

UNIVERSITÉ DE LIMOGES

École Doctorale 609 - Science et Ingénierie des Matériaux, Mécanique, Énergétique–SIMME
Institut de Recherche sur les Céramiques–IRCER
Axe 1. Procédés Céramiques

THÈSE

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES
Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

Présentée et soutenue par
Lizeth ARBELAEZ MORALES

**Étude et mise en œuvre du couple de diffusion $\text{La}_2\text{SiO}_5 / \text{SiO}_2$
pour l'élaboration de couches texturées et optimisées
d'oxyapatite silicatée pour le domaine de l'énergie**

Thèse dirigée par : Pierre-Marie GEFROY
Co-direction : Émilie BECHADE et Anne AIMABLE

Soutenue le 07 décembre 2021 devant la commission d'examen

JURY :

Président du jury

M. Olivier Masson

Professeur à l'Université de Limoges, IRCER, Limoges

Rapporteurs :

M Guilhem DEZANNEAU

Directeur de Recherche, SPMS, Paris

M Wilfried BLANC

Directeur de Recherche, CNRS INPHYNI, Nice

Examineurs :

Mme. Annie LE GAL LA SALLE

Chargée de Recherche, IMN, Nantes

Mme. Émilie BECHADE

Maître de conférences, IRCER, Limoges

M. Pierre-Marie GEFROY

Directeur de Recherche, CNRS-HDR, IRCER, Limoges

Invités :

Mme. Anne AIMABLE

Maître de conférences, IRCER, Limoges



Table des matières

II.2.1.4 Fluorescence de rayons X.....	52
II.2.1.5 Microscopie électronique à balayage	52
II.2.1.6 Analyse thermique.....	52
II.2.1.7 Analyse par diffraction des rayons X	52
II.2.2 Caractérisation des réactifs	53
<i>II.3 Paramètres ajustables du protocole de synthèse</i>	<i>60</i>
II.3.1 Effet de la cristallinité des poudres de silice sur la synthèse par voie solide de La_2SiO_5	64
II.3.2 Influence de la taille des particules de la silice sur la formation de La_2SiO_5	67
<i>II.4 Analyse des phases formées en température</i>	<i>70</i>
II.4.1 Étude thermique et DRX <i>in-situ</i> à haute température.....	70
II.4.1 Bilan sur les mécanismes de formation de silicates de lanthane lors de la réaction à l'état solide entre La_2O_3 et SiO_2	76
<i>II.5 Bilan sur le protocole de synthèse et caractéristiques des poudres</i>	<i>79</i>
CHAPITRE III : Procédés de fabrication des architectures multicouches et bicouches La_2SiO_5 / SiO_2	83
<i>III.1 Fabrication des multicouches La_2SiO_5 / SiO_2 par coulage en bande</i>	<i>85</i>
III.1.1 Principe et étapes du procédé de coulage en bande	86
III.1.2 Préparation des suspensions et bandes en cru de La_2SiO_5 et SiO_2	88
III.1.3 Mise en forme des architectures multicouches	91
III.1.4 Caractérisation des bandes La_2SiO_5 et SiO_2 obtenues	92
<i>III.2 Fabrication de bicouches La_2SiO_5 (support) / SiO_2 (suspension) par pressage uniaxial</i>	<i>98</i>
III.2.1 Mise en forme des supports par pressage uniaxial	99
III.2.2 Caractérisation des supports La_2SiO_5	99
III.3.3 Dépôt d'une suspension de SiO_2 sur les substrats en La_2SiO_5	102
<i>III.3 Fabrication de bicouches SiO_2(support) / La_2SiO_5(suspension) par électrophorèse. 103</i>	<i>103</i>
III.3.1 Principe et paramètres du procédé d'électrophorèse	103
III.3.2 Préparation des suspensions de silice pour la réalisation des dépôts par électrophorèse	106
III.3.2.1 Optimisation du broyage et du taux de charge de la silice dans la suspension	106
III.3.2.2 Étude de la stabilité de la suspension.....	107
III.3.2.3 Paramètres retenus pour l'élaboration de dépôts de silice par le procédé d'électrophorèse	109
III.3.3 Caractérisation des dépôts de silice	109
III.3.4 Dépôt d'une suspension de La_2SiO_5 sur les substrats en silice.....	113
<i>III.4 Bilan.....</i>	<i>114</i>



CHAPITRE IV : Étude de la réactivité dans les architectures multicouches et bicouches La_2SiO_5 / SiO_2	117
<i>IV.1 État de l'art sur les mécanismes de diffusion entre couches de réactifs du diagramme de phases La_2O_3-SiO_2</i>	118
<i>IV.2 Techniques expérimentales pour la caractérisation des multicouches et bicouches</i>	122
IV.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)	122
IV.2.2 Spectroscopie Raman	122
IV.2.3 Microscopie électronique à balayage et EDS	124
IV.2.4 Microscopie optique en lumière polarisée	124
<i>IV.3 Caractérisations des architectures multicouches obtenues par coulage en bande</i>	127
IV.3.1 Essais de frittage réactif à 1500°C / 10h	127
IV.3.2 Essais de frittage réactif à 1600°C / 10h	130
IV.3.3 Bilan sur la réactivité dans les multicouches La_2SiO_5 / SiO_2	136
<i>IV.4 Caractérisation des bicouches La_2SiO_5 et SiO_2</i>	136
IV.4.1 Réactivité d'un substrat de La_2SiO_5 avec une suspension de SiO_2	137
IV.4.1.1 Essais de frittage réactif à 1500°C avec différents temps de paliers ..	137
IV.4.1.2 Essais de frittage réactif à 1600°C avec différents taux de porosité du support.....	141
IV.4.1.3 Bilan sur la réactivité d'un substrat de La_2SiO_5 avec une suspension de SiO_2	144
IV.4.2 Réactivité d'un substrat de SiO_2 avec une suspension de La_2SiO_5	145
IV.4.2.1 Essais de frittage réactif à 1600°C avec différents taux de porosité ...	145
IV.4.2.2 Bilan sur la réactivité d'un substrat de SiO_2 avec une suspension de La_2SiO_5	150
<i>IV.5 Mécanismes réactionnels dans un couple de diffusion La_2SiO_5 / SiO_2</i>	150
IV.5.1 Étape 1 : Transformation de la couche de La_2SiO_5 en apatite	151
IV.5.2 Étape 2 : Diffusion de l'élément lanthane dans la couche de silice et formation de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	152
IV.5.3 Étape 3 : Formation de la couche orientée d'oxyapatite.....	154
IV.5.4 Étape 4 : Apparition de porosité - Évolution vers un régime stationnaire	156
<i>IV.6 Perspectives de travail</i>	159
<i>IV.7 Bilan</i>	165
CONCLUSION GÉNÉRALE	169
Annexe 1	173
Références bibliographiques	177





Introduction générale





Introduction générale

Le secteur énergétique a connu une évolution croissante dans le monde entier depuis le milieu du 20^e siècle, en raison de l'industrialisation et du développement d'un grand nombre de pays. Pour répondre aux besoins énergétiques de plus en plus diversifiés, il faudra dans le futur multiplier les sources d'énergie, tout en accentuant le développement des énergies renouvelables (biomasse, eau, vent et soleil). Actuellement, la majeure partie de l'énergie consommée dans le monde provient des combustibles fossiles, une source d'énergie qui génère d'importants problèmes de pollution environnementales, et dont les ressources sont limitées sur la planète. C'est pourquoi de nombreuses études sont actuellement dédiées à l'intégration de nouvelles énergies, afin de respecter davantage l'environnement et les générations futures.

La demande d'équipements ou de dispositifs capables de produire de l'électricité avec des rendements équivalents, voire supérieurs à ceux des équipements conventionnels, tout en respectant l'environnement, est ainsi en augmentation. Les piles à combustible, un dispositif technologique de conversion d'énergie chimique en énergie électrique, sont bien adaptées à ce cahier de charges. Elles présentent l'avantage d'utiliser l'hydrogène comme combustible, qui ne génère que de la vapeur d'eau lors de sa combustion ($H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O$), avec de très bons rendements (supérieurs à 70%).

Parmi les différentes piles à combustible, les plus prometteuses pour des applications stationnaires à forte puissance (bâtiment, industrie, etc.) sont celles dont l'électrolyte est un oxyde solide conducteur anionique, appelées SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*). Cependant, l'utilisation de la zircone yttrée (YSZ) comme matériau d'électrolyte impose une température de fonctionnement élevée (>1000°C). Cette température entraîne une dégradation rapide des autres composants de la pile, et compromet la durée de vie du dispositif. Néanmoins, ces températures élevées de fonctionnement permettent également de s'affranchir de l'utilisation de catalyseurs à base de métaux précieux, tels que le platine, composés rares et coûteux. L'utilisation de matériaux céramiques permet de réduire leur vulnérabilité en présence de CO ou CO₂ comme c'est le cas pour les piles utilisant des électrolytes polymères PEMFC (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell) ou liquide, comme l'hydroxyde de potassium utilisé dans les dispositifs AFC (Alkaline Fuel Cell).

Afin d'abaisser la température de fonctionnement des piles SOFC (500- 800 °C), l'une des solutions envisagées consiste à réduire l'épaisseur de l'électrolyte de zircone en fabriquant des couches très fines à l'aide de techniques telles que le dépôt en phase vapeur par voie physique (PVD), chimique (CVD), ou plasma. Cependant, un électrolyte aussi fin présente des propriétés mécaniques insuffisantes pour l'application visée. Une autre solution possible est la recherche de nouveaux matériaux ayant une conductivité ionique élevée à plus basse température. Les recherches ont montré que les matériaux de structure apatite à base de terres rares présentaient une conductivité ionique importante à des



Introduction générale

températures comprises entre 600°C et 800°C. Parmi ces matériaux, les plus prometteuses et étudiées actuellement sont les oxyapatites silicatées de type $\text{La}_{9,33+x/3}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+x/2}$.

Les matériaux de la famille des apatites sont connus dans de multiples secteurs (biomédical, énergie, retraitement des déchets nucléaires, etc.) de par leur température de fusion élevée (~2000 °C), leur stabilité thermique et chimique, et leur structure originale (constituée de canaux) capable d'accueillir de nombreux éléments de la classification périodique. Dans le domaine biomédical, les hydroxyapatites $(\text{Ca}^{2+})_{10}(\text{PO}_4^{4-})_6(\text{OH})_2$ présentent des propriétés physico-chimiques de biocompatibilité et d'ostéoconduction très prometteuses pour l'ingénierie tissulaire osseuse. Les oxyapatites, tels que les silicates de terre-rare $(\text{RE}^{3+})_{9,33+x/3}(\text{SiO}_4^{4-})_6(\text{O}^{2-})_{2+x/2}$, sont également très largement étudiées dans le domaine de l'énergie (capteurs/sonde à oxygène, électrolyte pour SOFC), de l'optique (photonique, laser), mais aussi dans le secteur de l'aéronautique (barrières thermiques et chimiques pour limiter les attaques par les sels fondus CMAS ($\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$)).

Dans ces travaux de thèse, nous nous sommes focalisés sur les oxyapatites silicatées au lanthane pour leur utilisation comme alternative potentielle à l'électrolyte en YSZ, traditionnellement utilisée dans les piles à combustible SOFC. Les propriétés de conduction ionique de ces matériaux sont prometteuses, mais très anisotropes du fait de l'arrangement cristallin. En effet, la structure hexagonale de l'apatite est constituée de grands canaux dirigés le long de l'axe c, contenant des ions oxydes mobiles. La grande flexibilité structurelle permet l'incorporation d'une grande variété d'éléments dopants, ainsi que celle d'ions oxygène interstitiels dans ces canaux, et qui vont accroître les performances électrochimiques de ces matériaux. Cependant, la conductivité mesurée parallèlement à l'axe c de la structure est jusqu'à un ordre de grandeur supérieure à celle mesurée dans la direction perpendiculaire à ces canaux, ce qui ne permet pas de garantir des propriétés optimales pour un matériau polycristallin isotrope (sans orientation préférentielle des cristaux). Ce dernier constat a déclenché la recherche de nouveaux procédés permettant de fabriquer des matériaux d'oxyapatite texturés en vue d'optimiser les performances électrochimiques.

