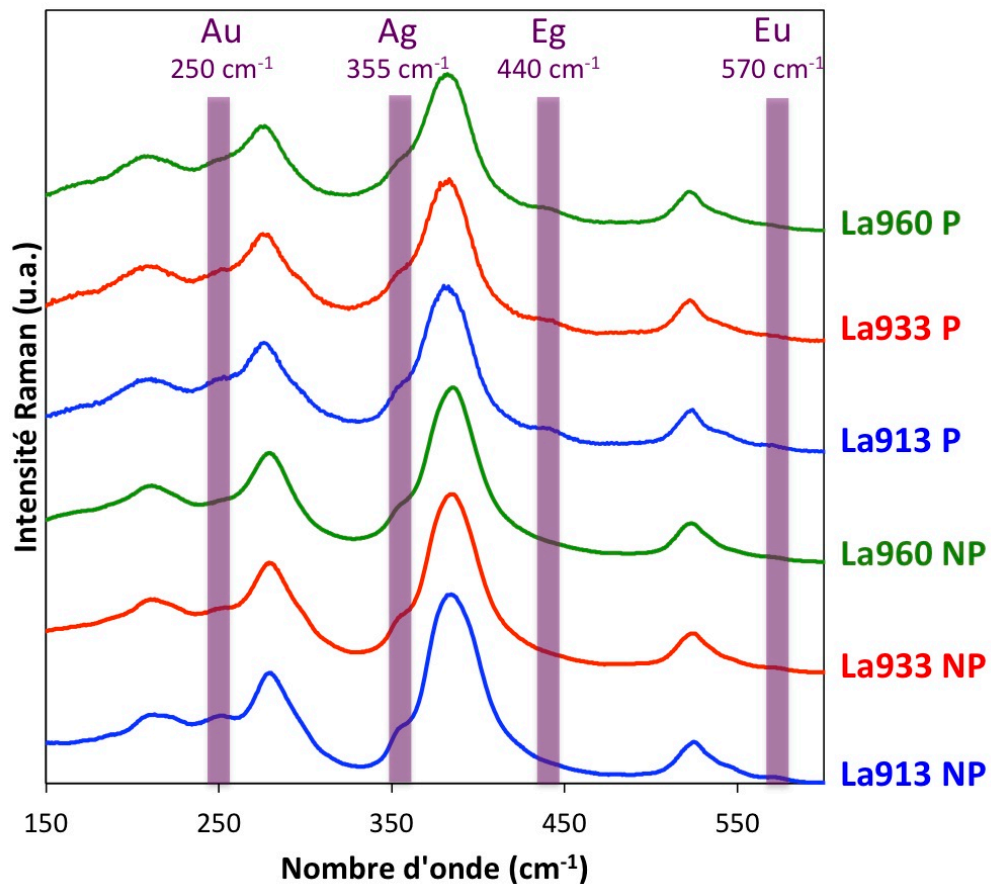


Figure 82 : Spectres Raman *ex-situ*, ( $\lambda_{exc} = 514,5 \text{ nm}$ ), sur des échantillons d'oxyapatite non protonés (notés NP) et protonés à  $550^\circ\text{C}$ , 40 pendant 3,5 jours (notés P) dans l'autoclave Heleva

Sur cette figure sont comparés les spectres des échantillons d'oxyapatite La913, La933 et La960 non protonés (notation « NP » pour « non protoné »), respectivement de couleur

bleue, rouge et verte, et les spectres des échantillons protonés (notation « P » pour « protoné ») avec le même code de couleur pour les différentes compositions.

Dans le cas des échantillons non protoné, les affinements des lorentziennes L0 et L1, attribuées aux vibrations La2-O<sub>(SiO4)</sub> et de la lorentzienne L2, attribuée au mode de vibration Au (associé aux liaisons La2-O5), ont mis en évidence une augmentation des largeurs à mi-hauteur de ces bandes avec la stœchiométrie en oxygène (Tableau 19). Ceci indique la création d'un désordre important dans les grands canaux de l'oxyapatite au fur et à mesure que des anions sont insérés dans la structure, en accord avec les travaux d'E. Béchade (partie V.2.3.1).

Largeurs à mi-hauteur	Echantillons		
	La913 NP	La933 NP	La960 NP
w <sub>0</sub>	41,57	50,02	61,38
w <sub>1</sub>	43,94	45,51	51,37
w <sub>2</sub>	29,23	31,37	34,29

**Tableau 19 : Largeurs à mi-hauteur affinées (en cm<sup>-1</sup>) des lorentziennes L0, L1 et L2**

Pour les mêmes raisons que dans la partie précédente (V.3.2.4), il n'a pas été possible d'affiner les bandes Au, Ag, Eg et Eu de manière satisfaisante dans le cas des échantillons protonés. Cependant, la Figure 82 permet de constater que les spectres La913P, La933P et La960P sont quasiment superposables. Ainsi, quelle que soit la stœchiométrie initiale des échantillons protonés, la largeur à mi-hauteur des bandes Au et Eu est quasiment constante et les modes Ag et Eg, théoriquement actifs en Raman, sont bien plus visibles que dans le cas des échantillons non protonés. Ainsi, le traitement en autoclave de l'oxyapatite semble induire un changement de symétrie au sein des grands canaux par rapport à l'état du matériau non protoné : quelle que soit la composition initiale des échantillons d'oxyapatite traités en autoclave, ces modifications semblent tendre vers une re-symétrisation au sein des grands canaux de la structure. Ceci pourrait être mis en relation avec l'étude de Slodczyk *et al.* [<sup>267</sup>] (cf partie V.1.3.2.2), qui décrivait la « re-symétrisation » de pérovskites de compositions SrZr<sub>1-x</sub>Yb<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> et BaZr<sub>1-x</sub>Yb<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub>, (avec x = 0,03-0,15) du fait de l'insertion d'espèces protoniques.

### V.3.3.2. Localisation (surface/volume) et « semi-quantification » des espèces protoniques dans l'oxyapatite

Dans le but de mettre en évidence l'influence de la composition de départ de l'oxyapatite sur le mécanisme de protonation, des analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées sur les échantillons La913, La933 et La960 après protonation (550°C, 40 bar, 3,5 jours), afin de tenter de quantifier les espèces protoniques introduites (cf partie V.1.3.1 de ce chapitre). Comme indiqué dans la partie V.2.2.4, les ATG ont été effectuées sous hélium en prenant comme blanc les mesures faites sur les échantillons de même composition non protonés. Les résultats sont présentés à la Figure 83.

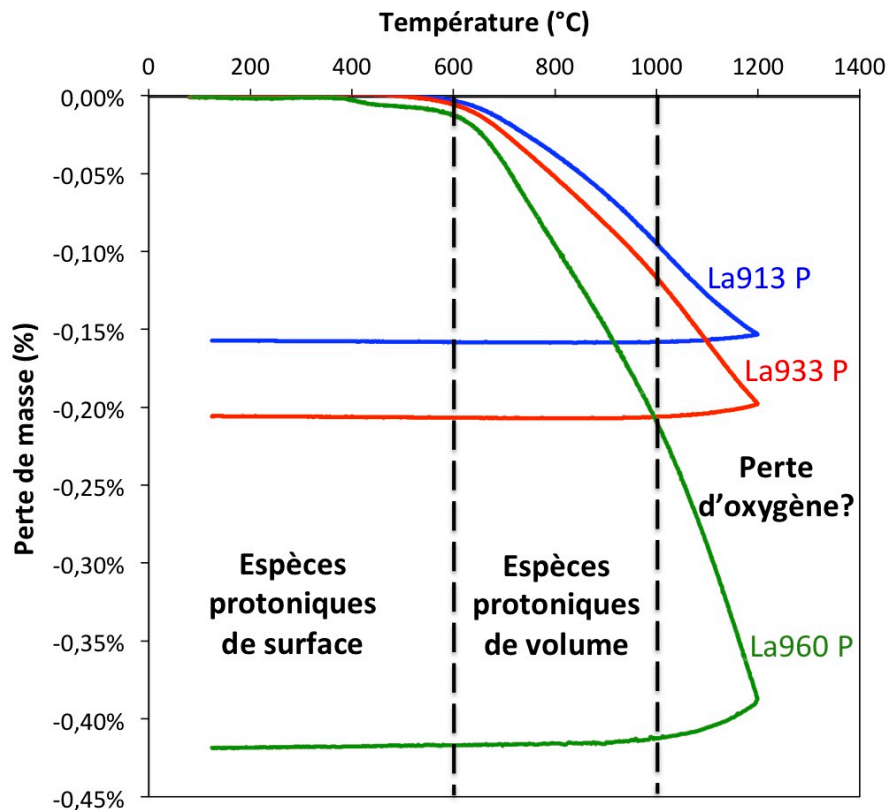


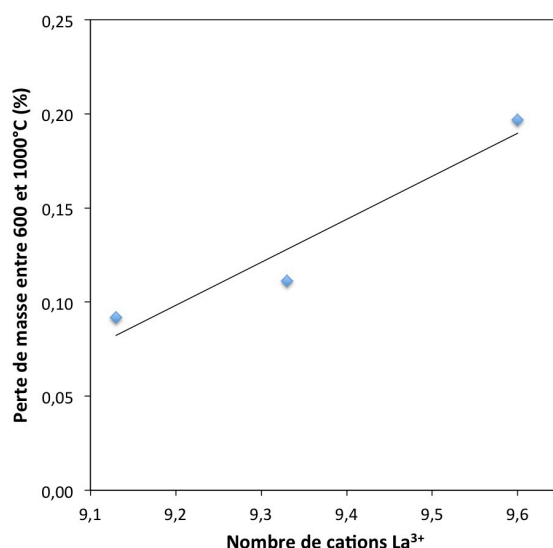
Figure 83 : Résultats d'ATG obtenus sur les échantillons d'oxyapatite La913, La933 et La960 après protonation à 550°C, 40 bar, 3,5 jours.

Les résultats des analyses thermogravimétriques mettent en évidence des pertes de masses totales de l'ordre de 0,16%, 0,21% et 0,42% respectivement pour les échantillons La913 P, La933 P et La960 P. Ainsi les pertes de masse observées, qui sont supposées indiquer le départ d'espèces protoniques introduites dans le matériau lors du traitement en

autoclave, sont d'autant plus importantes que la stœchiométrie en oxygène des échantillons d'oxyapatite est élevée.

Trois domaines distincts (en pertes de masses) sont observés pour chaque échantillon, comme décrit dans la partie V.3.2.2. Ainsi, les pertes de masse observées en dessous de 600°C correspondraient au départ d'espèces protoniques de surface, tandis que les pertes de masses observées entre 600 et 1000°C indiqueraient le départ d'espèces de volume. Les pertes de masse au delà de 1000°C n'ont pas pu être attribuées avec certitude, tout comme dans la partie V.3.2.2.

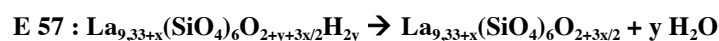
L'évolution des pertes de masse observées entre 600 et 1000°C, supposées correspondre au départ d'espèces protoniques de volume, en fonction de la composition des échantillons d'oxyapatite, est illustrée à la Figure 84.



**Figure 84 : Pertes de masse entre 600 et 1000°C en fonction du nombre de cations La<sup>3+</sup> dans les échantillons La913, La933 et La960**

Comme le montre cette figure, ces pertes de masse sont d'autant plus importantes que la stœchiométrie de départ est élevée.

Dans l'hypothèse où la perte de masse observée entre 600 et 1000°C serait due à une perte d'eau, elle aurait lieu suivant la réaction :





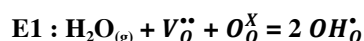
où  $x = \{-0,2 ; 0 ; 0,27\}$  respectivement pour les échantillons La913, La933 et La960 et  $y$  est la quantité d'eau insérée dans le matériau.

Les résultats du calcul de  $y$  pour les échantillons La913, La933 et La960 à partir des données ATG, et les compositions des échantillons après protonation, qui en découlent, sont donnés au Tableau 20.

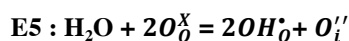
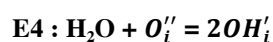
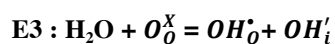
Echantillon	$y$ calculé	Composition théorique
La913 P	0,09	$\text{La}_{9,13}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1,79}\text{H}_{0,18}$
La933 P	0,12	$\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,12}\text{H}_{0,24}$
La960 P	0,21	$\text{La}_{9,60}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,61}\text{H}_{0,42}$

**Tableau 20 : Calcul de «  $y$  » et compositions théoriques des échantillons La913 P, La933 P et La960 P dans le cas où la perte de masse entre 600 et 1000°C serait due à un départ d'H<sub>2</sub>O**

Les résultats de ce tableau montrent tout d'abord que la stœchiométrie en oxygène et la quantité de protons sont d'autant plus élevées que la stœchiométrie de départ des échantillons est élevée. Cette observation confirme la tendance mise en évidence à la Figure 84. Cependant, une évolution contraire aurait pu être attendue. En effet, la composition La913 étant sous-stœchiométrique en oxygène, elle semblait être la plus favorable pour l'insertion d'espèces protoniques selon le mécanisme de l'équation E1 :



Les travaux d'Orera *et al.* sur les oxyapatites à base de silicium et de germanium (décrits dans la partie partie I.3.2.2) [138], pourraient permettre de mieux comprendre cette évolution. Ces auteurs proposent les équilibres suivants pour expliquer les mécanismes de protonation :



Selon Orera *et al.* [138], les positions interstitielles pour l'incorporation d'excès d'oxygène (composition sur-stœchiométrique) pourraient également jouer un rôle important dans le mécanisme de protonation. Ainsi, le fait d'avoir des ions oxyde interstitiels  $\text{O}_{\text{i}}$  déjà présents dans la structure (cas de La960) pourrait être favorable à l'insertion d'un plus grand

nombre de protons par l'intermédiaire de la réaction E4. Les réactions E3 et E5 amènent également à la création directe d'espèce  $\text{OH}'_i$  sur les sites interstitiels vacants de la structure. Ces deux réactions devraient se produire dans le cas des échantillons sous et stœchiométrique en oxygène (La913 et La933) mais semblent moins favorables à la vue des résultats de l'ATG.

Finalement, il semble que la stœchiométrie initiale de l'oxyapatite influe sur le mécanisme de protonation du matériau. Cependant, quelle que soit la composition de départ, le processus de protonation induirait une augmentation du nombre d'ions  $\text{OH}^-$  et d'ions oxygène interstitiels dans la structure (cf équations E1, E 3, E 4 et E 5), et donc un changement de stœchiométrie en oxygène (cf Tableau 20).

Néanmoins, les compositions d'oxyapatite théoriques présentées au Tableau 20 ont été calculées à partir des pertes de masse mesurées par ATG entre 600 et 1000°C. Les pertes de masse observées entre 1000 et 1200°C n'ont pas été prises en compte dans les calculs. Or, si ces pertes de masses étaient dues à un départ d'oxygène (comme cela a été évoqué précédemment), la composition des échantillons serait modifiée. Les quantités de gaz produites étant trop faibles pour être analysées par spectroscopie de masse, cette hypothèse n'a pas pu être vérifiée. Les compositions présentées au Tableau 20 ne sont donc pas établies avec certitude.

Une technique qui pourrait permettre une quantification plus précise de l'hydrogène, et de mieux comprendre les résultats d'ATG, serait la diffusion des neutrons, évoquée dans la partie V.1.3.1. Malheureusement, cette technique n'a pas pu être utilisée dans le temps imparti pour ces travaux de thèse.

La dernière partie de cette étude s'est intéressée à un autre aspect de la protonation : l'étude d'un phénomène, noté  $\Phi$  dans cette thèse, observé entre 1000 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  et ressemblant à de la luminescence, qui avait permis dans le cas des perovskites, de faire une analyse semi-quantitative des protons introduits dans le matériau (cf V.1.3.2).

### V.3.3.3. Etude du phénomène $\Phi$

Comme dans le cas des pérovskites, un phénomène similaire à celui noté  $\Phi$  (cf partie V.1.3.2), a été observé dans le cas des oxyapatites suite à la campagne de protonation à 550°C, 40 bars, 3,5j. En effet, sur la Figure 85, une large bande centrée sur 2500  $\text{cm}^{-1}$  et comprise entre 1000 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ , est détectée.