Ce travail de thèse vise donc à proposer et à étudier un procédé permettant de fabriquer des oxyapatites orientées le long de l'axe c de leur structure, afin de tirer profit de l'anisotropie des propriétés de conduction ionique. Parmi les différents procédés envisageables (pulvérisation magnétron, frittage sous un champ magnétique ou l'utilisation de sels fondus), nous nous sommes focalisés sur un procédé relativement simple à mettre en œuvre et qui repose sur la germination/croissance de cristaux d'oxyapatite par diffusion réactive à l'interface de couches de précurseurs adaptés (exemple : La_2SiO_5 et $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) mis sous forme par co-pressage. Ces travaux initiés au travers d'une coopération avec le Pr. Fukuda (NiTECH, Nagoya, Japon) restent cependant à optimiser. En effet, la couche polycristalline texturée d'apatite obtenue voit sa stœchiométrie évoluer le long de l'épaisseur de la couche d'oxyapatite ne permettant pas d'assurer une bonne reproductibilité au procédé et de maîtriser les propriétés de conductivité du matériau. De nouveaux procédés sont alors envisagés pour ce travail de thèse, tels que le coulage en bande et l'électrophorèse pour la réalisation de bi- et multicouches en utilisant un nouveau couple de diffusion possible ($\text{La}_2\text{SiO}_5/\text{SiO}_2$) du diagramme de phases $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Ces travaux permettront de statuer sur la faisabilité de ces procédés, et ont aussi pour vocation de nous permettre

Introduction générale

de mieux comprendre les mécanismes de germination-croissance mis en jeu lors de la formation des cristaux d'oxyapatite par frittage réactif dans de telles architectures.

Ce manuscrit de thèse est composé de 4 chapitres présentant le travail effectué au cours de ces trois années.

Le premier chapitre est dédié à une synthèse bibliographique sur les matériaux à structure apatite, notamment les oxyapatites silicatées au lanthane. Il donne une vision globale des différentes études qui ont servi de référence pour la compréhension et l'analyse de la problématique, sur l'élaboration et la caractérisation de matériaux denses, polycristallins et orientés d'oxyapatites. Cet état de l'art regroupe en particulier l'ensemble des caractéristiques qui rendent ces matériaux attractifs, et leur influence sur leurs propriétés de conduction ionique. Cette section présente également les différentes méthodes d'obtention d'oxyapatites texturées qui ont été rapportées dans la littérature, y compris la production d'oxyapatites orientées à partir de bicouches composés de La_2SiO_5 et $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ qui est l'origine de ces travaux de thèse.

Dans le deuxième chapitre, la caractérisation des poudres d'oxyde de lanthane et de silice utilisées comme couches réactives pour la fabrication d'apatite texturée est présentée. Ce chapitre est consacré à l'étude de l'influence des caractéristiques des poudres de silice sur la synthèse du précurseur La_2SiO_5 , utilisé pour l'élaboration des couples de diffusion $\text{La}_2\text{SiO}_5/\text{SiO}_2$. Il s'attache à comprendre les mécanismes réactionnels mis en jeu lors de la formation de la phase La_2SiO_5 , par réaction à l'état solide à haute température, afin de proposer un protocole optimisé et fiable pour la synthèse de ces poudres. La maîtrise de la synthèse et de la pureté de ce précurseur sont nécessaires pour la fabrication ultérieure d'architectures bi- et multicouches et l'étude de leur réactivité au cours du frittage réactif. Ce modèle permet également d'avoir une vision de l'impact des caractéristiques de la silice sur la formation de l'ensemble des silicates de lanthane du diagramme de phases $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

Le troisième chapitre décrit les procédés utilisés et le protocole pour élaborer différentes configurations $\text{La}_2\text{SiO}_5/\text{SiO}_2$, en utilisant les poudres de La_2SiO_5 synthétisées au chapitre précédent. Le procédé de coulage en bande est utilisé pour la fabrication de multicouches, qui vise à améliorer la réactivité des empilements pour obtenir un matériau dense, de stœchiométrie maîtrisée, et plus épais (de l'ordre de la centaine de microns) d'oxyapatite texturée. Par ailleurs, les procédés de pressage uniaxial et d'électrophorèse sont utilisés pour réaliser également des bicouches, en vue d'étudier la réactivité de ce nouveau couple de diffusion $\text{La}_2\text{SiO}_5/\text{SiO}_2$ lors du frittage réactif. Ce chapitre présente aussi la caractérisation des couches de La_2SiO_5 et de silice obtenues par les différentes méthodes employées.

Le quatrième et dernier chapitre présente les résultats obtenus après avoir soumis les architectures multicouches et bicouches, réalisées dans le troisième chapitre, au frittage réactif à haute température. Ces travaux nous ont permis de vérifier la viabilité du procédé de coulage en bande comme méthode de fabrication d'oxyapatites texturées. En parallèle à ces travaux, l'étude de la réactivité d'architectures bicouches $\text{La}_2\text{SiO}_5/\text{SiO}_2$, a permis de déterminer l'impact de différents paramètres, tels que la température et le temps de frittage réactif ainsi que la porosité des couches, sur

Introduction générale

les réactions mises en jeu. Un mécanisme décrivant les phénomènes se produisant pendant la formation d'une couche d'oxyapatite orientée à l'interface $\text{La}_2\text{SiO}_5/\text{SiO}_2$ lors du traitement thermique a ainsi pu être proposé. Fort de ces constats, la dernière partie de ce chapitre est consacrée à des perspectives et présentations de quelques résultats préliminaires, visant à optimiser les procédés retenus.

Enfin l'ensemble des résultats est synthétisé dans la conclusion générale présentée à la fin de ce manuscrit.



Chapitre I

Les matériaux d'oxyapatite





1

Les matériaux d'oxyapatite

Ce premier chapitre est consacré à une revue bibliographique des matériaux de structure apatite dont les travaux de recherche sont abondants et variés. Nous nous sommes principalement focalisés sur les travaux menés sur les oxyapatites silicatées au lanthane, étudiées depuis de nombreuses années au laboratoire IRCER.

Ce chapitre a pour objectif de présenter, dans un premier temps, cette famille de matériau puis dans un second temps, le lien entre la structure, la microstructure et les propriétés spécifiques de conduction des silicates de lanthane. La structure hexagonale des cristaux d'apatite est particulière du fait à la fois : des nombreuses substitutions qu'elle peut accepter sur l'ensemble de ses sites cristallographiques, et de la disposition des cations autour des ions oxydes. Les cations lanthane forment de grands canaux, orientés selon l'axe c de la structure, qui sont le siège d'un déplacement des ions oxydes. Ce modèle structural offre un panel important de compositions chimiques d'oxyapatite et de propriétés associées, souvent caractérisées par leur grande anisotropie. Les propriétés de conduction ionique des silicates de lanthane dopés ou non, et leur forte dépendance vis à vis de la structure (composition chimique, défauts ponctuels, etc.) et de la microstructure (densité, taille de grains, orientation des cristaux, etc.) sont parmi les sujets d'études les plus abordés dans la littérature.

Ainsi, parmi les applications possibles de ces matériaux, ils sont le plus souvent considérés comme d'excellents candidats potentiels au remplacement de la zircone yttrée, en tant qu'électrolyte de pile à combustible à oxyde solide (SOFC). De nombreuses voies en termes de composition chimique et d'élaboration sont encore à l'étude pour optimiser davantage leurs propriétés remarquables de conduction et réduire les températures de fonctionnement actuelles des dispositifs SOFC.

De récents travaux menés par le Pr. Fukuda (NITECH, Nagoya), en collaboration avec l'IRCER, ont d'ailleurs montré qu'il était possible de texturer ces matériaux d'oxyapatite en modifiant les procédés de synthèse et d'élaboration. Ils ont ainsi obtenu une couche dense, polycristalline et texturée d'apatite, par diffusion réactive de couches de réactifs, et observé un gain d'un facteur 10 sur les propriétés de conduction ionique, pour un même composé élaboré par voie classique et non texturé (frittage de poudre préalablement synthétisée). Cette



nouvelle voie originale d'élaboration doit encore être optimisée, mais elle permettrait d'obtenir un matériau d'électrolyte dense avec une croissance maîtrisée des cristaux apatite, dans la direction des grands canaux de conduction. Ainsi, parmi les différentes voies d'élaboration de matériaux d'apatite, présentées dans la dernière partie, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à celle portant sur l'élaboration et le frittage réactif d'assemblages de couches de réactifs en vue d'obtenir oxyapatites texturées.

I.1 Généralités sur les matériaux de structure apatite

La famille des apatites regroupe une grande variété de compositions chimiques, dont la formule générale et dite stœchiométrique est notée $Me_{10}(XO_4)_6Y_2$. Les sites cristallographiques Me, X et Y sont respectivement représentés par un cation divalent Me^{2+} , un anion moléculaire trivalent XO_4^{3-} et un anion monovalent Y^- .

La structure de l'apatite peut accepter un grand nombre de substitutions, parmi de nombreux éléments du tableau périodique. Les sites Me peuvent être occupés partiellement ou totalement par les ions ou mélanges d'ions comme : Ca^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Na^+ , ainsi que Bi^{3+} et toute la catégorie des terres rares de la famille des lanthanides (noté généralement RE : pour *Rare-Earth*). Le cation X du site tétraédrique XO_4^{3-} peut être occupé par les cations P^{3+} , As^{3+} , V^{3+} , B^{3+} , mais aussi par Si^{4+} ou Ge^{4+} , qui forment dans ce cas un anion moléculaire de charge formelle -IV. Enfin, les sites anioniques Y peuvent être remplis par des ions F^- , Cl^- , OH^- ou O^{2-} . Des quantités mineures et traces de nombreux autres éléments de la classification périodique peuvent également être incorporées [1]–[3].

Les apatites naturelles les plus courantes sont présentes sous forme de minéraux, comme des roches sédimentaires, fossilisées, ignées et métamorphiques. Les plus couramment rencontrées, dans ce cas, sont des phosphates de calcium, dont le nom découle de la nature de l'anion présent sur le site Y : fluoroapatite pour la composition $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$, chlorapatite pour $Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2$ ou hydroxyapatite pour $Ca_{10}(PO_4)_6OH_2$. Cependant, il est également possible d'obtenir par synthèse chimique, ce type de composés à structure apatite. Certaines des méthodes les plus utilisées sont la précipitation chimique à température ambiante, l'hydrothermie et les méthodes de synthèse par voie solide ou à l'état fondu à des températures élevées ($> 1000^\circ C$), qui seront décrites dans la dernière partie de ce chapitre [4]–[6]. Les oxyapatites, lorsque le site Y est occupé par des ions O^{2-} , font partie des matériaux synthétiques les plus couramment étudiés dans la famille des apatites.

Ainsi, la famille des apatites constitue un groupe de matériaux importants sur le plan industriel de par sa grande variété de composition chimique. Leur grande stabilité et leurs caractéristiques variées offrent un panel important d'applications, dont on peut citer les domaines suivants :

- La catalyse (déshydrogénation et déshydratation des alcools) [7], [8].
- Le piégeage des métaux lourds ou des déchets radioactifs [9]–[12].
- Le biomédical (remplacement/comblement osseux, prothèses dentaires, etc.) [13]–[15].
- L'optique ou la fluorescence [16]–[18].

- L'énergie (électrolyte solide ou sous forme de CerMet dans les électrodes de pile à combustible) [16], [19]–[22], etc.

Dans la suite de ce chapitre, nous nous sommes principalement intéressés aux oxyapatites silicatées, contenant des terres rares, dont la formule générale est $RE_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ (RE pour *Rare Earth*, avec un degré d'oxydation +III). Leurs caractéristiques et applications potentielles sont plus particulièrement décrites dans les parties suivantes.

I.2 Caractéristiques des oxyapatites silicatées de terres rares

Dans les années 1960, les premiers matériaux composés de silice et d'oxydes de terres rares identifiés étaient des silicates de composition $1RE_2O_3-1SiO_2$, $2RE_2O_3-3SiO_2$ et $1RE_2O_3-2SiO_2$ [23]–[25]. L'analyse de la structure cristalline du composé $2RE_2O_3-3SiO_2$, appelé alors orthosilicate, a révélé que la véritable composition chimique était $7RE_2O_3-9SiO_2$ et que ses cristaux représentent en réalité une structure oxyapatite déficitaire en cations $RE_{9,33\square_{0,67}}(SiO_4)_6O_2$ (\square représente les lacunes cationiques) [26], [27].

La revue bibliographique sur les oxyapatites silicatées de terres rares menée en 2014, par Kobayashi et Sakka [26], a mis en évidence que l'existence de ces composés a été largement discutée et étudiée entre 1959 et 1993. Après de nombreuses controverses entre céramistes et experts en chimie du solide, l'existence à part entière des oxyapatites a été tranchée en 1993. Cela explique que ce composé est très souvent omis dans les diagrammes de phases $RE_2O_3-SiO_2$, avant cette date. En effet, dans le diagramme de phases $La_2O_3 - SiO_2$ proposé par Toropov, dans les années 1960-1961, la phase $La_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ n'est pas inscrite en tant que composé défini, comme l'illustre la **Figure I-1 (a)** [28]. Seuls deux silicates de lanthane sont décrits dans ce diagramme, dès la température ambiante : le monosilicate La_2SiO_5 de rapport molaire $1La_2O_3 : 1SiO_2$ et le disilicate $La_2Si_2O_7$ (rapport molaire 1 : 2). Le composé $La_8(SiO_4)_6$ (2 : 3), alors décrit comme un orthosilicate, au lieu d'une phase apatite, n'apparaît stable qu'à des températures élevées (1600°C). L'auteur a apporté une correction à son diagramme en 1971, en remplaçant le composé $La_8(SiO_4)_6$ par la phase de type apatite $La_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ (7:9), comme illustré à la **Figure I-1 (b)**. Depuis, aucune révision de ce diagramme n'a été réalisée.

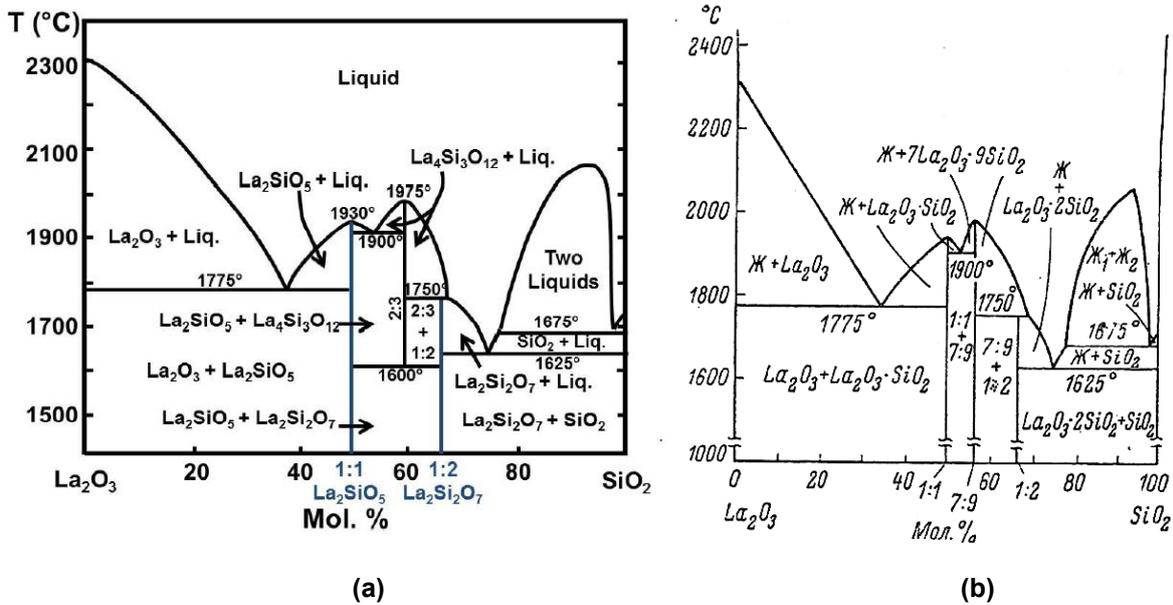


Figure I-1. Diagrammes de phases $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ proposées par Toropov N.A (a) en 1962 [28] (b) en 1971 [29]

Ensuite, des controverses sont apparues sur la présence ou non d'un domaine de solution solide $\text{RE}_{9,33\pm 2x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2\pm 3x}$ autour de la phase apatite de référence ou dite stœchiométrique : $\text{RE}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$. La valeur x varie en fonction de la quantité de lacunes cationiques, et conditionne la présence de lacunes ou d'interstitiels d'oxygènes dans la structure pour $x \neq 0$. Bien que l'existence de ce domaine de solution solide soit maintenant admise par tous, l'écart à la stœchiométrie x ou largeur de ce domaine reste toujours à définir.

En outre, l'existence de compositions $\text{RE}_{9,33\pm 2x}(\text{XO}_4)_6\text{O}_{2\pm 3x}$ ouvre un panel de substitutions/insertions et de propriétés qui font l'objet de nombreuses études, depuis le début des années 2000. Ces travaux ont pour objectif d'étudier et de comprendre les liens entre propriétés – structure/composition – microstructure, en vue de définir une stratégie quant à l'optimisation des performances des propriétés de ces matériaux, en fonction de l'application visée.

I.2.1 Structure cristalline

La structure générale de l'apatite $\text{Me}_{10}(\text{XO}_4)_6\text{Y}_2$ peut être décrite par un empilement hexagonal compact d'ions dont le groupe d'espace le plus courant est de symétrie $\text{P6}_3/\text{m}$ (illustration à la Figure I-2). Ce dernier peut varier selon la composition de l'apatite pour des groupes de symétrie moindre (P6_3 ou P-3 pour exemple).

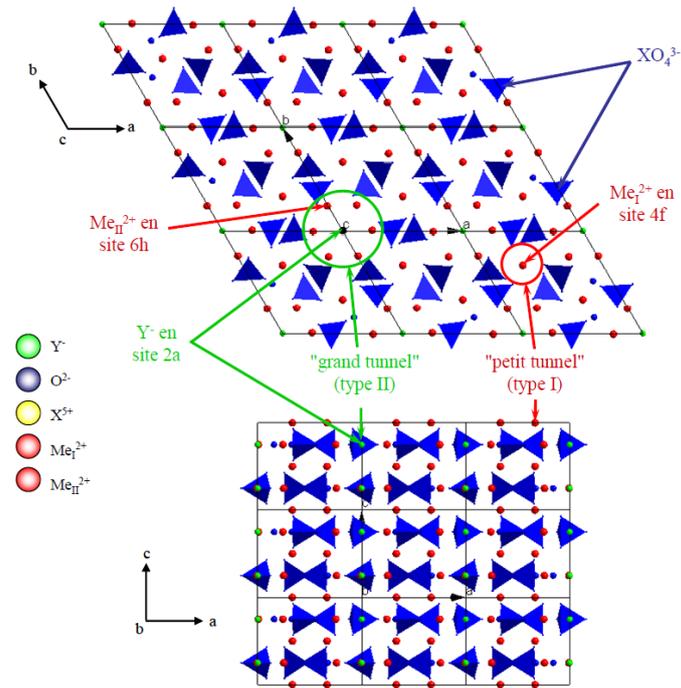


Figure I-2. Structure cristalline de l'apatite $Me_{10}(XO_4)_6Y_2$ (group d'espace $P6_3/m$)

Dans le cas des oxyapatites silicatées de terres rares $RE_{9,33\pm 2x}(XO_4)_6O_{2\pm 3x}$, la structure est constituée de tétraèdres SiO_4 (tétraèdres bleus XO_4 sur la Figure I-2) qui sont mutuellement isolés ou peu liés au reste de réseau cristallin (orthosilicate). Les cations RE^{3+} (noté Me^{2+} sur la Figure I-2) sont situés dans deux types de sites 4f et 6h (notation de Wyckoff), qui forment chacun des canaux orientés le long de l'axe c de la structure cristalline :

- Les plus petits canaux contiennent des ions RE^{3+} en position 4f (site en coordinence 9 vis-à-vis des oxygènes des tétraèdres). Dans le cas de l'hydroxyapatite, le diamètre de ces canaux est d'environ 2,5Å [30]. Il a été montré que les lacunes cationiques \square du composé $RE_{9,33\square 0,67}(SiO_4)_6O_2$ sont préférentiellement localisées sur ce site [31]–[35].
- Les plus grands canaux sont bordés par les cations RE^{3+} en position 6h (site en coordinence 7 avec les six oxygènes des tétraèdres adjacents et celui au centre de ces mêmes canaux). L'analyse de la structure locale des composés $La_{9,33+x}(SiO_4)_6O_{2+3x/2}$, rapportent que la valeur du diamètre de ce grand canal peut atteindre 6,74Å [34].

Les ions O^{2-} , non liés aux tétraèdres silicatés, vont se placer au centre des plus grands canaux, en occupant en priorité les sites notés 2a (avec deux sites disponibles par maille). Ils sont peu liés au reste du réseau et peuvent facilement se déplacer le long de ces grands canaux, dits de conduction. Lorsque que la quantité $x > 0$ dans les compositions $RE_{9,33+2x}(SiO_4)_6O_{2+3x}$ (compositions dites sur-stœchiométrique en oxygène), les ions oxydes vont occuper des positions interstitielles. La position et le taux d'occupation de ces sites interstitiels évoluent selon la composition chimique du composé d'apatite étudié. L'étude de ces sites fait encore l'objet de nombreux travaux portant sur la structure cristalline et sur les mécanismes de conduction associés [34], [36]–[40]. Les premiers travaux sur les composés $RE_{9,33+2x}(SiO_4)_6O_{2+3x}$ [41]–[46] ont envisagé des compositions allant jusqu'à la formulation

$RE_{10}(SiO_4)_6O_3$. Cette formulation limite a vite été abandonnée, du fait de la présence d'un nombre important de phases secondaires (notamment La_2SiO_5 , voir diagramme de phase à la **Figure I-1**) formées lors de la synthèse de ces matériaux. Ces phases n'ayant pu jusqu'alors être obtenues pures, l'hypothèse de l'accommodation dans les grands canaux de 3 ions oxygène par maille, a vite été abandonnée par une grande partie de la communauté scientifique. Enfin, des travaux complémentaires ont également été menés sur le dopage par substitution des sites cationiques La et Si, afin d'identifier le rôle des défauts ponctuels sur les performances, notamment électrochimiques, des silicates de terre-rare.

De par leur structure hexagonale particulière, il est également à noter que ces composés vont présenter des propriétés spécifiques dans certaines directions cristallographiques. En effet, en présence d'un champ électrique ou d'un gradient chimique, les ions oxygène peuvent se déplacer préférentiellement le long de l'axe c, plutôt que dans les directions a et b de la structure. Cette forte anisotropie des propriétés nécessite de bien maîtriser l'orientation des cristaux dans le matériau. Ainsi, de par leur propriété de conduction ionique élevée, ces matériaux sont souvent cités, parmi les diverses applications envisageables, comme bons candidats au remplacement de la zircone yttrée, en tant qu'électrolyte de piles à combustible. En effet, les valeurs de conductivité ionique rapportées sur les différentes compositions $RE_{9,33+2x}(XO_4)_6O_{2+3x}$, et qui vont être décrites dans la section suivante, égalent ou dépassent celles mesurées sur de la zircone yttrée, pour des températures de fonctionnement parfois inférieures à 1000°C [16], [47], [48].

I.2.2 Propriétés de conduction ionique

Les propriétés particulières de conduction ionique des oxyapatites silicatées $RE_{9,33+2x}(XO_4)_6O_{2+3x}$ font l'objet de nombreuses études depuis une vingtaine d'années. L'influence de la terre rare, des agents dopants utilisés (exemples : Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ge^{4+} , etc.), et de la stœchiométrie (lacunes ou interstitiels sur les différents sites cristallographiques), sur la mobilité des ions O^{2-} font partie des principaux paramètres ajustables étudiés.

La microstructure (densité, taille et/ou orientation des cristaux du matériau) joue également un rôle important sur les propriétés de conduction ionique de ces matériaux. Ainsi, les procédés d'élaboration et traitements thermiques sont des paramètres clés également à prendre en compte dans l'optimisation des performances du matériau d'apatite.