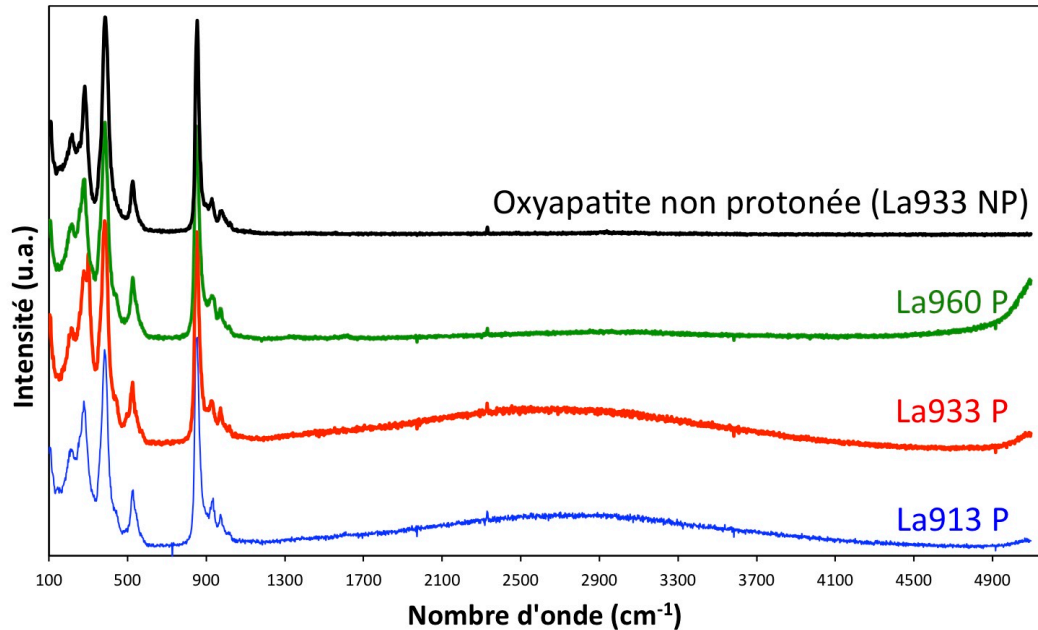
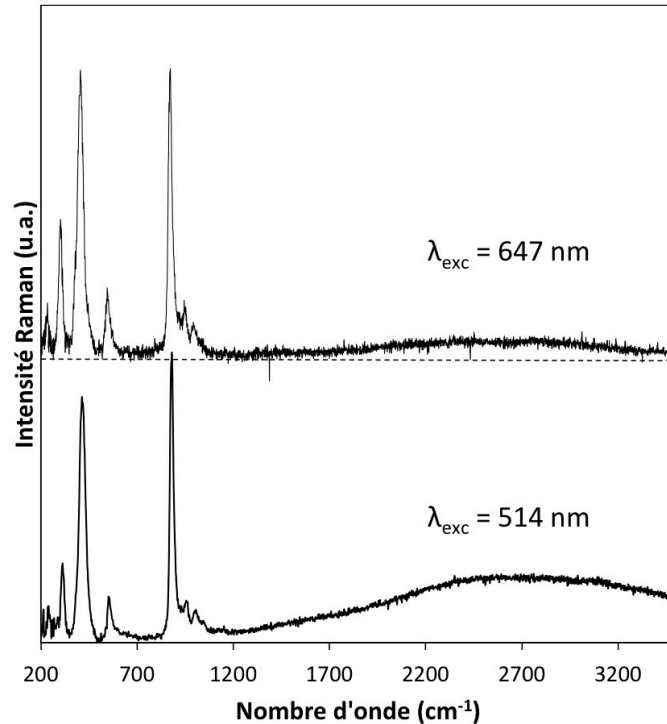


Figure 85 : Spectres Raman dans la gamme spectrale 100-5000  $\text{cm}^{-1}$  ( $\lambda_{\text{exc}} = 514,5 \text{ nm}$ ) d'échantillons La913, La933 et La960 protonés. Le spectre d'une oxyapatite non protonée (La933) est présenté en guise de référence.

La Figure 85 présente les spectres Raman enregistrés en mode simple 600 de manière à avoir une large gamme spectrale et ainsi voir simultanément la partie structurale des spectres et la zone d'observation de la luminescence. Le spectre d'une oxyapatite non protonée La933 NP a été utilisé comme référence. Cette figure met en évidence le fait que le phénomène  $\Phi$  existe dans le cas des échantillons La913 et La933 protonés, mais est quasiment inexistant dans le cas de La960P et nul pour l'échantillon de référence La933 NP. Par ailleurs, en limite de détection Raman (au delà de 5000  $\text{cm}^{-1}$ ), a pu être observé un deuxième phénomène, qui sera appelé  $\Phi'$ . Ce dernier est visible dans le cas des trois échantillons protonés, mais pas dans le cas de l'échantillon La933 NP de référence.

### V.3.3.3.1 Etude du phénomène $\Phi$

Afin d'essayer de déterminer la nature du phénomène  $\Phi$ , les mêmes analyses ont été réalisées à une autre longueur d'onde (647 nm), comme le montre la Figure 86.

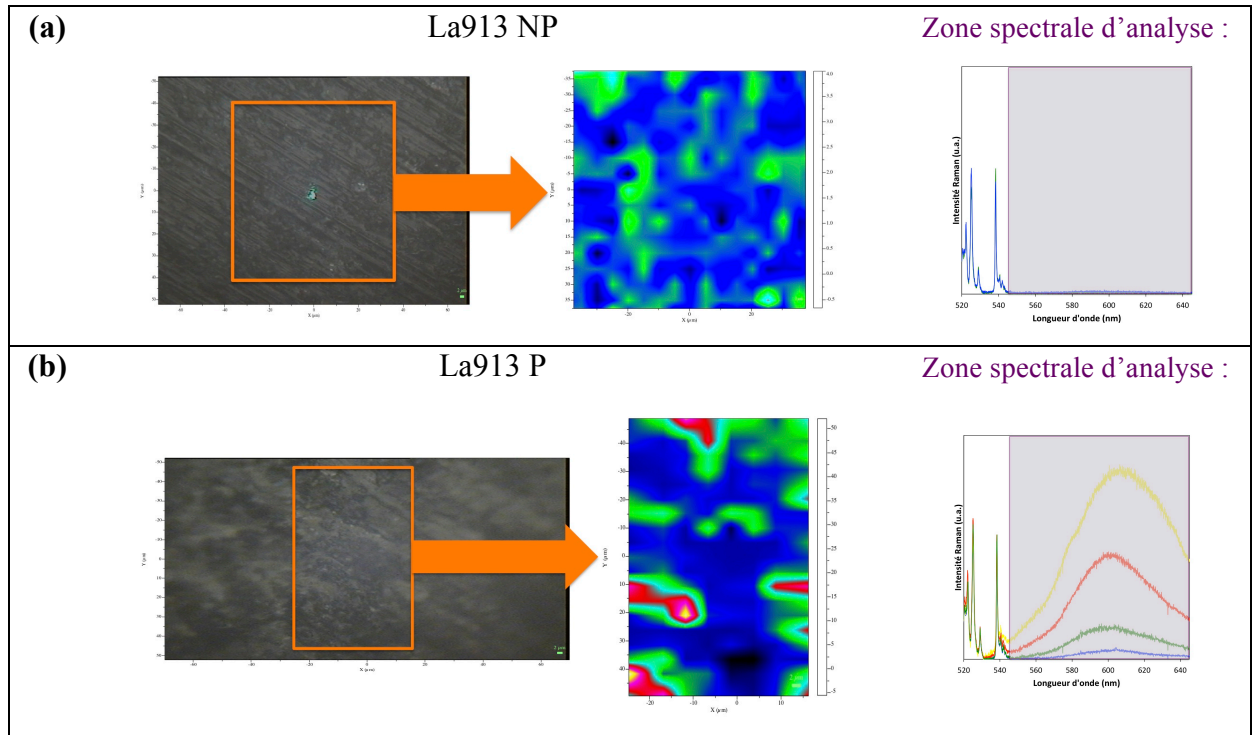


**Figure 86 : Exemple de spectres Raman obtenus avec des longueurs d'onde incidence de 514,5 nm (laser vert) et 647 nm (laser rouge) sur l'échantillon La913 P**

Le phénomène  $\Phi$ , bien visible à 514 nm, disparaît partiellement à 647 nm, alors que la partie structurale reste inchangée. Cela signifie que ce phénomène  $\Phi$  peut bien être associé à un phénomène de luminescence, dont le maximum ne semble pas être vers les grandes longueurs d'onde.

Cependant, contrairement aux matériaux de type pérovskites où les acquisitions Raman mettant en évidence ce phénomène étaient reproductibles, des acquisitions Raman en différents points de la surface des échantillons La913 P et La933 P ont révélé une certaine inhomogénéité d'intensité du phénomène  $\Phi$ . Une cartographie de la surface des échantillons a donc été réalisée, afin d'étudier l'évolution de ce phénomène. La Figure 87 montre un exemple de cartographie en deux dimensions de la surface d'échantillons d'oxyapatite non protoné (La913 NP) et protoné (La913 P). Les surfaces étudiées sont représentées par les

rectangles orange sur les images de microscopie optique. L'image Raman est reconstruite sur l'intensité intégrée de l'aire de la bande  $\Phi$  entre 1100 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ , *ie* entre 550 et 650 nm (rectangles violets sur les spectres Raman).



**Figure 87 : Exemple de cartographies 2D ( $\lambda_{\text{exc}} = 514 \text{ nm}$ ) du phénomène  $\Phi$  à la surface d'échantillon d'oxyapatite (a) non protoné (La913 NP) et (b) protoné (La913 P)**

Sur cette figure, la couleur des spectres Raman, qui est fonction de l'intensité du phénomène  $\Phi$  dans la zone spectrale d'analyse, varie, de la plus faible à la plus forte intensité, du bleu-vert au rouge et au jaune. Le même code couleur est adopté sur les cartographies présentées.

Ainsi, sur la Figure 87 (a), la cartographie de surface de l'échantillon La913 NP ne révèle que des zones spatiales vertes et bleues, signifiant que l'intensité du phénomène  $\Phi$  est très faible (inexistante). Au contraire sur la Figure 87 (b), la cartographie révèle à la fois des zones spatiales de faible intensité (bleues et verte) mais également des zones rouges et jaunes de forte intensité, ce qui indique que le phénomène  $\Phi$  est observé de manière très inhomogène à la surface de l'échantillon protoné. Cette inhomogénéité du phénomène  $\Phi$  observée à la surface des échantillons La913P et La933P pourrait être due à une inhomogénéité de la microstructure des matériaux, avec des grains orientés dans des directions différentes. En effet, la structure de l'oxyapatite est anisotrope et il a été montré dans ce chapitre que la

protonation affectait principalement les paramètres a et b de la maille cristalline. Des analyses complémentaires, par exemple sur des oxyapatites à microstructure orientée, seraient nécessaires pour permettre une meilleure compréhension de ce phénomène.

### V.3.3.3.2 Etude du phénomène $\Phi'$

Le phénomène  $\Phi'$  n'a pas pu être étudié par la technique de spectroscopie Raman du fait qu'il soit observé au-delà de  $5000\text{ cm}^{-1}$ , c'est-à-dire en limite de détection de l'équipement. Aussi, la technique de spectrofluorescence (cf partie V.2.2.5) a été utilisée pour analyser ce phénomène sur les échantillons La913 P, La933 P et La960 P, comme le montre la Figure 88.

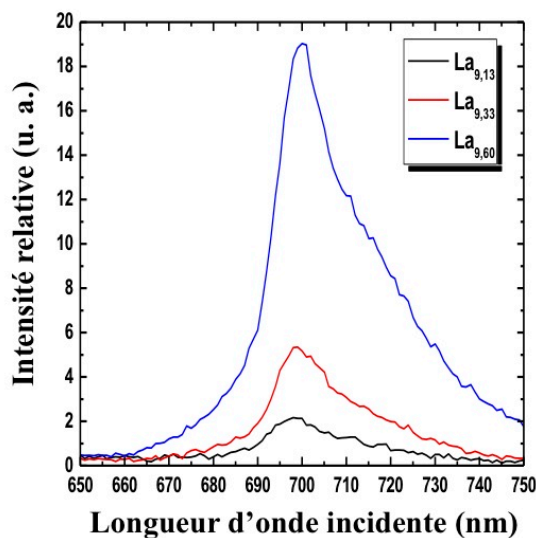


Figure 88 : Spectres d'émission obtenus en mode phosphorescence sur les échantillons La913 P, La933P et La960 P, pour une longueur d'onde excitatrice  $\lambda_{exc} = 468\text{ nm}$ .

La Figure 88 confirme tout d'abord l'existence d'un phénomène de luminescence, suggéré par spectroscopie Raman. Il s'agit plus précisément de phosphorescence (luminescence qui dure dans le temps). L'intensité maximale d'émission est obtenue pour une longueur d'onde excitatrice de 468 nm, et est observée entre 650 et 750 nm pour les trois échantillons d'oxyapatite. Ce phénomène, dont la composante principale est centrée sur 700 nm, est par ailleurs clairement asymétrique, avec une composante supplémentaire de plus faible intensité située aux alentours de 715-720 nm. L'existence de deux composantes, en revanche, ne signifie pas l'existence systématique de deux centres émetteurs de nature différente : on notera d'ailleurs que l'allure du spectre d'excitation (donnée non présentée ici)

est quant à elle parfaitement symétrique. La Figure 88 révèle en outre que l'intensité de ce phénomène est relativement plus faible pour La913 P, intermédiaire pour La933 P et plus élevée pour La960 P, et semble donc varier avec la composition chimique initiale des échantillons (composition avant protonation).

Par ailleurs, des mesures supplémentaires de photoluminescence ont été enregistrées pour les échantillons P1 et P2 (ayant subi le test de vieillissement en autoclave), sélectionnés ici spécialement afin d'étudier l'impact du temps de protonation en autoclave sur l'intensité de la luminescence émise. La Figure 89 semble suggérer l'existence d'une dépendance de cette intensité avec le temps de protonation. Des mesures supplémentaires sont néanmoins nécessaires afin de confirmer définitivement l'influence exacte du paramètre « temps de protonation » sur les propriétés de luminescence des échantillons d'oxyapatite.

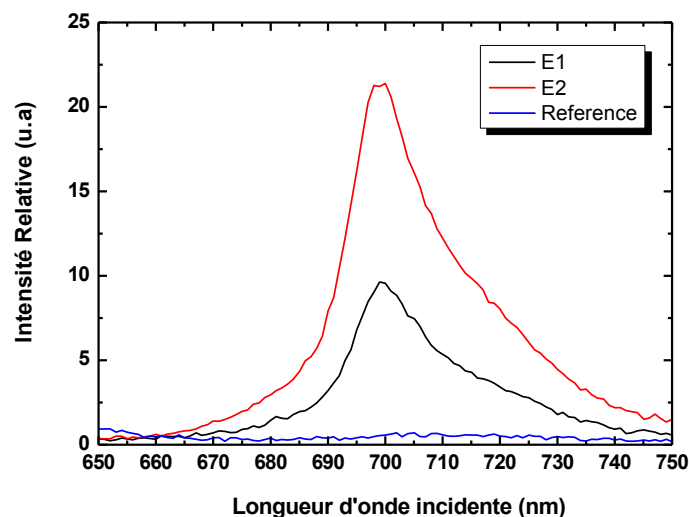


Figure 89 : Spectres d'émission obtenus en mode phosphorescence sur les échantillons E1, E2 et l'échantillon référence non protoné, pour une longueur d'onde excitatrice  $\lambda = 468$  nm

### V.3.3.3.3 Discussion sur les phénomènes de luminescence dans les oxyapatites

Comme expliqué dans la partie V.1.3.2, le phénomène  $\Phi$  observé vers  $2500\text{ cm}^{-1}$ , dans le cas de matériaux de structure pérovskite protonés, a été attribué en partie à la présence de défauts électroniques dus à l'insertion d'espèces protoniques (luminescence) [267,268] et d'autre part aux bandes A, B, C définies par Hadzi [277].

Dans le cas des oxyapatites, un phénomène semblable a été observé après protonation des échantillons. L'utilisation de la technique de spectroscopie Raman avec deux longueurs d'onde excitatrices différentes (Figure 86) a permis de mettre en évidence que ce phénomène est bien de la luminescence.

Des cartographies Raman en deux dimensions (Figure 87) ont révélé que ce phénomène était très inhomogène à la surface des échantillons d'oxyapatite, contrairement au cas des pérovskites. Cette inhomogénéité pourrait être mise en relation avec une orientation aléatoire des grains dans ces échantillons d'oxyapatite, élaborés de manière classique. Il serait intéressant de reproduire ces expériences sur des échantillons d'oxyapatite à microstructure orientée, afin de mieux comprendre ce phénomène.

Par ailleurs, un phénomène similaire, noté  $\Phi'$ , a été observé au-delà de  $5000\text{ cm}^{-1}$ , en limite de détection Raman. Bien qu'une cartographie Raman de ce phénomène n'ait pas pu être réalisée du fait de la limite de détection de l'appareil, des acquisitions ponctuelles en différents points de la surface des échantillons semblaient indiquer que ce phénomène était homogène à la surface de l'échantillon. La technique de spectrofluorimétrie a été utilisée pour étudier ce phénomène, qui, contrairement au phénomène  $\Phi$  (qui n'a été observé que dans les échantillons sous- et stœchiométriques La913 P et La933 P), existe dans les trois échantillons d'oxyapatite de différentes stœchiométries. Les mesures de phosphorescence réalisées ont révélé que l'intensité de ce phénomène était d'autant plus importante que la stœchiométrie initiale (avant protonation), des échantillons d'oxyapatite, était élevée. Ce phénomène étant observé uniquement dans les trois échantillons protonés, et non dans les échantillons non protonés, il est donc relié au traitement de protonation en autoclave. Par ailleurs, des mesures préliminaires, qui nécessiteront d'être complétées, semblent suggérer une dépendance de l'intensité de la photoluminescence émise avec la durée de protonation.

Cependant, il est malheureusement impossible à l'heure actuelle de déterminer avec certitude l'origine des phénomènes  $\Phi$  et  $\Phi'$ . En effet, comme expliqué dans la partie V.1.3.2, les causes provoquant l'apparition d'un phénomène de fluorescence sont multiples, comme par exemple la présence d'éléments lanthanide, de phases secondaires, de défauts électroniques pouvant, entre autres, résulter de l'insertion de protons dans le matériau.

Ainsi, la détermination de la nature du ou des centres conduisant à cette émission asymétrique pourra constituer une des perspectives de ce travail de thèse.



Dans le cas où le phénomène de phosphorescence observé serait dû à la création de défauts électroniques du fait de l'insertion des protons dans le matériau, il serait intéressant de développer une méthode de dosage semi-quantitative des protons insérés, comme cela a pu être fait dans le cas d'autres matériaux tels que les pérovskites ou les DLC (partie V.1.3.2).

## V.4. Conclusion

Afin de déterminer si les matériaux de type oxyapatite pouvaient présenter des propriétés de conduction protonique, il est apparu nécessaire d'étudier leurs propriétés de protonation, c'est à dire leur capacité à insérer des protons dans leur structure. Très peu d'études existant à ce sujet dans la littérature pour ce type de matériau, il a été décidé de transposer les connaissances concernant le processus de protonation en autoclave des pérovskites, qui sont les matériaux conducteurs protoniques de référence, au cas des oxyapatites. Aussi, un état de l'art des conditions de protonation en autoclave des pérovskites et des techniques permettant de caractériser les espèces protoniques insérées a été réalisé. Cet état de l'art a permis de fixer les conditions de température et de pression (550°C, 50 bar) pour l'étude de la protonation des oxyapatites.