Cette partie a donc pour objectif de présenter une revue des travaux qui ont permis d'établir un lien entre la structure (au travers de la composition chimique et des défauts ponctuels), la microstructure (orientation des cristaux, porosité et taille de grains) et les propriétés de conduction de ces matériaux. L'acceptation par la structure d'un grand nombre d'éléments substituants et de défauts ponctuels (insertion, substitution, lacunes, etc.), associés au développement de nouveaux procédés, visant à mieux maîtriser la microstructure des massifs, laissent envisager de nombreuses voies d'optimisation pour ces matériaux d'apatite, dans des applications potentielles dans le domaine de l'énergie, comme

les batteries, semi-conducteurs, capteurs chimiques et électrolytes céramiques [16], [19], [52]–[56], [20]–[22], [41], [44], [49]–[51].

1.2.2.1 Lien entre la composition chimique et la conductivité ionique

Les paragraphes suivants passent en revue les propriétés de conduction ionique de différentes formulations d'oxyapatites de type $RE_{9,33+2x}(XO_4)_6O_{2+3x}$, en fonction des paramètres, listés ci-dessous :

- La composition chimique du tétraèdre XO_4 ,
- La nature/taille de la terre rare RE
- Les défauts (lacune, interstitiel, substituant) sur les différents sites et leurs rôles dans les mécanismes de conduction

1.2.2.1.1 Oxyapatites silicatées vs oxyapatites germanatées

Parmi toutes les compositions d'apatites contenant des terres rares, les apatites à base de silice $RE_{9,33+x}(SiO_4)_6O_{2+3x/2}$ et de germanium $RE_{9,33+x}(GeO_4)_6O_{2+3x/2}$ sont celles qui présentent les valeurs de conductivité les plus élevées [41], [45], [46], [56]–[58]. Certains auteurs soulignent que les oxyapatites à base de germanate présentent une conductivité à des températures élevées (900°C - 1000°C), supérieures à leurs analogues silicatées [59]. Sansom et *al.* [60], dans son étude sur différentes oxyapatites à base de silicate et de germanate de type $La_{9,33}Si_{6-x}Ge_xO_{26}$, avec $2 \leq x \leq 4$, a en effet confirmé qu'à des températures élevées (800°C), l'apport de groupements germanates dans la structure augmente significativement la conductivité des apatites silicatées (**Tableau I-1**).

Tableau I-1. Propriétés de conduction ionique à une température de 800°C pour les oxyapatites de type $La_{9,33}Si_{6-x}Ge_xO_{26}$ [60]

Compositions	Conductivité σ (S.cm ⁻¹) à 800°C	Énergie d'activation E_a (eV)
$La_{9,33}(SiO_4)_6O_2$	0,002	0,74
$La_{9,33}Si_5GeO_{26}$	0,01	0,87
$La_{9,33}Si_4Ge_2O_{26}$	0,03	1,10
$La_{9,33}Si_3Ge_3O_{26}$	0,04	1,10
$La_{9,33}Si_2Ge_4O_{26}$	0,06	1,11
$La_{9,33}SiGe_5O_{26}$	0,05	1,30
$La_{9,33}(GeO_4)_6O_2$	0,01	1,28

Les données présentées dans le **Tableau I-1**, indiquent que la conductivité mesurée à 800°C augmente significativement en fonction de la teneur en germanium jusqu'à un maximum de 0,06 S.cm⁻¹ pour la formulation $La_{9,33}Si_2Ge_4O_{26}$. Cependant, si la teneur en Ge continue d'augmenter, la conductivité diminue jusqu'à atteindre la valeur de 0,01 S.cm⁻¹ pour la composition $La_{9,33}Ge_6O_{26}$. Cette

valeur reste néanmoins supérieure d'un ordre de grandeur à la conductivité mesurée, à la même température, sur le composé analogue $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$. L'auteur attribue ce phénomène à la plus grande flexibilité/mobilité des tétraèdres GeO_4 , qui facilite le passage des ions O^{2-} dans les canaux de conduction. C'est notamment le cas lorsque des oxygènes interstitiels doivent être accommodés par la structure [61], [62].

D'autres études plus récentes [63], [64] se sont concentrées sur la fabrication d'oxyapatites de germanates de lanthane $\text{La}_{9,33+x}(\text{GeO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$ (appelée LGO) par diffusion réactive entre une pastille de réactif La_2GeO_5 solide et de l'oxyde de germanium à l'état gazeux [$\text{GeO} + 1/2\text{O}_2$]. Les cristaux d'apatite, qui vont croître dans la pastille, ont la particularité d'être tous orientés préférentiellement le long de l'axe *c* de la structure (dans la direction des canaux de conduction anionique). Il est cependant à noter que cette méthode ne permet pas de maîtriser avec exactitude la stœchiométrie *x* de ces cristaux, qui évolue légèrement dans la direction de cristallisation (gradient de concentration lié à la diffusion des espèces entre réactifs). La conductivité des ions O^{2-} mesurée parallèlement aux canaux à 300°C et 700°C est respectivement de $6,3 \times 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ et $1,04 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$, avec une énergie d'activation de 1,2 eV (similaire à celle mesurée sur des matériaux non-texturés). Cette même méthode a été utilisée pour élaborer des oxyapatites silicatées $\text{La}_{9,33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$ (appelée LSO), qui sera discuté dans une des sections suivantes et dont les performances électrochimiques, mesurées entre 400°C et 500°C, semblent à l'inverse plus intéressantes que pour leurs homologues LGO [65]. Un mix Si / Ge n'a pas encore été étudié avec ce procédé pour pouvoir comparer aux résultats présentés au **Tableau I-1**.

Il faut noter que dans le cas des germanates de lanthane $\text{La}_{9,33+x}(\text{GeO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$, l'organisation structurale et la pureté des matériaux sont très sensibles au rapport La/Ge. En effet, la préparation par voie solide de ces compositions d'oxyapatites nécessite généralement des températures de synthèse élevées ($\geq 1500^\circ\text{C}$). Ces hautes températures engendrent un problème de volatilisation du Ge (dès 900°C) [66], ce qui entraîne un accroissement du rapport La/Ge, allant jusqu'à la formation de phases secondaires telles que La_2GeO_5 [39], [40], [66]–[68]. Ce composé, peu conducteur, affecte considérablement les performances de l'oxyapatite. La modification du rapport La/Ge a également une influence sur la symétrie de la maille élémentaire du LGO (distorsions importantes), et lorsque la teneur en lanthane augmente, un changement de structure, passant d'un réseau hexagonal à triclinique, se produit pendant le palier de synthèse du matériau [66]. Il pourrait être à l'origine du changement de pente (*i.e.* changement de mécanisme de conduction) fréquemment observé dans les courbes d'Arrhenius de la conductivité [65], [69].

L'ensemble de ces études s'accordent sur le manque de stabilité, associée à la formation de phases secondaires néfastes à la conduction, des matériaux d'apatites à base de germanate, en fonction de la température et de leur temps d'utilisation. C'est pourquoi nous nous sommes, par la suite, focalisés sur l'étude des apatites silicatées $\text{RE}_{9,33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$, plus stables chimiquement, et dont les valeurs de conductivité restent tout autant intéressantes.

1.2.2.1.2 Influence de la taille de la terre rare

Nakayama et son équipe [41], [45], [56], [70], [71] est l'un des premiers à avoir travaillé sur la caractérisation des propriétés électrochimiques des silicates de terre rare $RE_{9,33+x}(SiO_4)_6O_{2+3x/2}$, en faisant varier la nature de la terre rare (RE = La, Nd, Sm, Gd, Dy, Y, Ho, Yb, Er). Ces premiers travaux ont porté sur l'étude de compositions supposées $RE_{10}(SiO_4)_6O_3$ et ont mis en évidence une relation étroite entre la taille du cation RE^{3+} et les propriétés électrochimiques de ces phases. La présence de quantités importantes de phases secondaires est notée dans cette étude, ce qui ne permet pas de confirmer avec exactitude la stœchiométrie des matériaux présentés (comme discuté dans la section 1.2.1). Cependant, les mesures électrochimiques montrent une diminution notable de l'énergie d'activation, associée à une augmentation de la conductivité, lorsque le rayon ionique du cation RE^{3+} augmente. Les valeurs maximales de conductivité ont été obtenues pour les oxyapatites de lanthane et de néodyme (cations les plus gros parmi toutes les terres rares étudiées, voir **Tableau I-2**). Pour les oxyapatites de composition $Nd_{10}(SiO_4)_6O_3$ et $La_{10}(SiO_4)_6O_3$, une conductivité et une énergie d'activation à 500°C de : $1,5 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$; 0,74 eV, et $1,8 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$; 0,72 eV ont été respectivement rapportées.

Le **Tableau I-2** montre les valeurs de conductivité obtenues dans l'étude menée plus récemment (2006) par Sansom et al. [72] sur des compositions de type $RE_{9,33}Si_6O_{26}$ (RE = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd). Ces travaux confirment les conclusions de Nakayama sur le fait que plus le cation de l'oxyapatite est grand, plus la conductivité ionique est élevée et l'énergie d'activation faible.

Tableau I-2. Propriétés de conduction ionique à une température de 500°C en fonction de la terre rare utilisée pour les oxyapatites de type $RE_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ [72]

Cation	Rayon Ionique (Å)	Compositions	Conductivité σ ($S.cm^{-1}$) à 500°C	Énergie d'activation E_a (eV)
La ³⁺	1,15	La _{9,33} (SiO ₄) ₆ O ₂	$1,10 \cdot 10^{-4}$	0,74
Pr ³⁺	1,09	Pr _{9,33} (SiO ₄) ₆ O ₂	$0,81 \cdot 10^{-4}$	0,75
Nd ³⁺	1,08	Nd _{9,33} (SiO ₄) ₆ O ₂	$1,00 \cdot 10^{-4}$	0,72
Sm ³⁺	1,04	Sm _{9,33} (SiO ₄) ₆ O ₂	$0,22 \cdot 10^{-4}$	0,83
Gd ³⁺	1,02	Gd _{9,33} (SiO ₄) ₆ O ₂	$0,02 \cdot 10^{-4}$	0,95

D'autres études sur l'enthalpie de formation des oxyapatites silicatées renforcent la théorie et l'intérêt de placer préférentiellement un gros cation dans la structure pour accroître ses performances et sa stabilité [69]. Considérant la formation de l'oxyapatite à partir de ses oxydes binaires comme une réaction acido-basique entre SiO₂ (oxyde acide) et l'oxyde basique RE₂O₃ (RE = La, Nd), le fait que l'oxyde de terre rare La₂O₃, avec le plus grand rayon ionique, soit le plus basique, permet d'expliquer qu'il présente la plus forte enthalpie de réaction (réaction exothermique). En effet, l'enthalpie de formation rapportée pour une oxyapatite de composition La_{9,33}(SiO₄)₆O₂ est de $-770 \pm 12 \text{ kJ/mol}$, tandis que pour une oxyapatite de composition Nd_{9,33}(SiO₄)₆O₂, elle est de $-710 \pm 13 \text{ kJ/mol}$ [69], [73].

1.2.2.1.3 Influence des défauts (lacune, interstitiel, substitution)

À l'issue des conclusions précédentes, nous nous sommes focalisés dans cette partie sur les propriétés des oxyapatites silicatées au lanthane $\text{La}_{9,33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$. Profitant de la large gamme de substitutions possibles dans ces compositions, plusieurs chercheurs se sont consacrés à l'étude de l'influence des défauts ponctuels (insertions, substitutions, lacunes et/ou interstitiels), sur la conductivité afin de trouver une formulation avec des propriétés optimales. Parmi les différentes substitutions envisageables sur les sites cationiques, Tolchard et *al.* [74] ont décrit une tendance selon laquelle les cations de plus grande taille (Ca, Sr, Ba, Bi) se placeraient préférentiellement sur le site 4f et/ou 6h du lanthane, alors que des cations plus petits (B, Al, Ga, Zn, Ti, Ge, Fe, P) seraient plus favorablement positionnés sur le site du silicium dans les tétraèdres. D'autres cations, de taille intermédiaire (Mg, Mn, Ni, Cu, Co), auraient la possibilité de se positionner, sans distinction, sur ces deux sites.

Le **Tableau I-3** regroupe les différentes valeurs de conductivité et d'énergie d'activation pour des oxyapatites dopées ou non par les alcalino-terreux (Ca, Sr, Ba) sur le site du lanthane et présentant différentes combinaisons de défauts [36], [49], [72], [75]–[77]. Par la suite, nous distinguerons deux sous-groupes : les compositions d'apatites dites stœchiométriques en oxygène (avec 2 oxygènes en site 2a, pour $x = 0$), et à l'inverse, les compositions dites non stœchiométriques en oxygène (principalement sur-stœchiométrique en oxygène, pour $x > 0$).

Tableau I-3. Propriétés de conduction ionique en fonction des éléments dopants et des défauts structurels

Défauts	Composition	Conductivité (S.cm^{-1})	Énergie d'activation (eV)	T (C°)
Interstitiels d'oxygène	$\text{La}_9\text{Ca}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,5}$ [77]	$1,6 \times 10^{-3}$	0,71	500
	$\text{La}_9\text{Sr}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,5}$ [77]	$1,2 \times 10^{-3}$	0,56	500
	$\text{La}_9\text{Ba}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,5}$ [77]	$6,6 \times 10^{-3}$	0,58	500
Lacunes cationiques et interstitiels d'oxygène	$\text{La}_{9,67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,5}$ [77]	$1,3 \times 10^{-3}$	0,62	500
Lacunes cationiques	$\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ [49]	$1,1 \times 10^{-4}$	0,74	500
	$\text{La}_{8,33}\text{Ca}_{1,5}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ [49]	$3,4 \times 10^{-5}$	0,88	500
	$\text{La}_{8,33}\text{Sr}_{1,5}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ [49]	$1,3 \times 10^{-5}$	0,88	500
	$\text{La}_{8,33}\text{Ba}_{1,5}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ [49]	$6,6 \times 10^{-5}$	0,75	500
Aucun défaut	$\text{La}_8\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ [77]	$9,9 \times 10^{-7}$	1,62	800
	$\text{La}_8\text{Sr}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ [77]	$5,6 \times 10^{-7}$	1,14	800
	$\text{La}_8\text{Ba}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ [77]	$5,4 \times 10^{-7}$	1,21	800

• Étude des compositions dites stœchiométriques en oxygène

La grande flexibilité de la structure apatite permet d'envisager une substitution/insertion de divers cations, soit sur les sites du lanthane, soit sur le site du Si, tout en conservant la stœchiométrie en oxygène de la structure (2 ions O^{2-} en sites 2a/par canaux). La composition $La_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ ($\sigma_{500^\circ C} = 1,1 \times 10^{-4} S.cm^{-1}$, $E_a = 0,74 eV$) [49] est prise en référence pour une comparaison des valeurs de conductivité et d'énergie d'activation.

Le **Tableau I-3** regroupe les valeurs de conductivité pour les compositions $La_{8,33}Me_{1,5}(SiO_4)_6O_2$ et $La_8Me_2(SiO_4)_6O_2$ dopées avec un cation bivalent ($Me = Ca^{2+}$, Sr^{2+} et Ba^{2+}) sur le site du lanthane. La première substitution envisagée $La_{8,33}M_{1,5}(SiO_4)_6O_2$ permet de conserver des lacunes cationiques alors que pour la seconde $La_8M_2(SiO_4)_6O_2$, tous les sites de la structure sont remplis. L'ajout de cations M^{2+} dans la formule de référence affecte fortement les valeurs de conductivité : elles diminuent jusqu'à un ordre de grandeur pour les formules $La_{8,33}M_{1,5}(SiO_4)_6O_2$ et d'un facteur supérieur à 100 lorsque les cations M^{2+} viennent intégralement combler les lacunes cationiques. À noter pourtant que la température à laquelle sont réalisées les mesures électrochimiques est plus élevée ($800^\circ C$) que celle de la référence ($500^\circ C$). L'énergie d'activation suit la même tendance et augmente de façon notable lors de l'ajout d'alcalino-terreux pour atteindre une valeur de 1,62 eV pour la composition $La_8Ca_2(SiO_4)_6O_2$. Cette augmentation de l'énergie d'activation a été, dans un même temps, interprétée par la même équipe comme résultante d'un changement du mécanisme de conduction, et une accommodation plus difficile du passage des ions O^{2-} dans la structure. En effet, l'étude de modélisation à l'échelle atomique des chemins de conduction, menée par Tolchard et *al.* en 2003 [36] montre que pour la composition $La_8Sr_2(SiO_4)_6O_2$, les ions oxydes se déplacent le long de l'axe c et suivent un chemin linéaire lacunaire (**Figure I-3**).

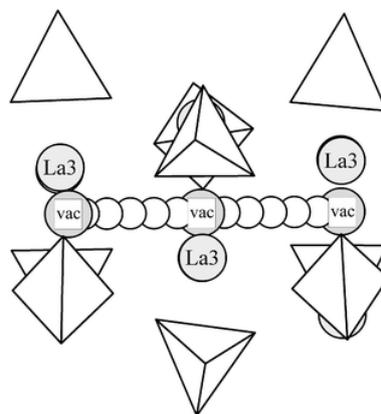


Figure I-3. Chemin et mécanisme lacunaire proposés par Tolchard [36] pour la composition $La_8Sr_2(SiO_4)_6O_2$, le long des tunnels de conduction

La suppression de toutes les lacunes ou les défauts, que peut supporter la structure, n'autoriserait plus le relâchement des contraintes et augmenterait la rigidité de la structure face aux déplacements des ions oxydes. La valeur d'énergie d'activation calculée pour ce mécanisme lacunaire est de 1,26 eV, valeur en bonne adéquation avec les énergies mesurées pour les compositions $La_8M_2(SiO_4)_6O_2$, pour lesquelles la stœchiométrie est respectée pour tous les sites de la structure.

Ces travaux mettent ainsi en évidence **l'importance de la présence de lacunes cationiques sur le site du lanthane**, qui semblent faciliter les relaxations locales de la structure, notamment des tétraèdres, et faciliter le passage des ions O^{2-} .

La **Figure I-4** vient compléter les résultats présentés dans le **Tableau I-3**. Cette figure montre les évolutions des conductivités à 500°C de composés dont la stœchiométrie en oxygène est respectée, mais qui sont dopés soit sur le site La (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} et Ba^{2+}), soit sur le site Si (B^{3+} , Ga^{3+} , Mg^{2+}). Le nombre de lacunes cationiques sur le site La, est ajusté à 0,167 ou 0,33, en fonction des dopants introduits. La composition $La_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ [49] sert à nouveau de référence pour suivre les améliorations ou détériorations des performances de l'apatite selon le type de dopage.

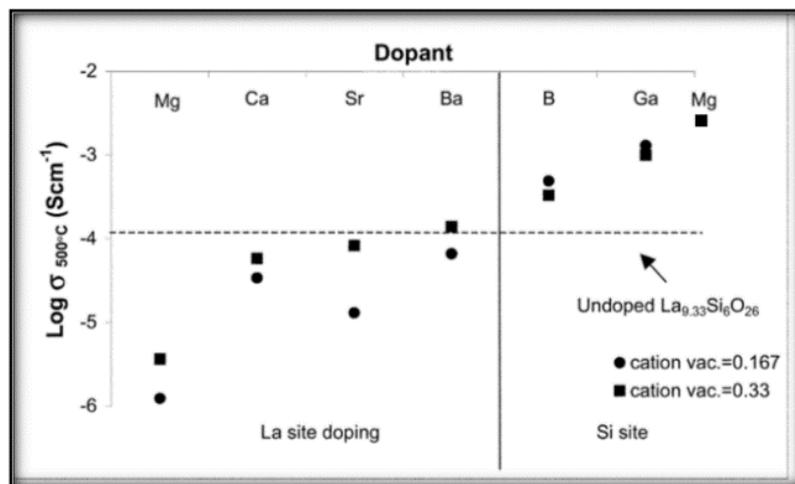


Figure I-4. Conductivités à 500°C d'oxyapatites selon la quantité de lacunes cationiques et la nature des dopants. Lacunes cationiques = 0,167; compositions = $La_{8,33}M_{1,5}Si_6O_{26}$ ($M = Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$) et $La_{9,83}Si_{4,5}M_{1,5}O_{26}$ ($M = B^{3+}, Ga^{3+}$). Lacunes cationiques = 0,33; compositions = $La_{8,67}MSi_6O_{26}$ ($M = Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$), $La_{9,67}Si_5MO_{26}$ ($M = B^{3+}, Ga^{3+}$) et $La_{9,67}Si_{5,5}Mg_{0,5}O_{26}$. [49], [68], [72]

Ces résultats (**Figure I-4**) confirment que pour les formules $La_{8,33}M_{1,5}Si_6O_{26}$ et $La_{8,67}MSi_6O_{26}$, l'ajout de cations dopants ($M = Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}$ et Ba^{2+}), associé à une **réduction du nombre de lacunes cationiques** sur le site du lanthane, ne permet pas d'améliorer les performances de l'apatite de référence $La_{9,33}(SiO_4)_6O_2$. Cette étude montre une tendance un peu plus nette de l'effet de la taille du cation dopant sur l'évolution de la conductivité. En effet, lorsque la taille du cation dopant augmente, la conductivité et donc la mobilité des ions O^{2-} est améliorée. Yoshioka [53], [78] confirme que l'ajout de cations de taille importante sur le site cationique La permettrait d'augmenter la taille des canaux de conduction, et donc de faciliter le passage des ions O^{2-} , ce qui ne serait pas le cas pour des cations plus petits (Mg^{2+}, Ca^{2+}) ou de taille équivalente (Sr^{2+}) à La^{3+} [36].

Concernant le dopage du site Si par des cations trivalents M^{3+} (B^{3+}, Ga^{3+}) et divalents comme Mg^{2+} (qui peut jouer d'élément substituant aux deux sites de la structure), les données à la **Figure I-4** montrent que pour les formules $La_{9,83}Si_{4,5}M_{1,5}O_{26}$, $La_{9,67}Si_5MO_{26}$ et $La_{9,67}Si_{5,5}Mg_{0,5}O_{26}$, les valeurs de conductivité augmentent par rapport à l'apatite de référence $La_{9,33}Si_6O_{26}$. Le dopage sur le site Si semble plus bénéfique que celui sur le site La [49], [60], [79]–[81]. Comme pour le dopage sur les sites du lanthane, **la taille de l'élément dopant semble avoir une influence sur la conductivité ionique**.

L'insertion dans les tétraèdres de cations plus gros que Si^{4+} semble globalement améliorer la mobilité des ions O^{2-} . En effet, la valeur de conductivité mesurée à 500°C pour la composition la plus performante $\text{La}_{9,67}\text{Si}_5\text{MgO}_{26}$ (à la **Figure I-4**) est supérieure de presque 2 ordres de grandeur à celle de $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (**Figure I-4** et **Tableau I-3**). L'influence du nombre de lacunes cationiques sur le site La est moins nette que pour les compositions $\text{La}_{8,33}\text{M}_{1,5}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ et $\text{La}_{8,67}\text{MSi}_6\text{O}_{26}$. À l'inverse, des études complémentaires sur le dopage des sites Si, montrent que l'élaboration de composés purs substitués par des cations pentavalents M^{5+} (P^{5+} , V^{5+}) de type $\text{La}_{9,17}\text{Si}_{5,5}\text{M}_{0,5}\text{O}_{26}$ contenant des lacunes cationiques ou un excès d'oxygène sont difficiles à synthétiser. Il semblerait que les cations pentavalents en positions tétraédriques inhibent l'incorporation d'oxygène interstitiel. Même si le composé $\text{La}_{9,17}\text{Si}_{5,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_{26}$ a pu être réalisé avec succès, sa conductivité ionique à une température de 800°C reste très faible ($8,3 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$) [49].