Suite à des tests préliminaires permettant de s'assurer de la stabilité du matériau lors de la montée en température en pression, grâce à un suivi par spectroscopie Raman en autoclave *in situ*, des tests de vieillissement ont été réalisés en autoclave *ex situ* afin de fixer la durée du traitement nécessaire à l'insertion éventuelle d'espèces protoniques dans la structure. Un lot d'échantillons d'oxyapatite a ainsi été protoné à 550°C, 50 bars, pendant une durée variant de 24 à 408h. La caractérisation par microscopie à balayage des échantillons suite à ce traitement a révélé un bonne tenue du matériau dans ces conditions extrêmes de température et de pression. Cependant, la formation de stries et une corrosion de la surface, d'autant plus importantes que la durée de protonation est élevée, ont été observées. De plus, l'échantillon protoné durant 408h était fracturé à la sortie de l'autoclave. Cette fracturation peut être mise en relation avec une augmentation des contraintes mécaniques au sein du matériau. En effet une analyse structurale comparative (par diffraction des rayons X) menée sur un échantillon protoné et sur un échantillon de référence non protoné, a mis en évidence une augmentation des paramètres de maille a et b, ainsi que du volume de la maille dans le

cas de l'échantillon protoné, ce qui a été interprété comme un élargissement des grands canaux de l'oxyapatite du fait de l'insertion d'espèces, telles que OH<sup>-</sup>, dans la structure du matériau. Ces modifications structurales de l'oxyapatite ont été confirmées par une analyse structurale par spectroscopie vibrationnelle Raman, qui a mis évidence un tilt des tétraèdres silicatés (augmentation du désordre et variation de la longueur de la liaison La<sub>2</sub>-O<sub>(SiO<sub>4</sub>)</sub>). Cette analyse a également montré que les bandes attribuées aux modes de vibration impliquant l'oxygène O5 (dans les grands canaux) étaient affectées par le traitement en autoclave, ce qui semble confirmer l'insertion d'espèces protoniques au sein des grands canaux.

Par ailleurs, des analyses thermogravimétriques ont mis en évidence des pertes de masse dans tous les échantillons ayant subi le traitement, ces dernières augmentant avec la durée de protonation, ce qui semble confirmer que des espèces protoniques ont bien été insérées dans le matériau. De plus, il a été possible, par cette technique, de différencier les espèces de surface, qui n'existent dans le matériau qu'en dessous de 600°C, et les espèces de volume, dont le départ en température est observé au-delà de 600°C et jusqu'à 1000°C. Le calcul des pertes de masse entre 600 et 1000°C, correspondant au départ des éventuelles espèces protoniques de cœur, a révélé la même tendance que les pertes de masse globales, à savoir une augmentation avec le temps de protonation.

Enfin, une campagne de protonation à 550°C, 50 bar, 3,5 jours, a été réalisée simultanément dans la même autoclave *ex situ* sur trois échantillons d'oxyapatite de différentes stœchiométries. Une analyse structurale par spectroscopie Raman, réalisée sur les échantillons vierges et après traitement de protonation, a révélé que, quelle que soit la stœchiométrie initiale des échantillons, le traitement de protonation semblait induire une re-symétrisation dans les grands canaux de la structure.

Afin de quantifier les espèces protoniques qui semblent avoir été insérées dans les grands canaux de la structure apatite, des analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur les trois échantillons. Ces dernières ont mis en évidence, pour les trois compositions, des pertes de masse globales d'autant plus élevées que la stœchiométrie initiale des échantillons (avant protonation) était élevée. Les calculs de la stœchiométrie en oxygène théorique après protonation et de la quantité d'hydrogène introduit dans les matériaux ne sont donnés qu'à titre indicatif, car ils reposent sur l'hypothèse que la perte de masse entre 600 et 1000°C serait due à un départ des espèces protoniques de volume sous forme d'eau, ce qui n'a pas pu être

vérifié expérimentalement. De plus, ces calculs ne prennent pas en compte la perte de masse observée au-delà de 1000°C, dont l'origine n'a pas pu être établie avec certitude.

Enfin, une étude, par spectroscopie Raman et spectrofluorimétrie, de larges bandes, notées  $\Phi$  et  $\Phi'$ , observées respectivement entre 1000 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  et au-delà de 5000  $\text{cm}^{-1}$ , a été réalisée. Les analyses par spectroscopie Raman ont permis de montrer que le phénomène  $\Phi$  était la luminescence, contrairement à ce qui a pu être observé dans le cas des pérovskites, où ce phénomène est la somme de deux contributions (luminescence et Raman). Des cartographies Raman ont montré que ce phénomène était très inhomogène à la surface des échantillons d'oxyapatite. Aussi, des analyses complémentaires seraient nécessaires afin de déterminer si cette inhomogénéité est due à une inhomogénéité de la microstructure, comme cela a été supposé. Le phénomène  $\Phi'$  étant observé en limite de détection Raman, il a été étudié par spectrofluorimétrie. Les analyses ont révélé qu'il s'agissait de phosphorescence, et que l'intensité de ce phénomène semblait varier avec la composition initiale (avant protonation) des échantillons et avec la durée de protonation. Des études complémentaires seraient nécessaires afin de déterminer la nature du ou des centres émetteurs et de mieux comprendre l'origine de ce phénomène. Dans le cas où il serait dû à la présence de défauts électroniques induits par l'insertion de protons dans le matériau, il serait intéressant d'établir une méthode de quantification des protons par spectrofluorimétrie.

En conclusion, l'étude de la protonation des matériaux de type oxyapatite semble indiquer que des espèces protoniques ont bien été insérées dans le matériau, à l'intérieur des grands canaux de la structure. Cependant, la nature exacte de ces espèces et leur quantification n'ont pas pu être déterminées avec certitude. Afin d'apporter des réponses à ces questions, des analyses complémentaires, en particulier par spectroscopie Raman, par spectrofluorimétrie et par diffusion des neutrons, seraient nécessaires.

## Conclusion générale

L'objectif de cette thèse visait à étudier les propriétés de conduction anionique (qui sont bien établies et abondamment étudiées dans la littérature), et les éventuelles propriétés de conduction protonique des silicates de lanthane de structure apatite.

La synthèse d'oxyapatite a été optimisée dans la continuité des travaux précédemment effectués au laboratoire. En effet, il est apparu que tous les paramètres de la synthèse de  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ , réactif nécessaire à la synthèse de l'oxyapatite, n'étaient pas forcément bien connus. L'étude a permis de mieux comprendre les réactions mises en jeu lors du processus de carbonatation et ainsi d'optimiser les paramètres de synthèse de ce réactif, en particulier la température de synthèse et la durée du palier de carbonatation. La synthèse d'oxyapatite a permis d'obtenir des poudres de différentes stœchiométries en oxygène ( $\text{La}_{9,33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$  avec  $-0,2 < x < 0,27$ ). Ces dernières présentaient quelques traces de  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  et de  $\text{La}_2\text{O}_3$  dans les échantillons les plus sur-stœchiométriques. La synthèse des phases  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  et  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  a fait l'objet de la deuxième partie du Chapitre 2, en vue des essais d'élaboration d'oxyapatite à microstructure orientée. Le protocole de synthèse mis en place a permis d'obtenir ces deux phases relativement pures. Seules quelques traces d'oxyapatite ont été détectées dans les deux échantillons.

Deux procédés ont été utilisés pour mettre en forme les échantillons d'oxyapatite : le pressage isostatique et le coulage en bande. Les échantillons obtenus, après frittage naturel, étaient purs. Les travaux se sont également intéressés à l'élaboration de couche d'oxyapatite à microstructure orientée par diffusion réactive. Le procédé repose sur l'élaboration d'une architecture multicouche de deux phases  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  (O5) et  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (O7) par coulage en bande. Ces travaux ont révélé que la phase  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  (O5) se décompose en partie en oxyapatite dès 1525-1600°C. L'utilisation de composés organiques semble aggraver ce phénomène de décomposition, qui empêche le processus de croissance et d'orientation des cristaux d'oxyapatite. Aussi, des études supplémentaires doivent être menées, afin de minimiser l'impact des auxiliaires organiques de mise en forme, nécessaires au procédé de coulage en bande, et ainsi d'élaborer des membranes d'oxyapatite à microstructure orientée.

Les caractérisations électrochimiques par spectroscopie d'impédance complexe ont confirmé que la conductivité était d'autant plus importante que la stœchiométrie en oxygène

était élevée, avec des valeurs de l'ordre de  $10^{-2}$  S.cm<sup>-1</sup> à 800°C et une énergie d'activation de 0,79 eV pour la composition la plus prometteuse, La<sub>9,60</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2,405</sub>. D'autre part, les mesures par spectroscopie d'impédance complexe ont attesté la grande résistivité des phases O5 et O7 (de l'ordre de  $4,2 \cdot 10^{-6}$  S.cm<sup>-1</sup> pour la phase La<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> et de  $2,8 \cdot 10^{-8}$  S.cm<sup>-1</sup> pour la phase La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> à 650°C). Ces résultats confirment donc la nécessité d'élaborer des oxyapatites pures, sans trace de O5 ni de O7, pour obtenir des valeurs de conductivité optimales. Enfin, des caractérisations électrochimiques par semi-perméation ont confirmé le caractère purement ionique de la conductivité de l'oxyapatite, avec un nombre de transport anionique  $t_i$  supérieur à 0,997 entre 700 et 900°C (ou  $t_e < 3 \cdot 10^{-3}$ ).

Après s'être intéressée aux propriétés de conduction anionique des oxyapatites silicatées, l'étude s'est focalisée sur la mise en évidence de la conduction protonique dans ces matériaux. Un montage de semi-perméation à l'hydrogène a été mis en place en vue de caractériser la conductivité protonique de l'oxyapatite. Les résultats obtenus n'ont pas permis de mettre en évidence un quelconque flux d'hydrogène à travers la membrane, ce qui signifie que l'oxyapatite ne présente pas de propriétés de conduction protonique dans ces conditions.

Une étude de la protonation des oxyapatites en autoclave haute température-haute pression a donc été réalisée en collaboration avec le laboratoire MONARIS, à l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI. Les résultats préliminaires (suivi *in situ* de la protonation lors de la montée en température et en pression à 600°C - 40 bars) et le test de vieillissement à 550°C, 50 bar en autoclave *ex situ*, ont confirmé la grande stabilité de l'oxyapatite en conditions extrêmes. En effet, les échantillons ayant subi jusqu'à 72h de protonation n'étaient pas endommagés. Cependant l'échantillon ayant subi ce traitement pendant 408h était fracturé et l'observation de sa surface au microscope électronique à balayage a révélé la présence de nombreuses stries et d'une forme de corrosion. Un affinement des paramètres de maille de l'oxyapatite à partir des diffractogrammes de rayons X d'un échantillon vierge et d'un échantillon ayant subi le test de vieillissement pendant 72h a révélé une augmentation des paramètres a et b, ainsi qu'une augmentation importante de volume de la maille ( $V \approx 596,5 \cdot 10^{-30}$  m<sup>3</sup>). Cette augmentation a été interprétée comme un élargissement des grands canaux de la structure apatite, ce pourrait confirmer l'insertion d'espèces protoniques à l'intérieur de la structure du matériau et pourrait expliquer la fracturation de l'échantillon protoné 408h. Des analyses structurales par spectroscopie vibrationnelle Raman ont confirmé l'existence de modifications structurales des échantillons suite au traitement de protonation.

Ainsi, un tilt des tétraèdres silicatés a été mis en évidence dans les échantillons protonés, ce qui pourrait être la conséquence de l'élargissement des grands canaux de l'oxyapatite, du fait de l'insertion d'espèces protoniques dans le matériau. De plus, les bandes de vibrations propres aux entités  $(La_2)_3O_5$ , formant les grands canaux, étaient particulièrement affectées par le traitement de protonation, ce qui pourrait confirmer le rôle important de ces tunnels dans le processus de protonation. L'étude réalisée sur les échantillons d'oxyapatite de différentes stœchiométries en oxygène a mis en évidence un changement de symétrie à l'intérieur des grands canaux dans le cas des échantillons protonés. En effet, quelle que soit la composition de départ, le traitement de protonation semblait induire une « re-symétrisation » de la structure apatite, comme cela avait été observé dans le cas de certaines pérovskites protonées. L'ensemble de ces résultats semblent ainsi confirmer l'insertion d'espèces protoniques, dans la structure de l'oxyapatite, de manière préférentielle (dans les grands canaux de la structure). Des analyses ATG ont permis de localiser les espèces protoniques insérées, et ont ainsi confirmé la présence d'espèces protoniques de volume. Cependant, la nature et la quantification exacte de ces espèces par cette technique n'a pas été possible.

En conclusion, ces travaux de thèse ont démontré qu'il était possible d'insérer des espèces protoniques dans la structure des oxyapatites. Cependant, la nature de ces espèces et leur quantification exacte n'ont malheureusement pas pu être déterminées. Des travaux complémentaires seraient donc nécessaires, en particulier les analyses par diffusion des neutrons. Cette technique permettrait en effet de déterminer plus précisément la quantité d'espèces protoniques insérées dans le matériau. D'autre part, il serait intéressant de poursuivre les essais d'élaboration d'oxyapatite orientée et d'étudier l'effet de l'orientation des cristallites sur les propriétés de protonation du matériau. Par la suite, il serait nécessaire d'étudier les propriétés de conduction protonique de matériaux de type oxyapatite protonés, par exemple en faisant des mesures électrochimiques *in situ* en autoclave. Cependant, ces techniques ne permettant pas de s'affranchir de la conductivité de surface, l'idéal serait de faire des caractérisations électrochimiques sur un montage de semi-perméation à l'hydrogène fonctionnant à haute pression d' $H_2O$ . Enfin, des tests en conditions réelles, sur des demi-cellules de pile PC-SOFC, permettraient d'évaluer les performances de l'oxyapatite dans les conditions de fonctionnement.



## Références bibliographiques

---

[<sup>1</sup>] Site internet : <http://www.fuelcells.org/fuel-cells-and-hydrogen/>

[<sup>2</sup>] Site internet : [http://www.fccj.jp/index\\_e.html](http://www.fccj.jp/index_e.html)

[<sup>3</sup>] Fuel Cells: A History. *The Fuel Cell Today Industry Review* 7–12 (2011).

[<sup>4</sup>] Latest Developments in the Ene-Farm Scheme. *Fuel Cell Today - Analyst view* 1–2 (2013).

[<sup>5</sup>] Current State of the Industry. *The Fuel Cell Today Industry Review* 6–39 (2013).

[<sup>6</sup>] Yamamoto, O. Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects. *Electrochimica Acta* **45**, 2423–2435 (2000).

[<sup>7</sup>] Kharton, V. V., Marques, F. M. B. & Atkinson, A. Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: A brief review. *Solid State Ionics* **174**, 135–149 (2004).

[<sup>8</sup>] Minh, N. Q. Solid oxide fuel cell technology—features and applications. *Solid State Ionics* **174**, 271–277 (2004).

[<sup>9</sup>] Coors, W. G. & Zhong, D. Differential resistance analysis of protonic ceramic fuel cells for measuring bulk conductivity. *Solid State Ionics* **162-163**, 283–290 (2003).

[<sup>10</sup>] Bonanos, N., Knight, K. S. & Ellis, B. Perovskite solid electrolytes: Structure, transport properties and fuel cell applications. *Solid State Ionics* **79**, 161–170 (1995).

[<sup>11</sup>] 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. *Journal of Bioengineering* **1**, 79–92 (1977).

[<sup>12</sup>] 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).

[<sup>13</sup>] Lasgorceix, M., Costa, A. M., Mavropoulos, E., Sader, M., Calasans, M., Tanaka, M. N., Rossi, A., Damia, C., Chotard-Ghodsnia, R. & Champion, E. In vitro and in vivo evaluation of silicated hydroxyapatite and impact of insulin adsorption. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* (2014). In press doi:10.1007/s10856-014-5237-x

[<sup>14</sup>] 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. *Biomaterials* **19**, 817–819 (1998).



- 
- [<sup>15</sup>] 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. *Applied Catalysis A: General* **250**, 151–159 (2003).
- [<sup>16</sup>] Xu, Y. & Schwartz, F. W. Lead immobilization by hydroxyapatite in aqueous solutions. *Journal of Contaminant Hydrology* **15**, 187–206 (1994).
- [<sup>17</sup>] Vance, E. R., Ball, J. C., Begg, B.D., Carter, M. L., Day, R. A. & Thorogood, G. J. Pu, U, and Hf incorporation in Gd silicate apatite. *Journal of the American Ceramic Society* **86**, 1223–1225 (2003).
- [<sup>18</sup>] White, T., Ferraris, C., Kim, J. & Madhavi, S. Apatite - An adaptive framework structure. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **57**, 307–401 (2005).
- [<sup>19</sup>] Nakayama, S., Kageyama, T., Aono, H. & Sadaoka, Y. Ionic conductivity of lanthanoid silicates,  $\text{Ln}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$  (Ln=La, Nd, Sm, Gd, Dy, Y, Ho, Er and Yb). *Journal of Materials Chemistry* **5**, 1801–1805 (1995).
- [<sup>20</sup>] Nakayama, S. & Sakamoto, M. Electrical properties of new type high oxide ionic conductor  $\text{RE}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$  (RE = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy). *Journal of the European Ceramic Society* **18**, 1413–1418 (1998).
- [<sup>21</sup>] Malavasi, L., Fisher, C. A. J. & Islam, M. S. Oxide-ion and proton conducting electrolyte materials for clean energy applications: structural and mechanistic features. *Chemical Society Reviews* **39**, 4370–4387 (2010).
- [<sup>22</sup>] Higuchi, Y., Sugawara, M., Onishi, K., Sakamoto, M. & Nakayama, S. Oxide ionic conductivities of apatite-type lanthanum silicates and germanates and their possibilities as an electrolyte of lower temperature operating SOFC. *Ceramics International* **36**, 955–959 (2010).
- [<sup>23</sup>] Abram, E. J., Kirk, C. A., Sinclair, D. C. & West, A. R. Synthesis and characterisation of lanthanum germanate-based apatite phases. *Solid State Ionics* **176**, 1941–1947 (2005).
- [<sup>24</sup>] Sansom, J. E. H., Hildebrandt, L. & Slater, P. R. An investigation of the synthesis and conductivities of La-Ge-O based systems. *Ionics* **8**, 155–160 (2002).
- [<sup>25</sup>] Brisse, A., Sauvet, A.-L., Barthet, C., Georges, S. & Fouletier, J. Microstructural and electrochemical characterizations of an electrolyte with an apatite structure,  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$ . *Solid State Ionics* **178**, 1337–1343 (2007).
- [<sup>26</sup>] León-Reina, L., Losilla, E. R., Martínez-Lara, M., Bruque, S. & Aranda, M. A. G. Interstitial oxygen conduction in lanthanum oxy-apatite electrolytes. *Journal of Materials Chemistry* **14**, 1142–1149 (2004).
- [<sup>27</sup>] Sansom, J. E. H., Tolchard, J. R., Slater, P. R. & Islam, M. S. Synthesis and structural characterisation of the apatite-type phases  $\text{La}_{10-x}\text{Si}_6\text{O}_{26+z}$  doped with Ga. *Solid State Ionics* **167**, 17–22 (2004).

- 
- [<sup>28</sup>] Yoshioka, H. Oxide ionic conductivity of apatite-type lanthanum silicates. *Journal of Alloys and Compounds* **408–412**, 649–652 (2006).
- [<sup>29</sup>] Yoshioka, H. Enhancement of ionic conductivity of apatite-type lanthanum silicates doped with cations. *Journal of the American Ceramic Society* **90**, 3099–3105 (2007).
- [<sup>30</sup>] Panteix, P. J., Béchade, E., Julien, I., Abélard, P. & Bernache-Assollant, D. Influence of anionic vacancies on the ionic conductivity of silicated rare earth apatites. *Materials Research Bulletin* **43**, 1223–1231 (2008).
- [<sup>31</sup>] 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. *Dalton Transactions* 3106–3109 (2004). doi:10.1039/b401273a
- [<sup>32</sup>] 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. *Journal of Solid State Electrochemistry* **10**, 562–568 (2006).
- [<sup>33</sup>] Kendrick, E., Islam, M. S. & Slater, P. R. Developing apatites for solid oxide fuel cells: Insight into structural, transport and doping properties. *Journal of Materials Chemistry* **17**, 3104–3111 (2007).
- [<sup>34</sup>] Tolchard, J. R., Slater, P. R. & Islam, M. S. Insight into doping effects in apatite silicate ionic conductors. *Advanced Functional Materials* **17**, 2564–2571 (2007).
- [<sup>35</sup>] Panteix, P. J., Julien, I., Abélard, P. & Bernache-Assollant, D. Influence of cationic vacancies on the ionic conductivity of oxyapatites. *Journal of the European Ceramic Society* **28**, 821–828 (2008).
- [<sup>36</sup>] Ohnishi, Y., Mineshige, A., Daiko, Y., Kobune, M., Yoshioka, H. & Yazawa, T. Effect of transition metal additives on electrical conductivity for La-excess-type lanthanum silicate. *Solid State Ionics* **181**, 1697–1701 (2010).
- [<sup>37</sup>] Guillot, S., Beaudet-Savignat, S., Lambert, S., Roussel, P. & Vannier, R.-N. Effect of the dopant nature on the conductivity of oxygen overstoichiometric oxyapatites with controlled microstructures. *Solid State Ionics* **185**, 18–26 (2011).
- [<sup>38</sup>] Mineshige, A., Ohnishi, Y., Sakamoto, R., Daiko, Y., Kobune, M., Yazawa, T., Yoshioka, H., Nakao, T., Fukutsuka, T. & Uchimoto, Y. Effect of cation doping on ionic and electronic properties for lanthanum silicate-based solid electrolytes. *Solid State Ionics* **192**, 195–199 (2011).
- [<sup>39</sup>] Panteix, P. J., Julien, I., Abélard, P. & Bernache-Assollant, D. Influence of porosity on the electrical properties of  $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  oxyapatite. *Ceramics International* **34**, 1579–1586 (2008).
- [<sup>40</sup>] Chesnaud, A., Dezanneau, G., Estournès, C., Bogicevic, C., Karolak, F., Geiger, S. & Geneste, G. Influence of synthesis route and composition on electrical properties of  $\text{La}_{9.33+x}\text{Si}_6\text{O}_{26+3x/2}$  oxy-apatite compounds. *Solid State Ionics* **179**, 1929–1939 (2008).

---

[<sup>41</sup>] 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. *Journal of the American Ceramic Society* **92**, 1062–1068 (2009).

[<sup>42</sup>] Gasparyan, H., Neophytides, S., Niakolas, D., Stathopoulos, V., Kharlamova, T., Sadykov, V., Biest, O., Jothinathan, E., Louradour, E., Joulin, J.-P. & Bebelis, S. Synthesis and characterization of doped apatite-type lanthanum silicates for SOFC applications. *Solid State Ionics* **192**, 158–162 (2011).

[<sup>43</sup>] Marrero-López, D., Santos-Gómez, L., León-Reina, L., Canales-Vázquez, J. & Losilla, E. R. Influence of the microstructure on the bulk and grain boundary conductivity in apatite-type electrolytes. *Journal of Power Sources* **245**, 107 – 118 (2014).

[<sup>44</sup>] Liu, W., Tsuchiya, T., Miyoshi, S., Yamaguchi, S., Kobayashi, K. & Pan, W. The effect of local structure on ionic conductivity of apatite-type  $\text{La}_{9.5}\text{Si}_6\text{O}_{26.25}$ . *Journal of Power Sources* **248**, 685–689 (2014).

[<sup>45</sup>] Xiang, J., Liu, Z.-G., Ouyang, J.-H. & Yan, F.-Y. Influence of sintering parameters on microstructure and electrical conductivity of  $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$  ceramics. *Ceramics International* **40**, 2401–2410 (2014).

[<sup>46</sup>] Yoshioka, H., Nojiri, Y. & Tanase, S. Ionic conductivity and fuel cell properties of apatite-type lanthanum silicates doped with Mg and containing excess oxide ions. *Solid State Ionics* **179**, 2165–2169 (2008).

[<sup>47</sup>] Náray-Szabó, S. T. *Zeitschrift für Kristallographie* **75**, 387–398 (1930).

[<sup>48</sup>] Mehmel, M. *Zeitschrift für Kristallographie* **75**, 323–331 (1930).

[<sup>49</sup>] Logiciel Diamond : Crystal and Molecular Structure Visualization (Crystal Impact)  
Site internet : <http://www.crystalimpact.com/diamond/Default.htm>  
Téléchargement (version de démonstration) :  
<http://www.crystalimpact.com/diamond/download.htm>

[<sup>50</sup>] Iwata, T., Fukuda, K., Béchade, E., Masson, O., Julien, I., Champion, E. & Thomas, P. Structural change of oxide-ion-conducting lanthanum silicate on heating from 295 to 1073 K. *Solid State Ionics* **178**, 1523–1529 (2007).

[<sup>51</sup>] Sansom, J. E. H., Tolchard, J. R., Islam, M. S., Apperley, D. & Slater, P. R. Solid state <sup>29</sup>Si NMR studies of apatite-type oxide ion conductors. *Journal of Materials Chemistry* **16**, 1410–1413 (2006).

[<sup>52</sup>] León-Reina, L., Porras-Vázquez, J. M., Losilla, E. R. & Aranda, M. A. G. Interstitial oxide positions in oxygen-excess oxy-apatites. *Solid State Ionics* **177**, 1307–1315 (2006).

[<sup>53</sup>] Jones, A., Slater, P. R. & Islam, M. S. Local defect structures and ion transport mechanisms in the oxygen-excess apatite  $\text{La}_{9.67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2.5}$ . *Chemistry of Materials* **20**, 5055–5060 (2008).

- 
- [<sup>54</sup>] Ali, R., Yashima, M., Matsushita, Y., Yoshioka, H., Ohoyama, K. & Izumi, F. Diffusion path of oxide ions in an apatite-type ionic conductor  $\text{La}_{9.69}(\text{Si}_{5.70}\text{Mg}_{0.30})\text{O}_{26.24}$ . *Chemistry of Materials* **20**, 5203–5208 (2008).
- [<sup>55</sup>] Orera, A., Kendrick, E., Apperley, D. C., Orera, V. M. & Slater, P. R. Effect of oxygen content on the  $^{29}\text{Si}$  NMR, Raman spectra and oxide ion conductivity of the apatite series,  $\text{La}_{8+x}\text{Sr}_{2-x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+x/2}$ . *Dalton Transactions* 5296–5301 (2008). doi:10.1039/b809062a
- [<sup>56</sup>] Guillot, S., Beaudet-Savignat, S., Lambert, S., Vannier, R-N., Roussel, P. & 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. *Journal of Solid State Chemistry* **182**, 3358–3364 (2009).
- [<sup>57</sup>] Orera, A., Sanjuán, M. L., Kendrick, E., Orera, V. M. & Slater, P. R. Raman spectroscopy studies of apatite-type germanate oxide ion conductors: Correlation with interstitial oxide ion location and conduction. *Journal of Materials Chemistry* **20**, 2170–2175 (2010).
- [<sup>58</sup>] Panchmatia, P. M., Orera, A., Rees, G. J., Smith, M. E., Hanna, J. V., Slater, P. R., Islam, M. S. Oxygen defects and novel transport mechanisms in apatite ionic conductors: Combined  $^{17}\text{O}$  NMR and modeling studies. *Angewandte Chemie - International Edition* **50**, 9328–9333 (2011).
- [<sup>59</sup>] 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  $\text{La}_8\text{Sr}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$ . *Journal of Materials Chemistry* **13**, 1956–1961 (2003).
- [<sup>60</sup>] Béchade, E., Masson, O., Iwata, T., Julien, I., Fukuda, K., Thomas, P. & Champion, E. Diffusion path and conduction mechanism of oxide ions in apatite-type lanthanum silicates. *Chemistry of Materials* **21**, 2508–2517 (2009).
- [<sup>61</sup>] 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. *Journal of Materials Chemistry* **21**, 3234–3242 (2011).
- [<sup>62</sup>] Sadykov, V. A., Kharlamova, T. S., Mezentseva, N. V., Pavlova, S. N., Sadovskaya, E. M., Muzykantov, V. S., Bepalko, Y. N., Usol’Tsev, V. V., Zevak, E. G. & Kriger, T. A. Studies of oxygen transport mechanism in electrolytes based on doped lanthanum silicate with apatite structure using techniques of oxygen isotopic heteroexchange and impedance spectroscopy. *Russian Journal of Electrochemistry* **47**, 427–441 (2011).
- [<sup>63</sup>] Matsunaga, K. & Toyoura, K. First-principles analysis of oxide-ion conduction mechanism in lanthanum silicate. *Journal of Materials Chemistry* **22**, 7265–7273 (2012).
- [<sup>64</sup>] Liao, T., Sasaki, T. & Sun, Z. The oxygen migration in the apatite-type lanthanum silicate with the cation substitution. *Physical Chemistry Chemical Physics* **15**, 17553–17559 (2013).
- [<sup>65</sup>] Nakayama, S., Sakamoto, M., Highchi, M. & Kodaira, K. Ionic conductivities of apatite type  $\text{Nd}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1.5x-12}$  ( $x = 9.20$  and  $9.33$ ) single crystals. *Journal of Materials Science Letters* **19**, 91–93 (2000).

- 
- [<sup>66</sup>] Béchade, E. Nouveaux Matériaux de Structure Apatite : Synthèse, Structure et Mécanismes de Conduction Ionique. *Thèse de l'Université de Limoges*, Limoges (2008).
- [<sup>67</sup>] Okudera, H., Masubuchi, Y., Kikkawa, S. & Yoshiasa, A. Structure of oxide ion-conducting lanthanum oxyapatite,  $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ . *Solid State Ionics* **176**, 1473–1478 (2005).
- [<sup>68</sup>] Sansom, J. E. H., Richings, D. & Slater, P. R. Powder neutron diffraction study of the oxide-ion-conducting apatite-type phases,  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  and  $\text{La}_8\text{Sr}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$ . *Solid State Ionics* **139**, 205–210 (2001).
- [<sup>69</sup>] Higuchi, M., Masubuchi, Y., Nakayama, S., Kikkawa, S. & Kodaira, K. Single crystal growth and oxide ion conductivity of apatite-type rare-earth silicates. *Solid State Ionics* **174**, 73–80 (2004).
- [<sup>70</sup>] León-Reina, L., Losilla, E. R., Martínez-Lara, M., Bruque, S., Llobet, A., Sheptyakov, D. V. & Aranda, M. A. G. Interstitial oxygen in oxygen-stoichiometric apatites. *Journal of Materials Chemistry* **15**, 2489–2498 (2005).
- [<sup>71</sup>] Tolchard, J. R., Sansom, J. E. H., Islam, M. S. & Slater, P. R. Structural studies of apatite-type oxide ion conductors doped with cobalt. *Dalton Transactions* 1273–1280 (2005). doi:10.1039/b418992b
- [<sup>72</sup>] Masubuchi, Y., Higuchi, M., Takeda, T. & Kikkawa, S. Oxide ion conduction mechanism in  $\text{RE}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  and  $\text{Sr}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  (RE=La, Nd) from neutron powder diffraction. *Solid State Ionics* **177**, 263–268 (2006).
- [<sup>73</sup>] Lambert, S., Vincent, A., Bruneton, E., Beaudet-Savignat, S., Guillet, F., Minot, B. & Bouree, F. Structural investigation of  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26-x}$  and  $\text{La}_9\text{AESi}_6\text{O}_{26+\delta}$ -doped apatites-type lanthanum silicate (AE=Ba, Sr and Ca) by neutron powder diffraction. *Journal of Solid State Chemistry* **179**, 2602–2608 (2006).
- [<sup>74</sup>] León-Reina, L., Porras-Vázquez, J. M., Losilla, E. R., Sheptyakov, D. V., Llobet, A. & Aranda, M. A. G. Low temperature crystal structures of apatite oxygen-conductors containing interstitial oxygen. *Dalton Transactions* 2058-2064 (2007). doi:10.1039/b616211h
- [<sup>75</sup>] Kendrick, E., Islam, M. S. & Slater, P. R. Investigation of the structural changes on Zn doping in the apatite-type oxide ion conductor  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ : A combined neutron diffraction and atomistic simulation study. *Solid State Ionics* **177**, 3411–3416 (2007).
- [<sup>76</sup>] 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. *Faraday Discussions* **134**, 181–194 (2007).
- [<sup>77</sup>] Nakayama, S., Ikesue, A., Higuchi, Y., Sugawara, M. & Sakamoto, M. Growth of single-crystals of apatite-type oxide ionic conductor from sintered ceramics by a seeding method. *Journal of the European Ceramic Society* **33**, 207 – 210 (2013).

---

[<sup>78</sup>] Fukuda, K., Asaka, T., Hamaguchi, R., Suzuki, T., Oka, H., Berghout, A., Béchade, E., Masson, O., Julien, I., Champion, E. & Thomas, P. Oxide-ion conductivity of highly c-axis-oriented apatite-type lanthanum silicate polycrystal formed by reactive diffusion between  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  and  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . *Chemistry of Materials* **23**, 5474–5483 (2011).

[<sup>79</sup>] Nakayama, S., Higuchi, Y., Sugawara, M., Makiya, A., Uematsu, K. & Sakamoto, M. Fabrication of c-axis-oriented apatite-type polycrystalline  $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$  ceramic and its anisotropic oxide ionic conductivity. *Ceramics International* **40**, 1221–1224 (2014).

[<sup>80</sup>] Czochralski, J. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **92**, 219 (1918).

[<sup>81</sup>] Fukuda, K., Asaka, T., Ishizawa, N., Mino, H., Urushihara, D., Berghout, A., Béchade, E., Masson, O., Julien, I. & Thomas, P. Combined effect of germanium doping and grain alignment on oxide-ion conductivity of apatite-type lanthanum silicate polycrystal. *Chemistry of Materials* **24**, 2611–2618 (2012).

[<sup>82</sup>] Fukuda, K., Asaka, T., Oyabu, M., Urushihara, D., Berghout, A., Béchade, E., Masson, O., Julien, I. & Thomas, P. Crystal structure and oxide-ion conductivity along c-axis of apatite-type lanthanum silicate with excess oxide ions. *Chemistry of Materials* **24**, 4623–4631 (2012).

[<sup>83</sup>] Fukuda, K., Asaka, T., Okino, M., Berghout, A., Béchade, E., Masson, O., Julien, I. & Thomas, P. Anisotropy of oxide-ion conduction in apatite-type lanthanum silicate. *Solid State Ionics* **217**, 40–45 (2012).

[<sup>84</sup>] Fukuda, K., Asaka, T., Hara, S., Oyabu, M., Berghout, A., Béchade, E., Masson, O., Julien, I. & Thomas, P. Crystal structure and oxide-ion conductivity along c-axis of Si-deficient apatite-type lanthanum silicate. *Chemistry of Materials* **25**, 2154–2162 (2013).

[<sup>85</sup>] Felsche, J. Rare earth silicates with the apatite structure. *Journal of Solid State Chemistry* **5**, 266–275 (1972).

[<sup>86</sup>] Jo, S. H., Muralidharan, P. & Kim, D. K. Raman and <sup>29</sup>Si NMR spectroscopic characterization of lanthanum silicate electrolytes: Emphasis on sintering temperature to enhance the oxide-ion conductivity. *Electrochimica Acta* **54**, 7495–7501 (2009).