L'étude des éléments substituants ayant la capacité de se placer dans le site La ou Si, comme le magnésium Mg^{2+} , fournit des résultats intéressants. En effet, la substitution de La^{3+} (rayon = $1,15\text{Å}$) par Mg^{2+} (rayon = $0,65\text{Å}$) comme dans le cas de la composition $\text{La}_{8,67}\text{MgSi}_6\text{O}_{26}$ (**Figure I-4**) amène à une diminution drastique de la conductivité, tandis que le phénomène inverse est observé lorsque ce même cation substitue le cation Si^{4+} (rayon = $0,41\text{Å}$) (composition $\text{La}_{9,67}\text{Si}_{5,5}\text{Mg}_{0,5}\text{O}_{26}$) [52], [72], [78], [82]. Ces résultats vont dans le sens des constats précédents, où la **taille du cation dopant** a un effet sur les **propriétés de conduction**. Il semble important de privilégier une **substitution par des cations de taille supérieure à celle du cation substitué**. Les modélisations numériques menées par Tolchard [74] attribuent la diminution de la conductivité pour la composition $\text{La}_{8,67}\text{MgSi}_6\text{O}_{26}$ à la grande distorsion de la structure, causée par l'accommodation de cations Mg^{2+} , nettement plus petits que les cations La^{3+} . Cette déformation de la structure réduit fortement le mouvement/tilt des tétraèdres SiO_4 , ce qui aurait un effet néfaste sur la mobilité des ions O^{2-} au travers des canaux adjacents.

- **Étude des compositions dites non-stœchiométriques en oxygène**

L'existence d'un domaine de solution solide $\text{La}_{9,33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$ autour de l'apatite de référence est maintenant bien admise dans la communauté scientifique. L'ajustement de la quantité x d'oxygène et de lanthane conduit à la classification en deux sous-groupes des formulations d'apatite : l'une contenant des interstitiels d'oxygène dans les canaux de conduction ($x > 0$, compositions dites sur-stœchiométriques) et à l'inverse celles contenant des lacunes ($x < 0$, compositions dites sous-stœchiométriques).

Les travaux de Yoshioka [44] montrent les évolutions de la conductivité en fonction de la quantité de lanthane et donc d'oxygène dans les canaux de l'oxyapatites de type $\text{La}_x\text{Si}_6\text{O}_{1,5x+12}$ **Figure I-5**.

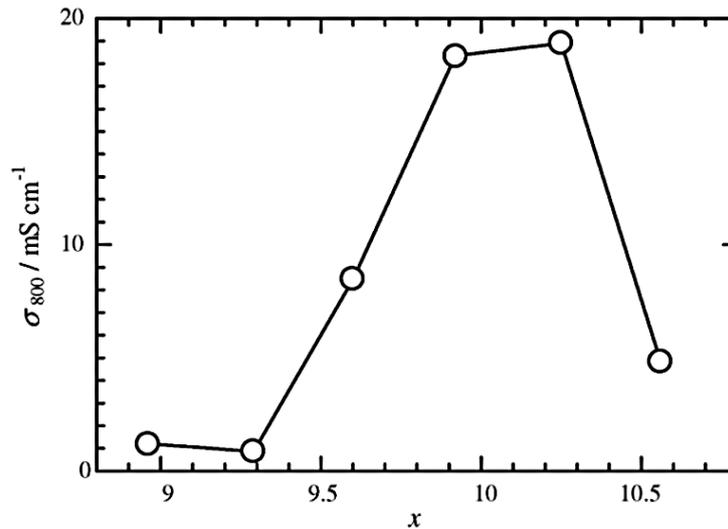


Figure I-5. Évolution de la conductivité d'une apatite de type $\text{La}_x\text{Si}_6\text{O}_{1,5x+12}$ en fonction de la teneur en lanthane [44]

Pour les **compositions $\text{La}_x\text{Si}_6\text{O}_{1,5x+12}$ sous-stœchiométriques en oxygène** ($x < 9,33$), Yoshioka montre qu'en diminuant la quantité d'ions O^{2-} dans les canaux de conduction (**Figure I-5**), la conductivité augmente très légèrement. Le fait de rajouter des lacunes anioniques sur les sites 2a facilite le transport des ions (*via* vraisemblablement le mécanisme linéaire et lacunaire proposé par Tolchard à la **Figure I-3**). Panteix et *al.* [83], à travers l'étude des oxyapatites dopées $\text{La}_{9,33-x}\text{Ca}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2-x/2}$ ($0 \leq x \leq 1$), a également observé que la création de petites quantités de lacunes d'oxygène génère une augmentation des valeurs de conductivité ($5,01 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ pour $x = 0,1$ et $1,00 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ pour $x = 0,25$). Cette évolution a également été attribuée au fait que la présence de lacunes anioniques augmente la probabilité de sauts des ions oxydes. Panteix observe que pour des valeurs x plus élevées tels que $x = 0,75$, la conductivité se dégrade ($2,51 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$). L'augmentation de la teneur en Ca^{2+} , qui se place préférentiellement sur le site 4f du lanthane, provoquerait un rétrécissement des canaux de conduction, associé à une diminution du nombre de porteurs de charges, défavorable à ce niveau au transport des ions. L'auteur complète en indiquant que la diminution de la conductivité pourrait également être liée à l'augmentation du nombre de défauts ponctuels dans la structure (Ca'_{La} et $\text{V}_\text{O}^{\circ\circ}$), dont l'association/interaction peut engendrer une diminution de la mobilité des ions.

Au contraire, comme illustré à la **Figure I-5**, dans le cas des **compositions sur-stœchiométriques en oxygène** $\text{La}_{9,33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$, l'ajout **d'interstitiels d'oxygène** dans les canaux de conduction amène à une augmentation très significative de la conductivité. Il est à noter que la conductivité se stabilise lorsque la quantité d'oxygène dans les canaux avoisine la valeur de 3, avant de chuter drastiquement. Au voisinage de l'insertion de 3 oxygènes par canaux, de nombreuses phases secondaires comme La_2SiO_5 ou $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ vont se former [40], [41], [45], [84]. Par ailleurs, ces phases secondaires sont connues pour être stables, difficiles à éliminer une fois formées, et peu conductrices ioniques [85]. Cette tendance indique que la quantité d'oxygène dans les canaux de conduction peut varier raisonnablement entre 1,5 et 2,5 par maille. L'étude structurale réalisée par Léon-Reina et *al.* [84] corrobore le fait que la limite maximale d'oxygène que les canaux de la structure oxyapatite peuvent

accepter est de 2,5 (amenant à la formulation non dopée : $\text{La}_{9,67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,5}$). En effet, au-delà de cette quantité maximale d'oxygène, la pureté des phases n'est plus assurée après synthèse, vraisemblablement à cause d'une distorsion trop importante du réseau pour accommoder ces ions interstitiels.

Les travaux de Tolchard et *al.* [36], [49] et d'un grand nombre d'auteurs [39], [40], [87], [88], [44], [46], [66], [75], [77], [82], [84], [86] ont confirmé que **l'ajout d'oxygènes interstitiels** provoque une **augmentation importante des propriétés de conduction ionique, qui serait également liée à un changement de mécanisme de conduction**. La comparaison entre les valeurs de conductivité et les énergies d'activation, dans le **Tableau I-3**, des compositions non dopées $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ($\sigma = 1,1 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$, 0,74 eV) et $\text{La}_{9,67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,5}$ ($\sigma = 1,3 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$, 0,62 eV), confirme l'amélioration des performances de l'oxyapatite silicatée de lanthane, et ce malgré la réduction du nombre de lacunes cationiques sur le site du lanthane. Du fait de la présence d'anions en positions interstitielles, le mécanisme de conduction lacunaire proposé pour les composés $\text{La}_8\text{Me}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ à la **Figure I-3** est remis en question.

En effet, Tolchard et *al.* [36] et Jones et *al.* [89] sont les premiers à proposer, dès 2003, un mécanisme de type interstitiel, le long d'un chemin « sinusoïdal », pour ces compositions sur-stœchiométriques en oxygène. Ce chemin, qui suit la direction de l'axe c des canaux de conduction, est représenté à la **Figure I-6** pour la composition $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$. Dans ce cas, la migration des ions oxyde se fait uniquement le long de sites interstitiels situés à la périphérie des grands canaux de l'oxyapatite. Bien que la stœchiométrie en oxygène soit respectée dans ce composé, les auteurs indiquent que des oxygènes en position 2a vont se déplacer en position interstitielle, à proximité des tétraèdres $[\text{SiO}_4]$. Le déplacement des anions, *via* ces sites interstitiels, entraîne une distorsion importante des tétraèdres, afin de faciliter leur déplacement. Contrairement à la composition totalement stœchiométrique $\text{La}_8\text{Sr}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, cette distorsion est facilitée par la présence de lacunes sur le site La. Dans ce cas, l'énergie d'activation calculée pour ce mécanisme est de 0,65 eV, ce qui est en bonne adéquation avec les résultats obtenus pour les matériaux polycristallins (**Tableau I-3**).

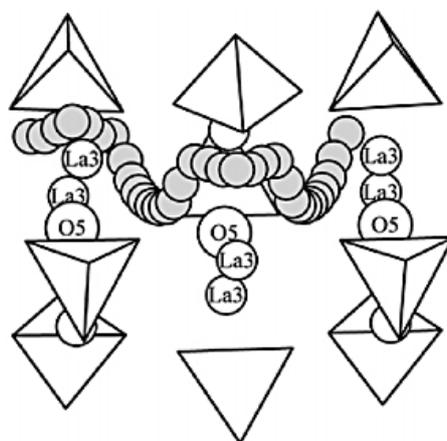


Figure I-6. Chemin de conduction sinusoïdal proposé par Tolchard et *al.* pour l'oxyapatite de composition $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ [36]

Quelques années après, les mécanismes de conduction du composé $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)\text{O}_2$ ont été étudiés au laboratoire IRCER, en combinant des simulations à l'échelle atomique avec des analyses structurales. Un second mécanisme de conduction a été proposé, basé également sur un mécanisme de type interstitiel [37]. Les ions oxygène interstitiels (**Figure I-7 (a)**) sont dans ce cas, positionnés à l'intérieur des grands canaux de conduction (et non en périphérie), provoquant une distorsion plus faible des tétraèdres $[\text{SiO}_4]$.

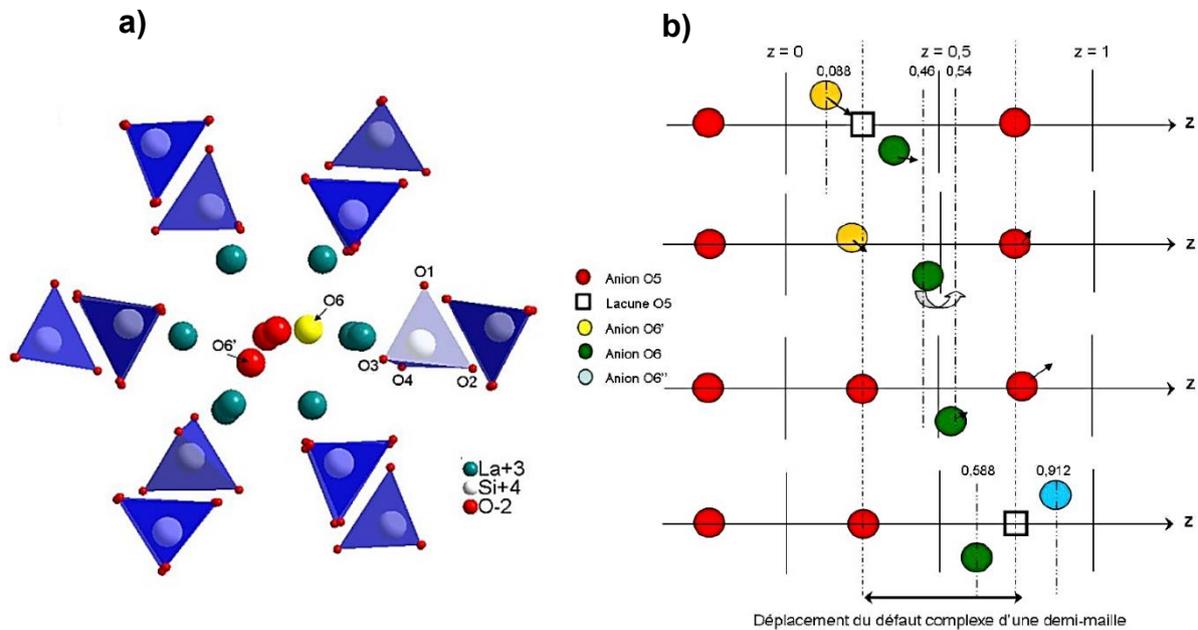


Figure I-7. (a) Localisation des ions oxygène interstitiels O_i (notés O_6 sur cette figure) et représentation du défaut complexe ($2^i, 1V^o$) selon une vue perpendiculaire à l'axe c . (b) Représentation schématique du déplacement du défaut complexe le long de l'axe c proposé par Béchade et al. [37]