[<sup>87</sup>] Nojiri, Y., Tanase, S., Iwasa, M., Yoshioka, H., Matsumura, Y. & Sakai, T. Ionic conductivity of apatite-type solid electrolyte material,  $\text{La}_{10-x}\text{Ba}_x\text{Si}_6\text{O}_{27-x/2}$  ( $x = 0-1$ ), and its fuel cell performance. *Journal of Power Sources* **195**, 4059–4064 (2010).

[<sup>88</sup>] Gao, W., Yin, G., Yin, H., Zhu, H., Wu, X., Zhong, L., Sun, M., Cong, R., Zhang, J. & Cui, Q. High-pressure phase transition and unusual compressibility of apatite-type  $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ . *Journal of Alloys and Compounds* **586**, 279–284 (2014).

[<sup>89</sup>] Mineshige, A., Nakao, T., Ohnishi, Y., Kobune, M., Yazawa, T. & Yoshioka, H. Solid oxide fuel cell employing a new class of solid electrolytes,  $\text{La}_{9.33+x}(\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y)\text{O}_{26+1.5x-0.5y}$ . *Electrochemistry* **77**, 146–148 (2009).

- 
- [<sup>90</sup>] Yamashita, K., Owada, H., Umegaki, T., Kanazawa, T. & Futagami, T. Ionic conduction in apatite solid solutions. *Solid State Ionics* **28-30**, 660–663 (1988).
- [<sup>91</sup>] Yamashita, K., Owada, H., Umegaki, T., Kanazawa, T. & Katayama, K. Protonic conduction in yttrium-substituted hydroxyapatite ceramics and their applicability to H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> fuel cell. *Solid State Ionics* **40-41**, 918–921 (1990).
- [<sup>92</sup>] Owada, H., Yamashita, K., Umegaki, T., Kanazawa, T. & Nagai, M. Humidity-sensitivity of yttrium substituted apatite ceramics. *Solid State Ionics* **35**, 401–404 (1989).
- [<sup>93</sup>] Yamashita, K., Kitagaki, K., Umegaki, T. & Kanazawa, T. Effects of sintering ambient H<sub>2</sub>O vapour on the protonic conduction properties of ceramic hydroxyapatite. *Journal of Materials Science Letters* **10**, 4–6 (1991).
- [<sup>94</sup>] Owada, H., Yamashita, K. & Kanazawa, T. High-temperature stability of hydroxyl ions in yttrium-substituted oxyhydroxyapatites. *Journal of Materials Science Letters* **10**, 26–28 (1991).
- [<sup>95</sup>] Tao, S. W. & Irvine, J. T. S. Synthesis and ionic conduction of apatite-type materials. *Ionics* **6**, 389–396 (2000).
- [<sup>96</sup>] Fujimori, H., Toya, H., Ioku, K., Goto, S. & Yoshimura, M. In situ observation of defects in hydroxyapatite up to 1200 °C by ultraviolet Raman spectroscopy. *Chemical Physics Letters* **325**, 383–388 (2000).
- [<sup>97</sup>] Horiuchi, N., Nakamura, M., Nagai, A., Katayama, K. & Yamashita, K. Proton conduction related electrical dipole and space charge polarization in hydroxyapatite. *Journal of Applied Physics* **112**, 074901 (2012).
- [<sup>98</sup>] Yashima, M., Yonehara, Y. & Fujimori, H. Experimental visualization of chemical bonding and structural disorder in hydroxyapatite through charge and nuclear-density analysis. *Journal of Physical Chemistry C* **115**, 25077–25087 (2011).
- [<sup>99</sup>] Wei, X. & Yates, M. Z. Yttrium-doped hydroxyapatite membranes with high proton conductivity. *Chemistry of Materials* **24**, 1738–1743 (2012).
- [<sup>100</sup>] Yashima, M., Kubo, N., Omoto, K., Fujimori, H., Fujii, K. & Ohoyama, K. Diffusion path and conduction mechanism of protons in hydroxyapatite. *Journal of Physical Chemistry C* **118**, 5180–5187 (2014).
- [<sup>101</sup>] Colomban, P. in *Proton conductors: Solids, membranes and gels - materials and devices* xxi–xxvii (Philippe Colomban, 1992).
- [<sup>102</sup>] Colomban, P. & Slodczyk, A. The structural and dynamics neutron study of proton conductors: Difficulties and improvement procedures in protonated perovskite. *European Physical Journal: Special Topics* **213**, 171–193 (2012).
- [<sup>103</sup>] Iwahara, H. in *Proton conductors: Solids, membranes and gels - materials and devices* 122–137 (Philippe Colomban, 1992).

- 
- [<sup>104</sup>] Forrat, F., Dauge, G., Trévoux, P., Danner, G. & Christen, M. Electrolyte solide à base de  $\text{AlLaO}_3$ . Application aux piles à combustible. *Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences de Paris* **259**, 2813–2816 (1964).
- [<sup>105</sup>] Iwahara, H., Esaka, T., Uchida, H. & Maeda, N. Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production. *Solid State Ionics* **3-4**, 359–363 (1981).
- [<sup>106</sup>] Iwahara, H., Uchida, H., Ono, K. & Ogaki, K. Proton conduction in sintered oxides based on  $\text{BaCeO}_3$ . *Journal of the Electrochemical Society* **135**, 529–533 (1988).
- [<sup>107</sup>] Fabbri, E., Pergolesi, D. & Traversa, E. Materials challenges toward proton-conducting oxide fuel cells: a critical review. *Chemical Society Reviews* **39**, 4355–4369 (2010).
- [<sup>108</sup>] Ernsberger, F. M. Proton transport in solids. *Journal of Non-Crystalline Solids* **38-39**, 557–561 (1980).
- [<sup>109</sup>] Norby, T., Widerøe, M., Glöckner, R. & Larring, Y. Hydrogen in oxides. *Dalton Transactions* 3012–3018 (2004). doi:10.1039/b403011g
- [<sup>110</sup>] Nowick, A. S. & Du, Y. High-temperature protonic conductors with perovskite-related structures. *Solid State Ionics* **77**, 137–146 (1995).
- [<sup>111</sup>] Bonanos, N. Oxide-based protonic conductors: Point defects and transport properties. *Solid State Ionics* **145**, 265–274 (2001).
- [<sup>112</sup>] Iwahara, H. Proton conducting ceramics and their applications. *Solid State Ionics* **86-88**, 9–15 (1996).
- [<sup>113</sup>] Kumar, R. V. Electrical conducting properties of rare earth doped perovskites. *Journal of Alloys and Compounds* **408-412**, 463–467 (2006).
- [<sup>114</sup>] Colomban, P. & Tomkinson, J. Novel forms of hydrogen in solids: The ‘ionic’ proton and the ‘quasi-free’ proton. *Solid State Ionics* **97**, 123–134 (1997).
- [<sup>115</sup>] Potier, A. *in* Proton conductors: Solids, membranes and gels - materials and devices 1–17 (Philippe Colomban, 1992).
- [<sup>116</sup>] Iwahara, H., Uchida, H. & Maeda, N. High temperature fuel and steam electrolysis cells using proton conductive solid electrolytes. *Journal of Power Sources* **7**, 293–301 (1982).
- [<sup>117</sup>] De Grotthuss, C. J. T. Sur la décomposition de l’eau et des corps qu’elle tient en dissolution à l’aide de l’électricité galvanique. *Annales de chimie* **58**, 54–73 (1806).
- [<sup>118</sup>] Münch, W., Seifert, G., Kreuer, K. D. & Maier, J. A quantum molecular dynamics study of proton conduction phenomena in  $\text{BaCeO}_3$ . *Solid State Ionics* **86-88**, 647–652 (1996).
- [<sup>119</sup>] Colomban, P. Latest developments in proton conductors. *Annales de chimie - Science des matériaux* **24**, 1–18 (1999).



- 
- [<sup>120</sup>] Colomban, P., Tran, C., Zaafrani, O. & Slodczyk, A. Aqua oxyhydroxycarbonate second phases at the surface of Ba/Sr-based proton conducting perovskites: A source of confusion in the understanding of proton conduction. *Journal of Raman Spectroscopy* **44**, 312–320 (2013).
- [<sup>121</sup>] Katahira, K., Kohchi, Y., Shimura, T. & Iwahara, H. Protonic conduction in Zr-substituted BaCeO<sub>3</sub>. *Solid State Ionics* **138**, 91–98 (2000).
- [<sup>122</sup>] Coors, W. G. & Readey, D. W. Proton conductivity measurements in yttrium barium cerate by impedance spectroscopy. *Journal of the American Ceramic Society* **85**, 2637–2640 (2002).
- [<sup>123</sup>] Guan, J., Dorris, S. E., Balachandran, U. & Liu, M. Transport properties of SrCe<sub>0.95</sub>Y<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub> and its application for hydrogen separation. *Solid State Ionics* **110**, 303–310 (1998).
- [<sup>124</sup>] Fabbri, E., D'Epifanio, A., Di Bartolomeo, E., Licoccia, S. & Traversa, E. Tailoring the chemical stability of Ba(Ce<sub>0.8-x</sub>Zr<sub>x</sub>)Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> protonic conductors for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells (IT-SOFCs). *Solid State Ionics* **179**, 558–564 (2008).
- [<sup>125</sup>] Taniguchi, N., Nishimura, C. & Kato, J. Endurance against moisture for protonic conductors of perovskite-type ceramics and preparation of practical conductors. *Solid State Ionics* **145**, 349–355 (2001).
- [<sup>126</sup>] Lybye, D. & Bonanos, N. Proton and oxide ion conductivity of doped LaScO<sub>3</sub>. *Solid State Ionics* **125**, 339–344 (1999).
- [<sup>127</sup>] Liu, J. & Yugami, H. Proton diffusion in LaSrScO<sub>3</sub> single crystals studied by in-situ infrared absorption spectroscopy. *Solid State Ionics* **178**, 1507–1511 (2007).
- [<sup>128</sup>] Kreuer, K. D. Proton-Conducting Oxides. *Annual Review of Materials Research* **33**, 333–359 (2003).
- [<sup>129</sup>] Yamazaki, Y., Hernandez-Sanchez, R. & Haile, S. M. High total proton conductivity in large-grained yttrium-doped barium zirconate. *Chemistry of Materials* **21**, 2755–2762 (2009).
- [<sup>130</sup>] Quarez, E., Noirault, S., Caldes, M. T. & Joubert, O. Water incorporation and proton conductivity in titanium substituted barium indiate. *Journal of Power Sources* **195**, 1136–1141 (2010).
- [<sup>131</sup>] Shimura, T., Komori, M. & Iwahara, H. Ionic conduction in pyrochlore-type oxides containing rare earth elements at high temperature. *Solid State Ionics* **86-88**, 685–689 (1996).
- [<sup>132</sup>] Omata, T. & Otsuka-Yao-Matsuo, S. Electrical Properties of Proton-Conducting Ca<sup>2+</sup>-Doped La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> with a Pyrochlore-Type Structure. *Journal of the Electrochemical Society* **148**, E252–E261 (2001).
- [<sup>133</sup>] Björketun, M. E., Knee, C. S., Nyman, B. J. & Wahnström, G. Protonic defects in pure and doped La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> pyrochlore oxide. *Solid State Ionics* **178**, 1642–1647 (2008).

- 
- [<sup>134</sup>] Shimura, T., Fujimoto, S. & Iwahara, H. Proton conduction in non-perovskite-type oxides at elevated temperatures. *Solid State Ionics* **143**, 117–123 (2001).
- [<sup>135</sup>] Mineshige, A., Nakao, T., Kobune, M., Yazawa, T. & Yoshioka, H. Electrical properties of La<sub>10</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>27</sub>-based oxides. *Solid State Ionics* **179**, 1009–1012 (2008).
- [<sup>136</sup>] Nakao, T., Mineshige, A., Kobune, M., Yazawa, T. & Yoshioka, H. Chemical stability of La<sub>10</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>27</sub> and its application to electrolytes for solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* **179**, 1567–1569 (2008).
- [<sup>137</sup>] León-Reina, L., Porras-Vázquez, J. M., Losilla, E. R. & Aranda, M. A. G. Phase transition and mixed oxide-proton conductivity in germanium oxy-apatites. *Journal of Solid State Chemistry* **180**, 1250–1258 (2007).
- [<sup>138</sup>] Orera, A. & Slater, P. R. Water incorporation studies in apatite-type rare earth silicates/germanates. *Solid State Ionics* **181**, 110–114 (2010).
- [<sup>139</sup>] Panchmatia, P. M., Orera, A., Kendrick, E., Hanna, J. V., Smith, M. E., Slater, P. R. & Islam, M. S. Protonic defects and water incorporation in Si and Ge-based apatite ionic conductors. *Journal of Materials Chemistry* **20**, 2766–2772 (2010).
- [<sup>140</sup>] Slodczyk, A., Sharp, M. D., Upasen, S., Colomban, P. & Kilner, J. A. Combined bulk and surface analysis of the BaCe<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.3</sub>Y<sub>0.16</sub>Zn<sub>0.04</sub>O<sub>3-δ</sub> (BCZYZ) ceramic proton-conducting electrolyte. *Solid State Ionics* **262**, 870–874 (2014).
- [<sup>141</sup>] Jalarvo, N., Haavik, C., Kongshaug, C., Norby, P. & Norby, T. Conductivity and water uptake of Sr<sub>4</sub>(Sr<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>)O<sub>11</sub> · nH<sub>2</sub>O and Sr<sub>4</sub>(Sr<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>)O<sub>11</sub> · nH<sub>2</sub>O. *Solid State Ionics* **180**, 1151–1156 (2009).
- [<sup>142</sup>] Zahn, D. & Hochrein, O. On the composition and atomic arrangement of calcium-deficient hydroxyapatite: An ab-initio analysis. *Journal of Solid State Chemistry* **181**, 1712–1716 (2008).
- [<sup>143</sup>] De Leeuw, N. H. Density functional theory calculations of local ordering of hydroxy groups and fluoride ions in hydroxyapatite. *Physical Chemistry Chemical Physics* **4**, 3865–3871 (2002).
- [<sup>144</sup>] Panteix, P.-J. Synthèse et caractérisation de conducteurs ioniques à structure apatitique. *Thèse de l'Université de Limoges*, Limoges (2005).
- [<sup>145</sup>] Lévêque, G. Matériaux de type apatite pour pile à combustible : élaboration, caractérisations électrique et structurale, mise en forme. *Thèse de l'Université de Limoges*, Limoges (2012).
- [<sup>146</sup>] Toropov, N.A., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 1365 (1962).
- [<sup>147</sup>] Toropov, N. A., Bondar, I. A., Lazarev, A. N. & Smolin, Y. I. Rare Earth Silicates and Their Analogues. *Akad. Nauk SSSR, Nauka*, Leningrad (1971).

- 
- [<sup>148</sup>] Célérier, S. Synthèse par voie sol-gel, mise en forme et caractérisation de nouveaux matériaux d'électrolyte et d'anode pour piles à combustible SOFC : Oxyapatite à charpente silicatée et Ni/Oxyapatite. *Thèse de l'Université Toulouse III-Paul Sabatier*, Toulouse (2005).
- [<sup>149</sup>] Bondar, I. A. Rare-earth silicates. *Ceramics International* **8**, 83–89 (1982).
- [<sup>150</sup>] Bonhomme, C. Elaboration par coulage en bande et étude d'une cellule SOFC fonctionnant à 700°C. *Thèse de l'Université de Limoges*, Limoges (2008).
- [<sup>151</sup>] Brisse, A. Caractérisation électrochimique de matériaux céramiques à microstructure contrôlée pour Piles à Combustible SOFC fonctionnant à température réduite. *Thèse de l'Université Joseph Fourier-Grenoble I*, Grenoble (2006).
- [<sup>152</sup>] Guillot, S. Etude des paramètres principaux gouvernant les propriétés de conduction dans les apatites, électrolytes pour piles SOFC. *Thèse de l'Université de Lille 1*, Lille (2009).
- [<sup>153</sup>] Gao, W. Synthèse et caractérisation de revêtements de silicates de lanthane de structure apatite élaborés par projection plasma dédiés aux piles à combustibles IT-SOFCs., *Thèse de l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard*, Belfort-Montbéliard (2008).
- [<sup>154</sup>] Dru, S. Mise en forme de silicates de lanthane par projection plasma pour les piles à combustible à oxyde solide fonctionnant à température intermédiaire. *Thèse de l'Université d'Orléans*, Orléans (2010).
- [<sup>155</sup>] Sun, F. Caractérisation de revêtements de silicates de lanthane de structure apatite dopé au magnésium réalisés par projection plasma en vue d'application comme électrolyte de pile à combustible de type IT-SOFC. *Thèse de l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard*, Belfort-Montbéliard (2010).
- [<sup>156</sup>] Shin, D.-K., Kim, Y., Seo, H.-H., Ahn, P.-A., Shin, E.-C., Fisher, J. G., Kim, D.-I., Lee, J.-H. & Lee, J.-S. Effect of crystallographic anisotropy and lanthanum stoichiometry on microstructural evolution of lanthanum silicate electrolytes. *Journal of the American Ceramic Society* **95**, 2439–2450 (2012).
- [<sup>157</sup>] Li, L., Tang, Z., Sun, W. & Wang, P. Phase diagram prediction of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system. *Journal of Materials Science and Technology* **15**, 439–443 (1999).
- [<sup>158</sup>] Chiang, Y.-M., Birnie, D. & Kingery, W. D. in *Physical Ceramics - Principles for Ceramic Science and Engineering*. (John Wiley & Sons, Inc., 1997).
- [<sup>159</sup>] Felsche, J. The Crystal Chemistry of the Rare-Earth Silicates. *Structure and Bonding* **13**, 99–197 (1973).
- [<sup>160</sup>] McFarlane, J., Barth, S., Swaffer, M., Sansom, J. E. H. & Slater, P. R. Synthesis and conductivities of the apatite-type systems, La<sub>9.33+x</sub>Si<sub>6-y</sub>M<sub>y</sub>O<sub>26+z</sub> (M = Co, Fe, Mn) and La<sub>8</sub>Mn<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>26</sub>. *Ionics* **8**, 149–154 (2002).

---

[<sup>161</sup>] Panteix, P. J., Julien, I., Bernache-Assollant, D. & Abélard, P. Synthesis and characterization of oxide ions conductors with the apatite structure for intermediate temperature SOFC. *Materials Chemistry and Physics* **95**, 313–320 (2006).

[<sup>162</sup>] 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. *Journal of the European Ceramic Society* **28**, 2717–2724 (2008).

[<sup>163</sup>] Xiang, J., Liu, Z.-G., Ouyang, J.-H. & Yan, F.-Y. Synthesis, structure and electrical properties of rare-earth doped apatite-type lanthanum silicates. *Electrochimica Acta* **65**, 251–256 (2012).

[<sup>164</sup>] Hosseini, S. M., Shvareva, T. & Navrotsky, A. Energetics of lanthanum silicate apatite: Influence of interstitial oxygen and cation vacancy concentrations in  $\text{La}_{9.33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$  and  $\text{La}_{10-x}\text{Sr}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{3-0.5x}$ . *Solid State Ionics* **233**, 62–66 (2013).

[<sup>165</sup>] Tao, S. & Irvine, J. T. S. Preparation and characterisation of apatite-type lanthanum silicates by a sol-gel process. *Materials Research Bulletin* **36**, 1245–1258 (2001).

[<sup>166</sup>] Celerier, S., Laberty-Robert, C., Ansart, F., Calmet, C. & Stevens, P. Synthesis by sol-gel route of oxyapatite powders for dense ceramics: Applications as electrolytes for solid oxide fuel cells. *Journal of the European Ceramic Society* **25**, 2665–2668 (2005).

[<sup>167</sup>] Célérier, S., Laberty-Robert, C., Ansart, F., Lenormand, P. & Stevens, P. New chemical route based on sol-gel process for the synthesis of oxyapatite  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ . *Ceramics International* **32**, 271–276 (2006).

[<sup>168</sup>] Célérier, S., Laberty-Robert, C., Long, J. W., Pettigrew, K. A., Stroud, R. M., Rolison, D. R., Ansart, F. & Stevens, P. Synthesis of  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  pore-solid nanoarchitectures via epoxide-driven sol-gel chemistry. *Advanced Materials* **18**, 615–618 (2006).

[<sup>169</sup>] Kobayashi, K., Matsushita, Y., Igawa, N., Izumi, F., Nishimura, C., Miyoshi, S., Oyama, Y. & Yamaguchi S. Water-based sol-gel synthesis and crystal structure refinement of lanthanum silicate apatite. *Solid State Ionics* **179**, 2209–2215 (2008).

[<sup>170</sup>] Jiang, S. P., Zhang, L., He, H. Q., Yap, R. K. & Xiang, Y. Synthesis and characterization of lanthanum silicate apatite by gel-casting route as electrolytes for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* **189**, 972–981 (2009).

[<sup>171</sup>] Jothinathan, E., Vanmeensel, K., Vleugels, J. & Biest, O. Synthesis of nano-crystalline apatite type electrolyte powders for solid oxide fuel cells. *Journal of the European Ceramic Society* **30**, 1699–1706 (2010).

[<sup>172</sup>] Zhang, L., He, H. Q., Wu, H., Li, C.-Z. & Jiang, S. P. Synthesis and characterization of doped  $\text{La}_9\text{ASi}_6\text{O}_{26.5}$  (A = Ca, Sr, Ba) oxyapatite electrolyte by a water-based gel-casting route. *International Journal of Hydrogen Energy* **36**, 6862–6874 (2011).

- 
- [<sup>173</sup>] 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. *Solid State Ionics* **201**, 81–86 (2011).
- [<sup>174</sup>] Nallamuthu, N., Prakash, I., Satyanarayana, N. & Venkateswarlu, M. Electrical conductivity studies of nanocrystalline lanthanum silicate synthesized by sol-gel route. *Journal of Alloys and Compounds* **509**, 1138–1145 (2011).
- [<sup>175</sup>] Yamagata, C., Elias, D. R., Paiva, M. R. S., Misso, A. M. & Castanho, S. R. H. M. Facile preparation of apatite-type lanthanum silicate by a new water-based sol-gel process. *Materials Research Bulletin* **48**, 2227–2231 (2013).
- [<sup>176</sup>] Tian, C., Liu, J., Cai, J. & Zeng, Y. Direct synthesis of  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  ultrafine powder via sol-gel self-combustion method. *Journal of Alloys and Compounds* **458**, 378–382 (2008).
- [<sup>177</sup>] Changan, T., Junliang, L., Cuijing, G., Jun, C., Tongxiang, C. & Yanwei, Z. Auto-combustion synthesis of apatite-type  $\text{La}_{9.33}\text{Ge}_6\text{O}_{26}$  ultrafine powder and its characterization. *Journal of Alloys and Compounds* **460**, 646–650 (2008).
- [<sup>178</sup>] Guo, C., Cai, T., Zhang, W., Tian, C. & Zeng, Y. Synthesis and characterization of  $\text{Al}^{3+}$ -doped  $\text{La}_{9.33}\text{Ge}_6\text{O}_{26}$  intermediate temperature electrolyte for SOFCs. *Materials Science and Engineering: B* **171**, 50–55 (2010).
- [<sup>179</sup>] Kharlamova, T., Pavlova, S., Sadykov, V., Lapina, O., Khabibulin, D., Krieger, T., Zaikovskii, V., Ishchenko, A., Salanov, A., Muzykantov, V., Mezentseva, N., Chaikina, M., Uvarov, N., Frade, J. & Argirusis, C. Low-temperature synthesis and characterization of apatite-type lanthanum silicates. *Solid State Ionics* **179**, 1018–1023 (2008).
- [<sup>180</sup>] Pechini, M. P., U.S. Patent 3330697 (1967).
- [<sup>181</sup>] Tzvetkov, G. & Minkova, N. Mechanochemical stimulation of the synthesis of lanthanum oxyapatite. *Materials Letters* **39**, 354–358 (1999).
- [<sup>182</sup>] Kharlamova, T., Pavlova, S., Sadykov, V., Chaikina, M., Krieger, T., Lapina, O., Khabibulin, D., Ishchenko, A., Zaikovskii, V., Argirusis, C. & Frade, J. Al-doped apatite-type nanocrystalline lanthanum silicates prepared by mechanochemical synthesis: Phase, structural and microstructural study. *European Journal of Inorganic Chemistry* 939–947 (2008). doi:10.1002/ejic.200700972
- [<sup>183</sup>] Fuentes, A. F., Rodríguez-Reyna, E., Martínez-González, L. G., Maczka, M., Hanuza, J. & Amador, U. Room-temperature synthesis of apatite-type lanthanum silicates by mechanically milling constituent oxides. *Solid State Ionics* **177**, 1869–1873 (2006).
- [<sup>184</sup>] Rodríguez-Reyna, E., Fuentes, A. F., Maczka, M., Hanuza, J., Boulahya, K. & Amador, U. Facile synthesis, characterization and electrical properties of apatite-type lanthanum germanates. *Solid State Sciences* **8**, 168–177 (2006).

---

[<sup>185</sup>] Rodríguez-Reyna, E., Fuentes, A. F., Maczka, M., Hanuza, J., Boulahya, K. & Amador, U. Structural, microstructural and vibrational characterization of apatite-type lanthanum silicates prepared by mechanical milling. *Journal of Solid State Chemistry* **179**, 522–531 (2006).

[<sup>186</sup>] Martínez-González, L. G., Rodríguez-Reyna, E., Moreno, K. J., Escalante-García, J. I. & Fuentes, A. F. Ionic conductivity of apatite-type rare-earth silicates prepared by mechanical milling. *Journal of Alloys and Compounds* **476**, 710–714 (2009).

[<sup>187</sup>] Kharlamova, T., Pavlova, S., Sadykov, V., Chaikina, M., Krieger, T., Ishchenko, A., Pavlyukhin, Y., Petrov, S. & Argiris, C. Mechanochemical synthesis of Fe-doped apatite-type lanthanum silicates. *European Journal of Inorganic Chemistry* 589–601 (2010). doi:10.1002/ejic.200900867

[<sup>188</sup>] Ferdov, S., Sá Ferreira, R. A. & Lin, Z. Hydrothermal synthesis, structural investigation, photoluminescence features, and emission Quantum yield of Eu and Eu-Gd silicates with apatite-type structure. *Chemistry of Materials* **18**, 5958–5964 (2006).

[<sup>189</sup>] Ferdov, S., Rauwel, P., Lin, Z., Ferreira, R. A. S. & Lopes, A. A simple and general route for the preparation of pure and high crystalline nanosized lanthanide silicates with the structure of apatite at low temperature. *Journal of Solid State Chemistry* **183**, 2726–2730 (2010).

[<sup>190</sup>] Noviyanti, A. R., Prijamboedi, B., Nyoman Marsih, I. & Ismunandara. Hydrothermal preparation of apatite-type phases  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  and  $\text{La}_9\text{M}_1\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$  (M = Ca, Sr, Ba). *ITB Journal of Science* **44 A**, 193–203 (2012).

[<sup>191</sup>] Li, H., Baikie, T., Pramana, S. S., Shin, J. F., Keenan, P. J., Slater, P. R., Brink, F., Hester, J., An, T. & White, T. J. Hydrothermal synthesis, structure investigation, and oxide ion conductivity of mixed Si/Ge-based apatite-type phases. *Inorganic Chemistry* **53**, 4803–4812 (2014).

[<sup>192</sup>] Chesnaud, A., Bogicevic, C., Karolak, F., Estournès, C. & Dezanneau, G. Preparation of transparent oxyapatite ceramics by combined use of freeze-drying and spark-plasma sintering. *Chemical Communications* 1550–1552 (2007). doi:10.1039/b615524c

[<sup>193</sup>] Marrero-López, D., Martín-Sedeño, M. C., Ruiz-Morales, J. C., Núñez, P. & Ramos-Barrado, J. R. Preparation and characterisation of  $\text{La}_{10-x}\text{Ge}_{5.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{26+\delta}$  apatites by freeze-drying precursor method. *Materials Research Bulletin* **45**, 409–415 (2010).

[<sup>194</sup>] Li, B., Liu, W. & Pan, W. Synthesis and electrical properties of apatite-type  $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ . *Journal of Power Sources* **195**, 2196–2201 (2010).

[<sup>195</sup>] Yang, T., Zhao, H., Han, J., Xu, N., Shen, Y., Du, Z. & Wang, J. Synthesis and densification of lanthanum silicate apatite electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cell via co-precipitation method. *Journal of the European Ceramic Society* **34**, 1563–1569 (2014).

- 
- [<sup>196</sup>] Briois, P., Lapostolle, F. & Billard, A. Investigations of apatite-structure coatings deposited by reactive magnetron sputtering dedicated to IT-SOFC. *Plasma Processes and Polymers* **4**, S99–S103 (2007).
- [<sup>197</sup>] Ma, C. Y., Briois, P., Böhlmark, J., Lapostolle, F. & Billard, A. La<sub>9.33</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>26</sub> electrolyte thin films for IT-SOFC application deposited by a HIPIMS/DC hybrid magnetron sputtering process. *Ionics* **14**, 471–476 (2008).
- [<sup>198</sup>] Vieira, M. M., Oliveira, J. C., Shaula, A. L., Cavaleiro, A. & Trindade, B. Lanthanum silicate thin films for SOFC electrolytes synthesized by magnetron sputtering and subsequent annealing. *Surface and Coatings Technology* **206**, 3316–3322 (2012).
- [<sup>199</sup>] Vieira, M. M., Oliveira, J. C., Shaula, A. L., Trindade, B. & Cavaleiro, A. Structure and ionic conductivity of reactively sputtered apatite-type lanthanum silicate thin films. *Surface and Coatings Technology* **247**, 14–19 (2014).
- [<sup>200</sup>] Higuchi, M., Kodaira, K. & Nakayama, S. Growth of apatite-type neodymium silicate single crystals by the floating-zone method. *Journal of Crystal Growth* **207**, 298–302 (1999).
- [<sup>201</sup>] Masubuchi, Y., Higuchi, M., Katase, H., Takeda, T., Kikkawa, S., Kodaira, K. & Nakayama, S. Oxide ion conduction in Nd<sub>9.33</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> and Sr<sub>2</sub>Nd<sub>8</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> single crystals grown by floating zone method. *Solid State Ionics* **166**, 213–217 (2004).
- [<sup>202</sup>] Higuchi, M., Masubuchi, Y., Nakayama, S., Kikkawa, S. & Kodaira, K. Single crystal growth and oxide ion conductivity of apatite-type rare-earth silicates. *Solid State Ionics* **174**, 73–80 (2004).
- [<sup>203</sup>] An, T., Baikie, T., Wei, F., Li, H., Brink, F., Wei, J., Ngoh, S. L., White, T. J. & Kloc, C. Single crystal growth of apatite-type Al-doped neodymium silicates by the floating zone method. *Journal of Crystal Growth* **333**, 70–73 (2011).
- [<sup>204</sup>] An, T., Baikie, T., Wei, F., Pramana, S. S., Schreyer, M. K., Piltz, R. O., Shin, J. F., Wei, J., Slater, P. R. & White, T. J. Crystallographic correlations with anisotropic oxide ion conduction in aluminum-doped neodymium silicate apatite electrolytes. *Chemistry of Materials* **25**, 1109–1120 (2013).
- [<sup>205</sup>] Nakayama, S. & Sakamoto, M. Preparation of apatite-type La<sub>9.33</sub>Ge<sub>6</sub>O<sub>26</sub> single-crystal from sintered ceramics by a seeding method and its oxide ionic conduction. *Solid State Ionics* **253**, 47–52 (2013).
- [<sup>206</sup>] Bernal, S., Blanco, G., Gatica, J. M., Pérez-Omil, J. A., Pintado, J. M. & Vidal, H. *Chemical reactivity of binary rare earth oxides in Binary Rare Earth Oxides*. Adachi G., Imanaka N., Kang Z.C. (Eds), Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 9-55 (2004).
- [<sup>207</sup>] Felsche, J. & Hirsiger, W. The polymorphs of the rare-earth pyrosilicates RE<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, (R.E.= La, Ce, Pr, Nd, Sm). *Journal of the Less Common Metals* **18**, 131–137 (1969).
- [<sup>208</sup>] Felsche, J. Polymorphism and crystal data of the rare-earth disilicates of type RE<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. *Journal of the Less Common Metals* **21**, 1–14 (1970).

---

[<sup>209</sup>] Warshaw, J. & Roy, R. *in* Progress in the Science and Technology of the Rare Earths. Eyring L. (ed.), Pergamon, Oxford (1964).

[<sup>210</sup>] Müller-Bunz, H. & Schleid, T. On the H- and A-Type Structure of  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  [Über den H- und A-Typ vom  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ]. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **626**, 2549–2556 (2000).

[<sup>211</sup>] Greis, O., Bossemeyer, H. G., Greil, P., Breidenstein, B. & Haase, A. Structural data of the monoclinic high-temperature G-form of  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  from X-ray powder diffraction. *Materials Science Forum* **79-82**, 803–808 (1991).

[<sup>212</sup>] Subramanian, M. A., Aravamudan, G. & Rao, G. V. S. Oxide pyrochlores — A review. *Progress in Solid State Chemistry* **15**, 55–143 (1983).

[<sup>213</sup>] Chapman, R. A., Meadowcroft, D. B. & Walkden, A. J. Some properties of zirconates and stannates with the pyrochlore structure. *Journal of Physics D: Applied Physics* **3**, 307–319 (1970).

[<sup>214</sup>] Nyman, H., Andersson, S., Hyde, B. G. & O’Keeffe, M. The pyrochlore structure and its relatives. *Journal of Solid State Chemistry* **26**, 123–131 (1978).

[<sup>215</sup>] Chakoumakos, B. C. Systematics of the pyrochlore structure type, ideal  $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{Y}$ . *Journal of Solid State Chemistry* **53**, 120–129 (1984).

[<sup>216</sup>] Nakamura, A., Masaki, N., Otake, H., Hinatsu, Y., Wang, J. & Takeda, M. Defect-fluorite oxides  $\text{M}_{1-y}\text{Ln}_y\text{O}_{2-y/2}$  (Ln = lanthanide; M = Hf, Zr, Ce, U, Th): Structure, property, and applications. *Pure and Applied Chemistry* **79**, 1691–1729 (2007).

[<sup>217</sup>] Nørlund Christensen, A., Fost Jensen, A., Kruse Thomsen, B., Grønbæk Hazell, R., Hanfland, M. & Dooryhee, E. Structure investigations of the high-temperature phases of  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  and  $\text{Sm}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . *Acta Chemica Scandinavica* **51**, 1178–1185 (1997).

[<sup>218</sup>] Amezawa, K., Yamada, J.-I., Kitamura, N., Tomii, Y., Handa, T. & Yamamoto, N. High temperature protonic conduction in Sr-doped  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . *Solid State Ionics* **176**, 341–347 (2005).

[<sup>219</sup>] Bolech, M., Cordfunke, E. H. P., Genderen, A. C. G., Laan, R. R., Janssen, F. J. J. G. & Miltenburg, J. C. The heat capacity and derived thermodynamic functions of  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  and  $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  from 4 to 1000 K. *Thermochimica Acta* **284**, 253–261 (1996).

[<sup>220</sup>] Bolech, M., Janssen, F. J. J. G., Booij, A. S. & Cordfunke, E. H. P. The standard molar enthalpies of formation of  $\beta\text{-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  and  $\beta\text{-Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . *Journal of Chemical Thermodynamics* **28**, 1319–1324 (1996).