Contrairement au mécanisme proposé par Tolchard, les oxygènes en position $2a$ sont associés au mécanisme de conduction. Ils vont se déplacer de leur site interstitiel et provoquer le déplacement de l'anion voisin, du site $2a$ vers une position interstitielle adjacente. Ce déplacement coopératif de deux ions provoque la formation d'un défaut complexe, constitué d'une lacune $V_o^{\bullet\bullet}$ sur le site $2a$, entourée de 2 oxygènes interstitiels O_i^{\bullet} . Ce défaut complexe ($2O_i^{\bullet}, V_o^{\bullet\bullet}$) se déplace principalement (voir exclusivement) le long d'un chemin sinusoïdal suivant l'axe c , via un mécanisme de type « push pull ». Ce mécanisme est illustré à la **Figure I-7 (b)** et peut également s'appliquer aux compositions sur-stœchiométriques en oxygène. L'énergie de migration calculée est égale à 0,32 eV, ce qui est inférieur à celle calculée pour le mécanisme de Tolchard [36], et en bonne adéquation avec l'énergie d'activation mesurée ($E_a = 0,35$ eV) le long de l'axe c de matériaux $\text{La}_{9,33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$ polycristallins, mais texturés [90]. En outre, un grand nombre d'études structurales [38]–[40], [84] et de simulations à l'échelle atomique [91]–[93], sur différentes compositions d'apatite et en fonction parfois de la température, ont permis de confirmer la localisation des interstitiels O_i^{\bullet} et le mécanisme proposé. Les auteurs tiennent cependant à rappeler que d'autres mécanismes de conduction peuvent également intervenir dans les autres directions de la maille et dans les conditions de fonctionnement des SOFC.

D'autres études ont ensuite cherché à déterminer l'influence du dopage du site La par des cations bivalents Me^{2+} (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) dans les compositions sur-stœchiométriques en oxygène. Dans le **Tableau I-3**, les valeurs de conductivité mesurées sur les compositions $La_9Me_1(SiO_4)_6O_{2,5}$ confirment l'augmentation de la conductivité observée par rapport à la composition $La_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ lors de l'ajout d'interstitiels d'oxygène. Néanmoins, les valeurs de conductivité obtenues, dans le cas d'un dopage par Ca ou Sr, sont très proches (autour de $1,5 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$) de celle obtenue sur le composé non dopé $La_{9,67}(SiO_4)_6O_{2,5}$, qui présente un nombre d'oxygènes interstitiels équivalent. Il est donc difficile, dans ce cas, de statuer sur l'effet du cation dopant sur la conductivité. Seule la substitution d'une partie des cations La^{3+} (rayon = 1,15 Å) par le plus gros des trois cations envisagés Ba^{2+} (rayon = 1,35 Å) permet de multiplier par 5 la valeur de conductivité ($\sigma = 6,6 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$) [49] par rapport à l'apatite non dopée $La_{9,67}(SiO_4)_6O_{2,5}$ ($\sigma = 1,3 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$), et de réduire la valeur d'énergie d'activation de 0,62 à 0,58 eV [94]. Cet effet de la taille du cation dopant corrobore les observations faites précédemment sur les systèmes stœchiométriques en oxygène. En outre, l'effet bénéfique de l'ajout d'interstitiels d'oxygènes semble compenser la réduction des performances attendues, du fait de la suppression des lacunes cationiques sur le site La.

Au bilan, de nombreux facteurs structuraux liés à l'ajout d'éléments dopants peuvent modifier la conductivité des oxyapatites. Les caractéristiques propres à l'élément dopant (rayon, charge partielle), associées à la proportion et au type de sites substitués, sont des facteurs clés pour l'optimisation des propriétés de conduction de ces oxyapatites. La majorité des études s'accordent sur le fait que **l'incorporation d'oxygène interstitiel** dans les grands canaux de conduction de la structure de l'oxyapatite est essentielle pour **améliorer les propriétés de conduction**. En effet, les conductivités les plus élevées ont toujours été observées pour les échantillons sur-stœchiométriques en oxygène, indiquant que les interstitiels d'oxygène jouent un rôle clé dans le mécanisme de conduction. La position des oxygènes interstitiels ainsi que la compréhension du mécanisme de conduction des ions O^{2-} dans ces systèmes complexes est encore source de diverses controverses. Cependant, les auteurs s'accordent sur le fait que le mécanisme de conduction à privilégier pour les oxyapatites silicatées soit de nature interstitielle, et qu'il puisse évoluer vers un mécanisme linéaire de type lacunaire selon la nature et la quantité de défauts dans la structure. Les tétraèdres SiO_4 , situés autour des oxygènes des grands canaux, en se relaxant, vont à la fois faciliter l'insertion d'ions O^{2-} en position interstitielle, et favoriser leur déplacement. La **diminution du nombre de lacunes cationiques** sur le site La joue un rôle clé sur la relaxation de ces tétraèdres, en **rigidifiant la structure et rendant plus difficiles les déplacements d'ions** [71], [83], [84].

En outre, **l'insertion de cation dopant**, comme Mg^{2+} , **sur le site Si** pour la composition $La_{9,67}Si_5MgO_{26}$ (**Figure I-4**) permet également **d'améliorer significativement les performances**, et d'obtenir des valeurs de conductivité proches de celles obtenues sur les compositions sur-stœchiométriques en oxygène, dopées ou non (**Tableau I-3**).

En conclusion, l'augmentation de la conductivité peut être vue comme un effet combiné entre les oxygènes en position interstitielle, les lacunes sur le site La, et les substitutions cationiques dans le tétraèdre SiO₄.

1.2.2.2 Lien entre la microstructure et la conductivité ionique

L'organisation structurale particulière des oxyapatites fait apparaître de grands canaux, orientés le long de l'axe c de la structure, contenant jusqu'à 2,5 ions par maille. Ces ions sont peu liés au reste du réseau, et peuvent se déplacer facilement le long de l'axe c (*via* un mécanisme interstitiel ou lacunaire), plutôt que le long des axes a et b. Ils sont à l'origine des propriétés de conduction observées dans les formulations dopées ou non RE_{9,33+2x}(XO₄)₆O_{2+3x}, et leur déplacement est fortement impacté par l'environnement local (relaxation des tétraèdres, défauts ponctuels/dopage sur les différents sites) en lien avec les formulations envisagées. Ainsi, dans les paragraphes précédents, un bilan du lien structure – composition - propriété a été établi. Dans cette nouvelle section, il s'agit de montrer l'effet de la microstructure et de l'orientation des cristaux dans le matériau massif, sur les performances électrochimiques.

1.2.2.1.4 Effet de la microstructure (porosité et taille de grains) sur la conductivité ionique

Dans cette section, une revue est réalisée sur l'impact de la porosité et de la taille des grains d'apatite sur la conductivité. En effet, nous verrons qu'il est également nécessaire de bien caractériser et maîtriser la microstructure des massifs en apatite pour optimiser pleinement ses performances.

Des travaux précédemment menés par Panteix [95], [96] à l'IRCER ont permis d'étudier l'influence de la porosité sur la conductivité de l'apatite de référence La_{9,33}(SiO₄)₆O₂. Pour cela, l'auteur a fritté sous charge des pastilles de poudre, en faisant varier la température entre 1350 à 1400°C, et la pression entre 24 et 35 MPa. La densité théorique des matériaux obtenus et caractérisés par impédance complexe est comprise entre 67 et 93% de la densité théorique. Au bilan, l'auteur observe une dégradation importante, à la fois de la conductivité et de l'énergie d'activation, lorsque la porosité dans le matériau augmente (**Figure I-8**). Il est donc nécessaire d'élaborer des matériaux purs et denses d'apatite pour optimiser les performances électrochimiques. Cependant, pour cela des traitements thermiques de frittage à haute température (> 1500°C), à la pression atmosphérique, sont généralement nécessaires [48], [88], [97], [98].

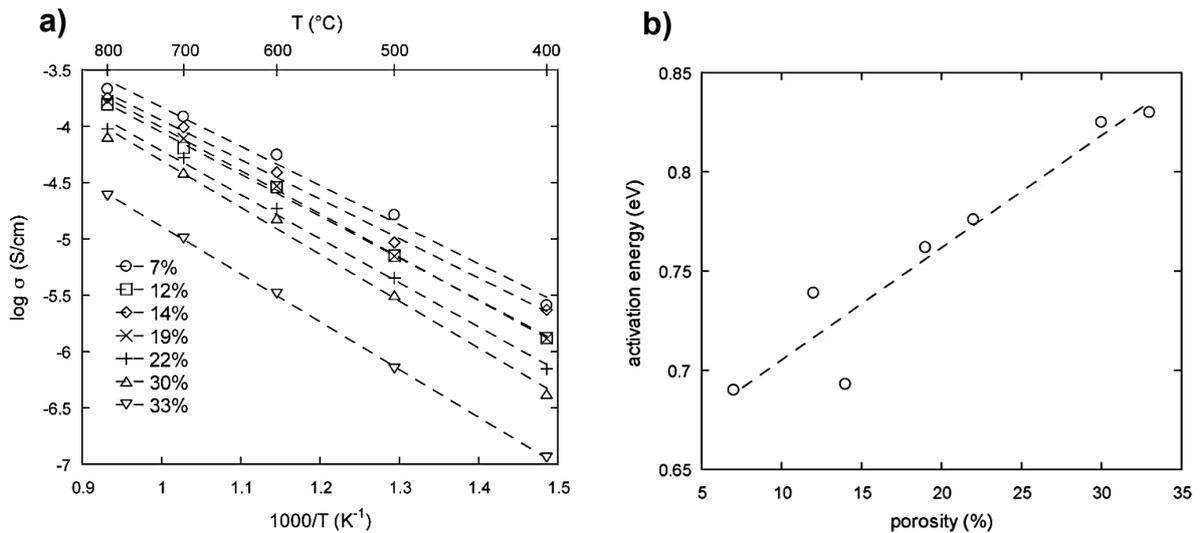


Figure I-8. Évolution de (a) la conductivité et de (b) l'énergie d'activation par rapport à la porosité du matériau [98]

Vasquez et al. [99] qui ont travaillé sur les techniques de frittage de matériaux polycristallins de composition $La_{9,33}(SiO_4)_6O_2$, ont pu montrer l'impact du procédé de frittage sur la taille des grains et sur la conductivité. Les échantillons ont été fabriqués à l'aide de trois procédés différents : le frittage flash dit SPS (*Spark Plasma Sintering*), le frittage conventionnel CS (*Conventional Sintering*) et le frittage réactif RS (*Reactive Sintering*). Quelle que soit la méthode employée, la densité des matériaux obtenus est supérieure à 93%. Pourtant, les microstructures obtenues pour ces trois matériaux sont très différentes, comme le montre la **Figure I-9**. Une augmentation nette de la taille des grains de la céramique est directement observable sur ces photos MEB (de l'échantillon SPS vers l'échantillon RS). Les tailles des grains sont de l'ordre de $2\mu m$ pour le frittage SPS ($1400^{\circ}C / 15$ min), $5\mu m$ pour le frittage CS ($1450^{\circ}C / 96$ h) et $12\mu m$ pour le frittage noté RS ($1650^{\circ}C / 10$ h).