[<sup>221</sup>] Fernández-Carrión, A. J., Allix, M., Florian, P., Suchomel, M. R. & Becerro, A. I. Revealing structural detail in the high temperature  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  phase diagram by synchrotron powder diffraction and nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry C* **116**, 21523–21535 (2012).



- 
- [<sup>222</sup>] Fernández-Carrión, A. J., Allix, M., Ocaña, M., García-Sevillano, J., Cusso, F., Fitch, A. N., Suard, E. & Becerro, A. I. Crystal structures and photoluminescence across the  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - $\text{Ho}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  System. *Inorganic Chemistry* **52**, 13469–13479 (2013).
- [<sup>223</sup>] Wei, Q., Liu, G., Zhou, Z., Wan, J., Yang, H. & Liu, Q. Preparation and spectroscopic properties of Ce-doped  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  as novel scintillator materials. *Materials Letters* **126**, 178–180 (2014).
- [<sup>224</sup>] Tzvetkov, G. & Minkova, N. Application of mechanochemical treatment to the synthesis of A-and G-forms of  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . *Solid State Ionics* **116**, 241–248 (1999).
- [<sup>225</sup>] Piriou, B., Richard-Plouet, M., Parmentier, J., Ferey, F. & Vilminot, S. Evidence of  $\text{Eu}^{3+}$ - $\text{O}^{2-}$  associates by luminescence study of some silicates and aluminosilicates. *Journal of Alloys and Compounds* **262-263**, 450–453 (1997).
- [<sup>226</sup>] Zhang, Z., Wang, Y., Zhang, F. & Cao, H. Electronic structures and  $\text{Eu}^{3+}$  photoluminescence behaviors in  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  and  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . *Journal of Alloys and Compounds* **509**, 5023–5027 (2011).
- [<sup>227</sup>] Misra, S. K. & Andronenko, S. I. A variable-temperature X-band EPR study of the  $\text{Gd}^{3+}$  ion in a  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  crystal characterized by monoclinic site symmetry. *Applied Magnetic Resonance* **32**, 377–384 (2007).
- [<sup>228</sup>] Shmulovich, J., Berkstresser, G. W., Brandle, C. D. & Valentino, A. Single-crystal rare-earth-doped yttrium orthosilicate phosphors. *Journal of the Electrochemical Society* **135**, 3141–3151 (1988).
- [<sup>229</sup>] Suzuki, H., Tombrello, T. A., Melcher, C. L. & Schweitzer, J. S. UV and gamma-ray excited luminescence of cerium-doped rare-earth oxyorthosilicates. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **320**, 263–272 (1992).
- [<sup>230</sup>] Takagi, K. & Fukazawa, T. Cerium-activated  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$  single crystal scintillator. *Applied Physics Letters* **42**, 43–45 (1983).
- [<sup>231</sup>] Utsu, T. & Akiyama, S. Growth and applications of  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$ : Ce scintillators. *Journal of Crystal Growth* **109**, 376–384 (1991).
- [<sup>232</sup>] Melcher, C. L. & Schweitzer, J. S. A promising new scintillator: cerium-doped lutetium oxyorthosilicate. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, A* **314**, 212–214 (1992).
- [<sup>233</sup>] Melcher, C. L. & Schweitzer, J. S. Cerium-doped lutetium oxyorthosilicate: A fast, efficient new scintillator. *IEEE Transactions on Nuclear Science* **39**, 502–505 (1992).
- [<sup>234</sup>] Michail, C., Toutountzis, A., David, S., Kalyvas, N., Valais, I., Kandarakis, I. & Panayiotakis, G. S. Imaging performance and light emission efficiency of  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$ :Ce (LSO:Ce) powder scintillator under X-ray mammographic conditions. *Applied Physics B: Lasers and Optics* **95**, 131–139 (2009).

- 
- [<sup>235</sup>] Melcher, C. L., Manente, R. A., Peterson, C. A. & Schweitzer, J. S. Czochralski growth of rare earth oxyorthosilicate single crystals. *Journal of Crystal Growth* **128**, 1001–1005 (1993).
- [<sup>236</sup>] Brandle, C. D., Valentino, A. J. & Berkstresser, G. W. Czochralski growth of rare-earth orthosilicates (Ln<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>). *Journal of Crystal Growth* **79**, 308–315 (1986).
- [<sup>237</sup>] Tzvetkov, G. & Minkova, N. Mechanochemically induced formation of La<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>. *Journal of Materials Science* **35**, 2435–2441 (2000).
- [<sup>238</sup>] Felsche, J. Rare earth silicates of the type RE<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)O. *Die Naturwissenschaften* **58**, 565–566 (1971).
- [<sup>239</sup>] León-Reina, L., Porras-Vázquez, J. M., Losilla, E. R., Moreno-Real, L. & Aranda, M. A. G. Structure and oxide anion conductivity in Ln<sub>2</sub>(TO<sub>4</sub>)O (Ln=La, Nd ; T=Ge, Si). *Journal of Solid State Chemistry* **181**, 2501–2506 (2008).
- [<sup>240</sup>] Fukuda, K., Iwata, T. & Champion, E. Crystal structure of lanthanum oxyorthosilicate, La<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>. *Powder Diffraction* **21**, 300–303 (2006).
- [<sup>241</sup>] Scaringella-Guerritat Y., Synthèse et caractérisation de la phase pyrochlore La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> pour un usage en tant qu'électrolyte dans les PCFC, *Rapport de stage de l'Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle*, Limoges (2011).
- [<sup>242</sup>] Tzvetkov, G. & Minkova, N. Application of mechanochemical treatment to the synthesis of A- and G-forms of La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. *Solid State Ionics* **116**, 241–248 (1999).
- [<sup>243</sup>] Bonhomme, C., Beaudet-Savignat, S., Chartier, T., Pirovano, C. & Vannier, R.-N. Elaboration, by tape casting, and thermal characterization of a solid oxide fuel half-cell for low temperature applications. *Materials Research Bulletin* **45**, 491–498 (2010).
- [<sup>244</sup>] **Logiciel ImageJ** - Site de téléchargement : <http://imagej.nih.gov/ij/download.html>
- [<sup>245</sup>] **Logiciel Zlive** : Georges S., Le Mans (2003)  
Site de téléchargement :  
[http://assos.univ-lemans.fr/LABO/ldof/Fichiers\\_du\\_site/telechargement/Zlive/samuel.html](http://assos.univ-lemans.fr/LABO/ldof/Fichiers_du_site/telechargement/Zlive/samuel.html)
- [<sup>246</sup>] Marques, F. M. B., Kharton, V. V., Naumovich, E. N., Shaula, A. L., Kovalevsky, A. V. & Yaremchenko, A.A. Oxygen ion conductors for fuel cells and membranes: selected developments. *Solid State Ionics* **177**, 1697–1703 (2006).
- [<sup>247</sup>] Vivet, A., Geffroy P.M., Coudert V., Fouletier J., Richet N., Chartier T. Influence of glass and gold sealants materials on oxygen permeation performances in La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>O<sub>3-δ</sub> perovskite membranes. *Journal of Membrane Science* **366**, 132–138 (2011).
- [<sup>248</sup>] Wagner, C. Equations for transport in solid oxides and sulfides of transition metals. *Progress in Solid State Chemistry* **10**, 3–16 (1975).

- 
- [<sup>249</sup>] Allnatt, A. R. & Lidiard, A. B. *in* Atomic Transport in Solids. (Cambridge University Press, 1993) p209.
- [<sup>250</sup>] Eurenus, K. E. J., Bentzer, H. K., Bonanos, N., Ahlberg, E. & Knee, C. S. Intermediate temperature ionic conductivity of  $\text{Sm}_{1.92}\text{Ca}_{0.08}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  pyrochlore. *Journal of Solid State Electrochemistry* **15**, 2571–2579 (2011).
- [<sup>251</sup>] Virkar A. V. Transport through mixed proton, oxygen ion and electron/hole conductors: Analysis of fuel cells and electrolyzer cells using Onsager equations, *International Journal of Hydrogen Energy* **37**, 12609-12628 (2012).
- [<sup>252</sup>] Li, K. *in* Ceramic Membranes for Separation and Reaction. (John Wiley & Sons, Ltd, 2007).
- [<sup>253</sup>] Kreuer, K. D. Proton-Conducting Oxides. *Annual Review of Materials Research* **33**, 333–359 (2003).
- [<sup>254</sup>] Kreuer, K. D. On the development of proton conducting materials for technological applications. *Solid State Ionics* **97**, 1–15 (1997).
- [<sup>255</sup>] Colomban, P., Zaafrani, O. & Slodczyk, A. Proton content and nature in perovskite ceramic membranes for medium temperature fuel cells and Electrolysers. *Membranes* **2**, 493–509 (2012).
- [<sup>256</sup>] Norby, T. Solid-state protonic conductors: Principles, properties, progress and prospects. *Solid State Ionics* **125**, 1–11 (1999).
- [<sup>257</sup>] Magrasó, A. *et al.* Development of Proton Conducting SOFCs Based on  $\text{LaNbO}_4$  Electrolyte – Status in Norway. *Fuel Cells* **11**, 17–25 (2011).
- [<sup>258</sup>] Kreuer, K.-D., Paddison, S. J., Spohr, E. & Schuster, M. Transport in proton conductors for fuel-cell applications: Simulations, elementary reactions, and phenomenology. *Chemical Reviews* **104**, 4637–4678 (2004).
- [<sup>259</sup>] Coors, W. G. Protonic ceramic steam-permeable membranes. *Solid State Ionics* **178**, 481–485 (2007).
- [<sup>260</sup>] Colomban, P. & Novak, A. *in* Proton conductors: Solids, membranes and gels - materials and devices 61–78 (Philippe Colomban, 1992).
- [<sup>261</sup>] Slodczyk, A., Colomban, P., Zaafrani, O., Lacroix, O., Loricourt, J., Grasset, F. & Sala, B. What is the true nature of conducting proton in perovskite ceramic membrane: Hydroxyl ion or interstitial proton? *in* Materials Research Society Symposium Proceedings **1309**, 39–44 (2011).
- [<sup>262</sup>] Zaafrani, O. Protonation, Distorsions Structurales et Espèces Protoniques Dans des Perovskites Lacunaires. *Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie*, Paris (2010).

- 
- [<sup>263</sup>] Slodczyk, A., Dabrowski, B., Malikova, N. & Colomban, P. Origins of rapid aging of Ba-based proton conducting perovskites. *in* Materials Research Society Symposium Proceedings **1311**, 13–18 (2011).
- [<sup>264</sup>] Slodczyk, A., Tran, C. & Colomban, P. Face to face with enemy - Analysis of aqua carbonate hydroxide second surface phases in proton conducting perovskite ceramic electrolytic membrane. *in* Materials Research Society Symposium Proceedings **1384**, 94–99 (2012).
- [<sup>265</sup>] Colomban, P. Proton and protonic species: The hidden face of solid state chemistry. How to measure H-content in materials? *Fuel Cells* **13**, 6–18 (2013).
- [<sup>266</sup>] Slodczyk, A., Colomban P., Lamago, D., Limage, M.-H., Romain, F., Willemin, S. & Sala, B. Phase transitions in the H<sup>+</sup>-conducting perovskite ceramics by the quasi-elastic neutron and high-pressure Raman scattering. *Ionics* **14**, 215–222 (2008).
- [<sup>267</sup>] Slodczyk, A., Colomban, P., Willemin, S., Lacroix, O. & Sala, B. Indirect Raman identification of the proton insertion in the high-temperature [Ba/Sr][Zr/Ti]O<sub>3</sub>-modified perovskite protonic conductors. *Journal of Raman Spectroscopy* **40**, 513–521 (2009).
- [<sup>268</sup>] Colomban, P., Slodczyk, A., Lamago, D., Andre, G., Zaafrani, O., Lacroix, O., Willemin, S. & Sala, B. Proton dynamics and structural modifications in the protonic conductor perovskites. *Journal of the Physical Society of Japan* **79**, 1–6 (2010).
- [<sup>269</sup>] Biscar, J. P. & Kollias, N. Resolved pseudo-raman spectrum of ovuline albumin. *Chemical Physics Letters* **27**, 100–102 (1974).
- [<sup>270</sup>] Colomban, P. Hydrogen bonding in hydrogen-substituted lithium aluminosilicates. *Journal of Molecular Structure* **270**, 407–416 (1992).
- [<sup>271</sup>] Ostrovskii, D. I., Yaremko, A. M. & Vorona, I. P. Nature of background scattering in Raman spectra of materials containing high-wavenumber vibrations. *Journal of Raman Spectroscopy* **28**, 771–778 (1997).
- [<sup>272</sup>] Casiraghi, C., Piazza, F., Ferrari, A. C., Grambole, D. & Robertson, J. Bonding in hydrogenated diamond-like carbon by Raman spectroscopy. *Diamond and Related Materials* **14**, 1098–1102 (2005).
- [<sup>273</sup>] Casiraghi, C., Ferrari, A. C. & Robertson, J. Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **72**, 085401 (2005).
- [<sup>274</sup>] Buijnsters, J. G., Gago, R., Jimnez, I., Camero, M., Agulló-Rueda, F. & Gómez-Aleixandre, C. Hydrogen quantification in hydrogenated amorphous carbon films by infrared, Raman, and X-ray absorption near edge spectroscopies. *Journal of Applied Physics* **105**, 093510 (2009).

---

[<sup>275</sup>] Pardanaud, C., Martin, C., Roubin, P., Giacometti, G., Hopf, C., Schwarz-Selinger, T. & Jacob, W. Raman spectroscopy investigation of the H content of heated hard amorphous carbon layers. *Diamond and Related Materials* **34**, 100–104 (2013).

[<sup>276</sup>] Zhang, Z., Zhou, H., Guo, D., Wu, D. & Tong, Y. Photoluminescence enhancement induced by nanoparticles from La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub> doped diamond-like carbon films. *Journal of Alloys and Compounds* **476**, 318–323 (2009).

[<sup>277</sup>] Hadzi, D. *Pure and Applied Chemistry* **11**, 435 (1965).

[<sup>278</sup>] Slodczyk, A., Zaafrani, O., Sharp, M. D., Kilner, J. A., Dabrowski, B., Lacroix, O. & Colomban, P. Testing the chemical/structural stability of proton conducting perovskite ceramic membranes by *in situ/ex situ* autoclave Raman microscopy. *Membranes* **3**, 311–330 (2013).

[<sup>279</sup>] Slodczyk, A., Colomban, P., Lamago, D., André, G., Zaafrani, O., Lacroix, O., Sirat, A., Grasset, F. & Sala, B. Optimum temperature range for the proton dynamics in H-doped BaZrO<sub>3</sub>:Yb dense ceramics - a neutron scattering study. *Journal of Materials Research* **27**, 1939–1949 (2012).

[<sup>280</sup>] Rietveld, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography* **2**, 65–71 (1969).

[<sup>281</sup>] **Logiciel JANA2006** – Site de téléchargement : <http://jana.fzu.cz/>

[<sup>282</sup>] Smirnov, M., Sukhomlinov, S., Mirgorodsky, A., Masson, O., Béchade, E., Colas, M., Merle-Méjean, T., Julien, I. & Thomas, P. Raman and infrared spectra of doped La<sub>8+x</sub>Sr<sub>2-y</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2+δ</sub> compounds compared to the ab initio-obtained spectroscopic characteristics of fully stoichiometric La<sub>8</sub>Sr<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>. *Journal of Raman Spectroscopy* **41**, 1700–1707 (2010).

[<sup>283</sup>] **Focus, Software Utility for the Creation of Optical Function**, Domingos DE SOUSA MENESES, CEMHTI, UPR-CNRS 3079, Orléans  
Site de téléchargement : <http://crmht.cnrs-orleans.fr/pot/software/focus.html>

[<sup>284</sup>] Yoshioka, H. Enhancement of ionic conductivity of apatite-type lanthanum silicates doped with cations. *Journal of the American Ceramic Society* **90**, 3099–3105 (2007).

[<sup>285</sup>] Iwata, T., Béchade, E., Fukuda, K., Masson, O., Julien, I., Champion, E. & Thomas, P. Lanthanum- and oxygen-deficient crystal structures of oxide-ion conducting apatite-type silicates. *Journal of the American Ceramic Society* **91**, 3714–3720 (2008).

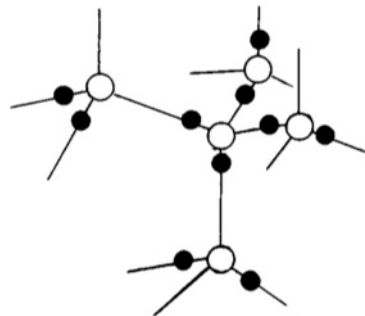


## ANNEXE 1

### Explication du mécanisme de Grotthuss

Le mécanisme de Grotthuss a été mis en évidence initialement dans l'eau, et étendu à la glace (vue comme de l'eau figée). Dans la glace ordinaire, dont la structure est représentée à la Figure 1, chaque ion oxygène se trouve dans un environnement tétraédrique régulier d'oxygènes et la distance entre deux ions oxygène adjacents est égale à 0,276 nm [1]. Les protons se trouvent au niveau des liaisons entre deux ions oxygène adjacents (notées O-O), formant ainsi les liaisons hydrogène (notées O...H-O), et leur distribution doit obéir à deux règles, appelées lois de Bernal-Fowler [1]:

- 1) il doit y avoir exactement un proton par liaison O-O
- 2) il doit y avoir exactement deux protons au voisinage proche de chaque ion oxygène

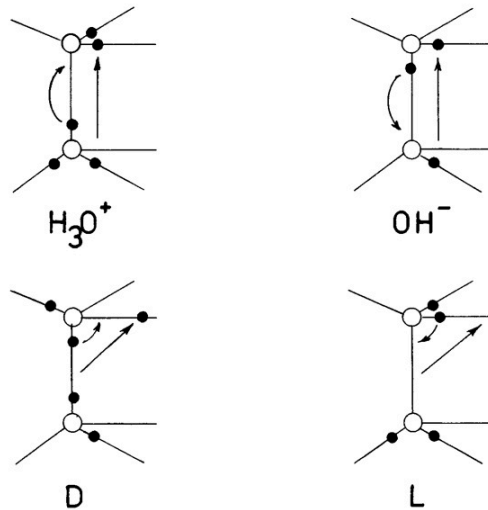


**Figure 1 : Représentation d'un fragment du réseau de la glace. Les sphères blanches et noires représentent respectivement les atomes d'oxygène et les protons [1]**

Le respect strict de ces lois est synonyme d'impossibilité pour les protons de bouger dans le réseau. Cependant, leur mobilité est rendue possible grâce à la présence de défauts dans le réseau, représentés à la Figure 2.

---

[1] Ryzhkin, I. A. *in* Proton conductors: Solids, membranes and gels - materials and devices 158–164 (Philippe Colombari, 1992).



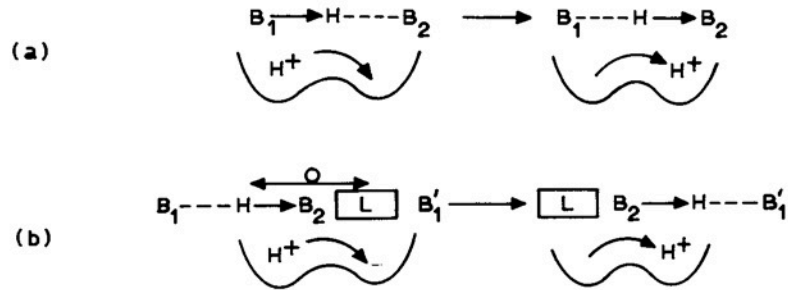
**Figure 2 : Schéma des défauts qui peuvent exister dans la structure de la glace et de leurs mouvements. Les petites flèches courbes représentent le déplacement des protons et les grandes flèches droites le déplacement des défauts [1].**

Comme le montre cette figure, les défauts  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$  impliquent la violation de la deuxième loi de Bernal-Fowler, qui stipule qu'il doit y avoir exactement deux protons au voisinage de chaque ion oxygène. En effet, dans le cas de  $\text{H}_3\text{O}^+$ , il existe trois protons au voisinage d'un même ion oxygène, contrairement au cas de  $\text{OH}^-$  où un seul proton est présent. Ainsi, dans le cas d'un défaut  $\text{H}_3\text{O}^+$ , le proton excédentaire va pouvoir migrer le long de la liaison O-O vers l'ion oxygène voisin, et inversement dans le cas d'un défaut  $\text{OH}^-$ , le proton de l'ion oxygène adjacent va pouvoir migrer le long de la liaison O-O vers l'ion oxygène qui ne possède qu'un seul proton dans son voisinage.

Il existe également des défauts notés D et L sur la Figure 2, qui correspondent à la violation de la première loi de Bernal-Fowler, selon laquelle il doit y avoir exactement un proton par liaison O-O. Dans le cas d'un défaut de type D, il existe deux protons sur une même liaison, que nous notons pour des raisons de clarté O1-O2 (liaison entre un oxygène 1 et un oxygène 2), ce qui induit le déplacement d'un proton excédentaire sur une autre liaison O2-O1'. Au contraire, un défaut de type L est dû au fait qu'il manque un proton sur une liaison O2-O1', ce qui induit la migration sur cette liaison d'un proton initialement sur une autre liaison O1-O2.



Après avoir passé en revue les différents types de défauts responsables de la mobilité des protons dans la glace, intéressons-nous à présent au mécanisme proposé pour expliquer la conductivité de l'eau et de la glace : le mécanisme de Grotthuss (Figure 3).



**Figure 3 : Illustration du « mécanisme de déplacement du proton par translocation » ou « mécanisme de Grotthuss ». Les notations B1, B2 et B1' correspondent respectivement à des ions oxygène O1, O2 et O1' formant deux liaisons O1-O2 et O2-O1'. Les notations H et L correspondent respectivement au proton et au défaut de type L. En (a) le proton se déplace le long de la liaison hydrogène O1-H...O2, de O1 vers O2, ce qui conduit à la liaison hydrogène O1...H-O2; en (b) le proton est transporté, à cause d'un défaut de type L, depuis la liaison hydrogène O1...H-O2 vers la suivante, O2-H...O1' [ii]**

Comme le montre la Figure 3, le mécanisme de Grotthuss se décompose en deux étapes. En (a), le proton se trouve au niveau d'une liaison O1-O2, formant initialement une liaison hydrogène O1-H...O2, qui devient, après migration du proton de O1 vers O2 le long de cette même liaison, O1...H-O2. En (b), le proton va migrer, du fait de la présence d'un défaut de type L, depuis la liaison O1...H-O2 vers une nouvelle liaison O2-H...O1'.

Le mécanisme de Grotthuss dans la glace est donc la succession d'un mouvement de « déplacement » du proton sur une même liaison hydrogène et d'un mouvement de « transport » du proton d'une liaison hydrogène à une autre.

[ii] Potier, A. *in* Proton conductors: Solids, membranes and gels - materials and devices 1-17 (Philippe Colombari, 1992).

## ANNEXE 2

### Mesure de la $pO_2$ à l'aide d'une jauge électrochimique à l'oxygène

Le gaz est injecté dans chaque chambre : de l'argon ( $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) dans la chambre pauvre en oxygène et de l'air reconstitué ( $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) dans la chambre riche en oxygène. La concentration d'oxygène présent dans le gaz est mesurée à l'aide d'une jauge électrochimique à oxygène (Figure 1).

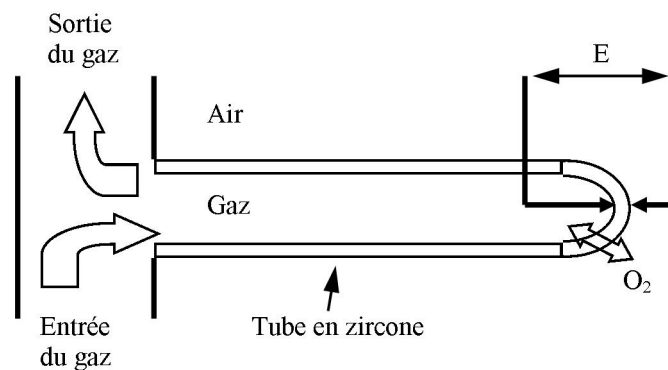


Figure 1 : Schéma d'une jauge à oxygène

La jauge se compose d'un tube dense de zircone recouvert de part et d'autre d'une couche de platine poreuse. La zircone joue le rôle d'électrolyte solide (conducteur des anions  $O^{2-}$ ), permettant la séparation de l'oxygène des autres gaz. Ainsi, il est possible de mesurer la pression partielle d'oxygène de l'atmosphère voulue ( $P_{O_2}$ ) en partant d'une pression partielle de référence ( $P_{ref}$ ), ici l'air.

La différence de potentiel, E, mesurée entre les deux couches de platine obéit à la relation de Nernst. La pression partielle d'oxygène peut donc être déduite à partir de cette relation.

$$P_{O_2} = P_{ref} e^{\frac{4FE}{RT}}$$

**Relation 1**

où E est la différence de tension entre les deux conducteurs (mV).

Grâce à l'utilisation de deux jauges à oxygène et à un système de vannes, il est possible de mesurer la pression partielle d'oxygène en entrée et en sortie de chaque chambre du réacteur (excepté la chambre de garde). Ainsi, l'enrichissement en oxygène de l'argon et l'appauvrissement en oxygène de l'air à la sortie de chaque chambre peuvent être mesurés.

## ANNEXE 3

### Mesure de l'activité de l'hydrogène et de la vapeur à l'aide d'un hygromètre à miroir

Au cours de cette thèse, nous avons utilisé un hygromètre miroir couplé à une pompe à oxygène en vue de mesurer précisément l'activité de l'hydrogène et de la vapeur d'eau dans le gaz en entrée et en sortie de chaque chambre du dispositif de semi-perméation à l'hydrogène. La Figure 1 donne un descriptif schématique du dispositif de mesures.

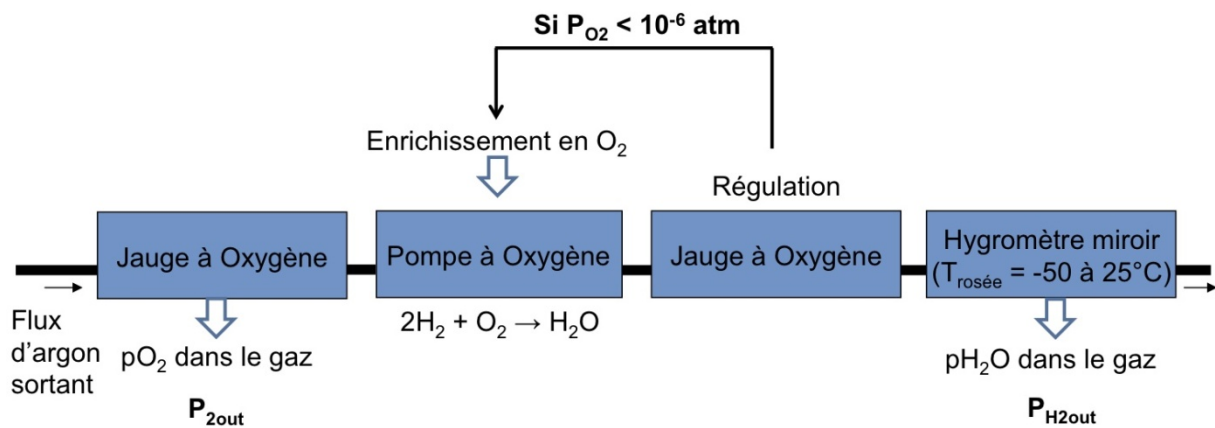


Figure 1 : Dispositifs de mesures de l'activité de l'hydrogène et de vapeur d'eau

L'hydrogène présent dans le gaz est préalablement oxydé (ou brûlé) à l'aide de la pompe à oxygène pour produire de la vapeur d'eau (la jauge à oxygène de régulation permet de vérifier que la totalité du dihydrogène a été oxydé :  $p_{O_2} \geq 10^{-6}$  atm). L'activité de la vapeur d'eau dans le gaz est ensuite mesurée par l'hygromètre à miroir à partir de la température de rosé ( $T_{rosée}$ ).

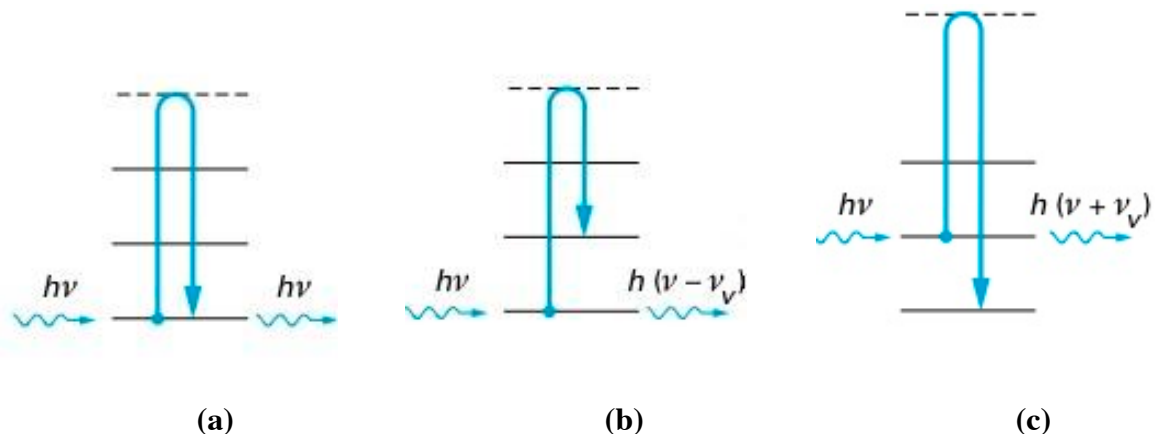
L'intérêt de l'utilisation d'un hygromètre miroir est qu'il permet de faire une mesure très précise de l'activité de la vapeur d'eau dans un gaz, et sur une large gamme de  $p_{H_2O}$  (quelques % à  $10^{-5}$  atm.).

## ANNEXE 4:

### Principe de la spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique de caractérisation non destructive permettant de caractériser la composition moléculaire et la structure d'un matériau. Cette technique est basée sur le phénomène optique de « diffusion Raman » ou « effet Raman », qui consiste en la diffusion inélastique d'un photon, c'est à dire la diffusion de la lumière par un échantillon avec un changement de longueur d'onde.

La méthode consiste à focaliser sur l'échantillon à analyser, par l'intermédiaire d'une lentille, un faisceau de lumière, cohérente et monochromatique, de fréquence  $\nu$ , généralement délivrée par un laser. Sous l'effet de l'énergie  $h\nu$  des photons incidents, les électrons du composé irradié vont alors transiter par un état d'énergie virtuelle instable. Le retour des électrons vers un état réel plus stable peut se faire via trois mécanismes différents, présentés à la Figure 1.



**Figure 1 : Schémas des différentes interactions photon-matière pouvant se produire par diffusion Raman, où  $\nu$  est la fréquence du photon incident,  $\nu_\nu$  la fréquence de vibration de la molécule et  $h$  la constante de Planck (a) Diffusion Rayleigh (b) Diffusion Raman Stokes (c) Diffusion Raman anti-Stokes [iii]**

S'il n'y a pas d'échange d'énergie entre la matière irradiée et le photon incident (Figure 1 (a)), la diffusion est alors dite élastique et la longueur d'onde du photon diffusé n'est pas décalée. On parle alors de diffusion de Rayleigh, et non de diffusion Raman.

S'il y a échange d'énergie entre le photon incident, d'énergie  $h\nu$ , et la matière irradiée (diffusion inélastique), il y a alors création ou annihilation d'un phonon optique et la lumière diffusée n'a pas la même longueur d'onde que la lumière incidente. Le décalage en longueur

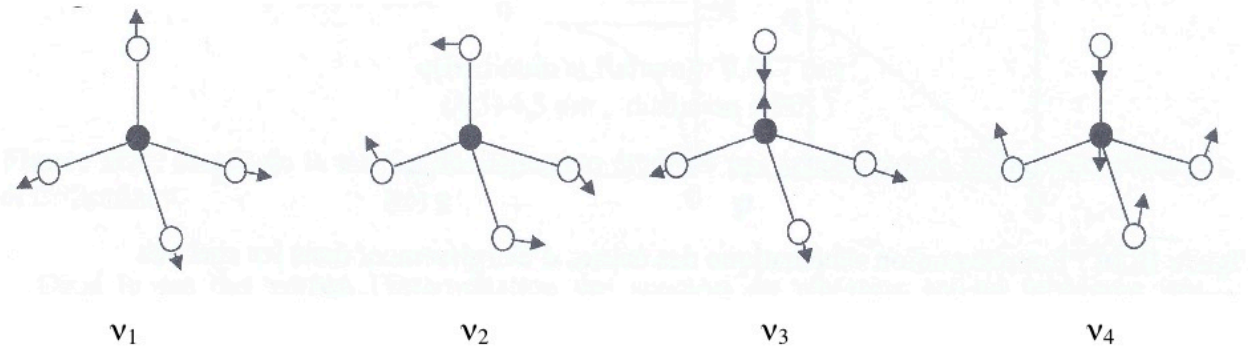
[iii] CND : méthodes surfaciques. *base documentaire* : 42586210, (Editions T.I., 2014).

d'onde est caractéristique de la matière irradiée et ne dépend pas de la longueur d'onde d'excitation. Deux cas sont possibles :

- soit il y a création d'un phonon et la lumière est décalée vers le rouge, avec une longueur d'onde plus grande et une énergie plus petite  $h(\nu-\nu_v)$  : c'est de décalage de Stokes (Figure 1 (b))
- Soit il y a absorption d'un phonon et la lumière est décalée vers le bleu, avec une longueur d'onde plus courte et une énergie plus grande  $h(\nu+\nu_v)$  ; c'est le décalage anti-Stokes (Figure 1 (c))

La lumière diffusée est recueillie à l'aide d'une autre lentille et envoyée dans un monochromateur. Enfin son intensité est mesurée à l'aide d'un détecteur (monocanal type photomultiplicateur ou multicanal type CCD).

En résumé, la technique de spectroscopie Raman permet d'exciter et de détecter les transitions vibrationnelles d'une molécule. D'après les lois de la mécanique quantique, l'état vibratoire d'une molécule peut être décomposé en un ensemble de modes normaux de vibration. Dans le cas d'une molécule isolée non linéaire comportant  $N$  atomes, il existe  $2N-6$  modes normaux de vibration, les trois mouvements de translation et les trois mouvements de rotation étant retranchés. Ces modes normaux de vibration correspondent aux mouvements d'élongation et de déformation angulaire de la molécule, qui se produisent à une valeur énergétique caractéristique dépendant de la nature de la liaison et des atomes liés. La théorie des groupes permet de déterminer le nombre de modes normaux de vibration de la molécule. Par exemple, dans le cas de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  appartenant au groupe ponctuel  $T_d$ , il existe quatre modes de vibration possibles, représentés à la Figure 2 : un mode d'élongation symétrique de fréquence  $\nu_1$ , un mode de déformation angulaire symétrique de fréquence  $\nu_2$ , un mode d'élongation antisymétrique de fréquence  $\nu_3$ , et un mode de déformation angulaire antisymétrique de fréquence  $\nu_4$ .



**Figure 2 : Modes de vibrations de l'unité  $\text{SiO}_4$  [iv]**

---

[iv] Béchade, E. Nouveaux Matériaux de Structure Apatite : Synthèse, Structure et Mécanismes de Conduction Ionique. *Thèse de l'Université de Limoges*, Limoges (2008).