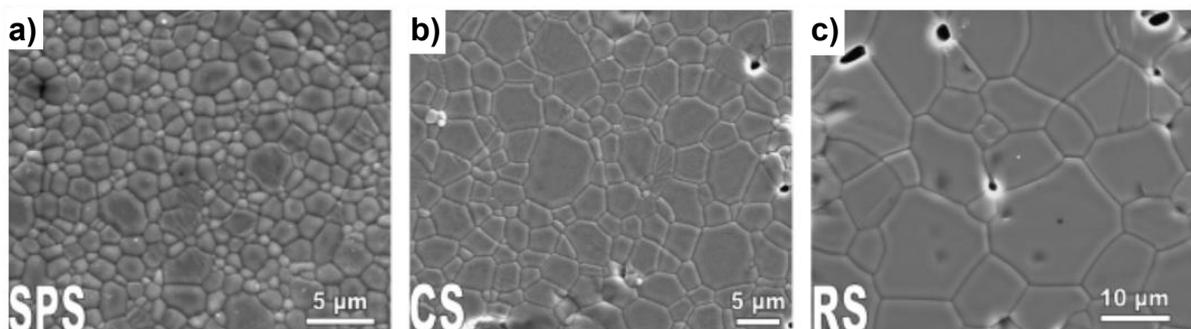


Figure I-9. Microstructures obtenues d'oxyapatites de composition $La_{9,33}Si_6O_{26}$ obtenues par différentes techniques (a) spark plasma sintering (SPS), (b) frittage conventionnel (CS) et (c) frittage réactif (FR) [99]

Les conductivités du grain (noté « bulk ») et des joints de grains (GB) ont été mesurées et la déconvolution des diagrammes de Nyquist (**Figure I-10**), a permis de déterminer l'impact de la porosité et de la taille des grains sur la conductivité totale.

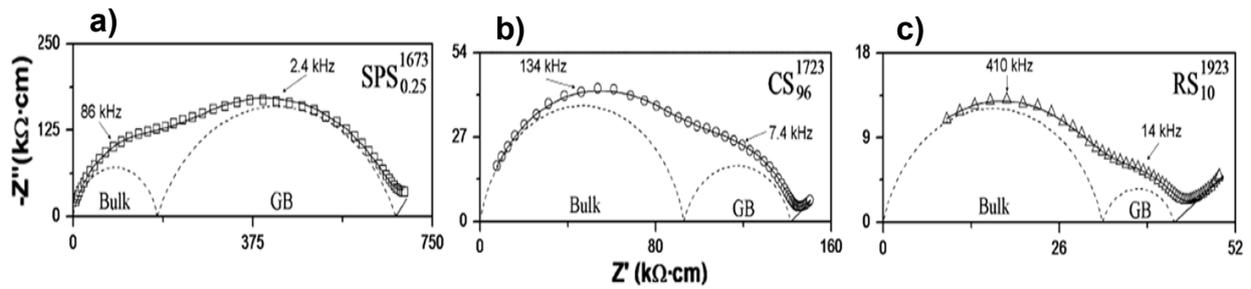


Figure I-10. Diagrammes de Nyquist pour les échantillons $La_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ obtenus par (a) spark plasma sintering (SPS), (b) frittage conventionnel (CS) et (c) frittage réactif (FR) [99]

Bien que la conductivité du bulk, dans les matériaux monophasiques avec une taille de grain micrométrique, soit habituellement considérée comme une propriété intrinsèque de la phase considérée, une légère augmentation de la conductivité est observée, lorsque la taille des grains dans la céramique augmente. En effet, les valeurs de conductivité du « bulk » augmentent légèrement selon le mode de frittage : $\sigma_{400^\circ C} = 5,7 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ pour le frittage SPS, $\sigma_{400^\circ C} = 1,1 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ pour le frittage CS, et $\sigma_{400^\circ C} = 3,1 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ pour le frittage RS. L'énergie d'activation quant à elle reste stable et égale à 0,65 eV. Ces différences ont été attribuées, dans le cas du frittage conventionnel CS, à une éventuelle altération faible de la composition d'oxyapatite due à une perte de SiO_2 qui aurait pu se volatiliser, en raison des longs temps de frittage ($1450^\circ C / 96h$). Dans le cas du frittage réactif RS ($1650^\circ C / 10h$), l'auteur évoque la formation probable d'hétérogénéités au niveau chimique au sein du matériau, dues à une réaction incomplète. En effet, quelques traces de La_2SiO_5 ont été détectées et pourraient affecter directement la conductivité. Ainsi, l'observation et la détermination de la conductivité du « bulk » pour ces trois matériaux, semblent indiquer une légère influence **de la taille des grains sur la conductivité** des grains dans la céramique.

L'observation des diagrammes de Nyquist laisse apparaître un effet plus notable sur la contribution dite des joints de grains (notée GB sur la **Figure I-10**). En effet, au fur et à mesure de l'augmentation de la taille des grains, la contribution des joints de grains sur la résistivité totale diminue notablement, jusqu'à devenir négligeable dans le cas de l'échantillon RS, contrairement à l'échantillon SPS où cette contribution GB est majoritaire sur le diagramme de Nyquist à $350^\circ C$. Le modèle de Brick-layer **Figure I-11** [100] suggère que dans les matériaux polycristallins monophasiques, les zones des joints de grains sont très souvent plus résistives que celles des grains. Par conséquent, un matériau avec une petite taille de grain, qui aura une densité élevée de joints de grains, devrait présenter une conductivité inférieure par rapport à un matériau de la même phase, mais présentant une plus grande taille de grain.

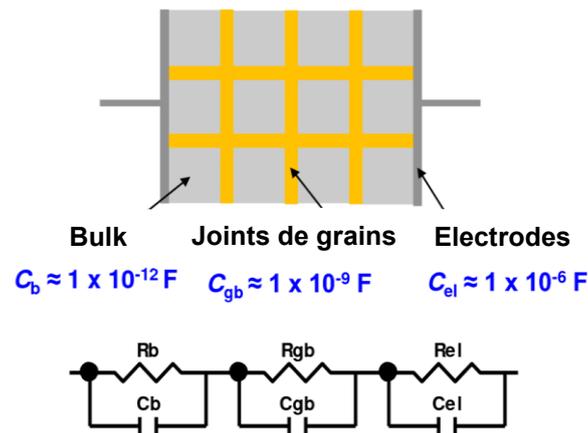


Figure I-11. Représentation schématique du modèle de Brick-layer [100]

Ce modèle corrobore les observations de Vasquez et *al.* [99], puisque les échantillons fabriqués par SPS, avec la plus petite taille de grains ($2\mu\text{m}$) et donc une plus grande densité de joints de grains, présentent une résistivité de joints de grains beaucoup plus élevée, diminuant ainsi la conductivité totale du matériau ($\sigma_{700^\circ\text{C}} = 3,0 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-4}$). La résistivité des joints de grains, pour les échantillons fabriqués par frittage réactif RS (qui présentaient une taille des grains moyenne de $12\mu\text{m}$), est beaucoup plus faible. Ce dernier est donc naturellement celui qui a la conductivité totale la plus élevée ($\sigma_{700^\circ\text{C}} = 1,3 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-4}$) parmi les échantillons étudiés. Il est important de souligner que la contribution des joints de grains ne peut pas être analysée uniquement du point de vue du modèle Brick-layer. D'autres facteurs tels que la composition et l'épaisseur de ces joints de grains, la ségrégation des impuretés, la formation d'une phase liquide, entre autres, auront autant d'effets sur les propriétés de conduction.

Plus récemment, Liu et *al.* [101] ont cherché à augmenter le taux de densification des matériaux sur-stœchiométriques en oxygène de type $\text{La}_{9,5}\text{Si}_6\text{O}_{26,25}$. Pour cela, la poudre d'apatite a été synthétisée par voie sol-gel afin d'augmenter la surface spécifique, et aussi la réactivité de la poudre, en vue de sa densification. Les poudres sont ensuite mises sous forme de pastilles et frittées (frittage conventionnel) entre 1500 et 1650°C avec différents paliers (de 6h à 96h), en vue d'augmenter la taille des grains, et voir les effets de la température et du temps de frittage sur la conductivité du matériau. Les taux de densification des échantillons obtenus ont tous une valeur avoisinant les 95% de densité relative. Les différentes microstructures et l'évolution de la conductivité des grains et joints de grains de ces matériaux, en fonction de la température de frittage, sont reportées à la Figure I-12.

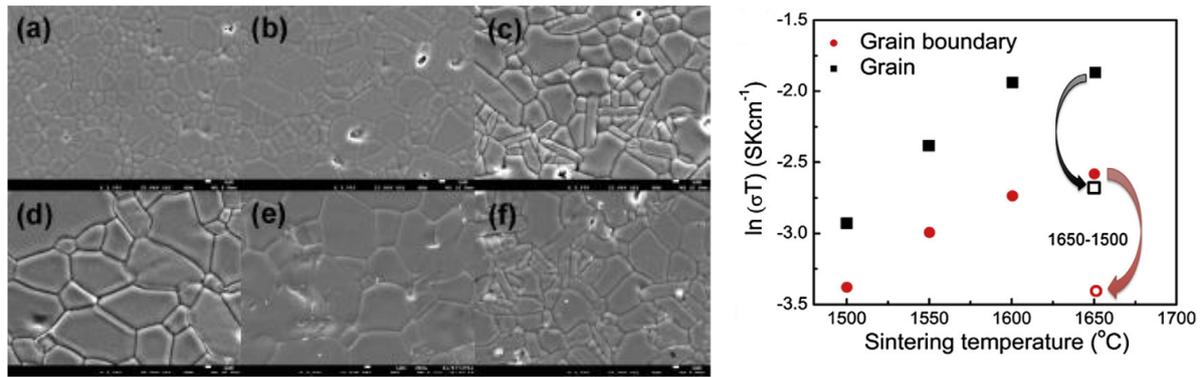


Figure I-12. Évolution de la conductivité des grains et joints de grains de matériaux $La_{9.5}Si_6O_{26.25}$, en fonction de la température de frittage (a) 1500°C, (b) 1550°C, (c) 1600°C, (d) 1650°C pendant 10 h, (e) 1650°C pendant 1 h suivi d'un post-recuit à 1500°C pendant 96h et (f) 1600°C pendant 6 h [101]

L'auteur observe, à la **Figure I-12**, une augmentation progressive de la conductivité à la fois du « bulk » et des joints de grains avec l'augmentation de la température de frittage de 1500 à 1650°C (sur des paliers de 10h). Un plateau semble atteint pour les températures au-delà de 1600°C. L'observation de la microstructure, à la **Figure I-12 (a-d)**, indique une nette augmentation de la taille des grains (de 2µm à 7µm) en fonction de la température de frittage. La densité relative de ces massifs est pourtant, quant à elle quasi constante, et avoisine la valeur de 95%. L'échantillon e, à la **Figure I-12**, a subi un long recuit à 1500°C pendant 96h, consécutif à un premier frittage plus court à 1650°C / 1h. C'est l'échantillon noté 1650 - 1500 sur la **Figure I-12** qui présente une chute brutale de sa conductivité, comparé à l'échantillon uniquement fritté à 1650°C/10h. Une étude comparative des microstructures de ces deux échantillons (d et e) n'indique pourtant aucun effet notable du recuit à 1500°/ 96h sur la taille des grains dans le massif. L'auteur attribue cette chute de la conductivité à la détection de phases secondaires isolantes ségréguées aux joints de grains pour l'échantillon e. En effet, la phase La_2O_3 est détectée aux joints de grains, et pourrait provenir d'une décomposition de la phase apatite du fait du temps de recuit. L'auteur évoque aussi un effet de la température de frittage et du recuit sur l'organisation structurale, et notamment sur de possibles distorsions du réseau, consécutives aux déplacements des ions et tilts des tétraèdres silicatés, sur la base des travaux de Zhang [102]. Dans les travaux menés au laboratoire par C. Bonhomme [103] sur l'effet de la température de frittage sur la conductivité des apatites de type $La_{10-x}Sr_xSi_6O_{27-x/2}$, une diminution de la conductivité a également été observée en raison de la ségrégation de phases secondaires (telles que La_2SiO_5 et/ou $La_2Si_2O_7$) situées principalement aux joints de grains (points triples), dans des échantillons frittés à des températures inférieures à 1450°C. En augmentant la température de frittage entre 1500°C et 1600°C, ces phases secondaires semblent disparaître, en association avec un accroissement de la taille des grains, confirmant également une nette amélioration des propriétés de conduction.

Au bilan, la porosité, la taille des grains et la densité de joints de grains semblent jouer un rôle sur la conductivité des matériaux apatite. Il semble primordial d'obtenir des **matériaux purs et denses (supérieur à 93% environ) pour réduire drastiquement la résistivité totale du matériau**. L'effet de la taille des grains, et consécutivement de la densité des joints de grains sur la conductivité doit encore être précisément évaluée. En effet, les auteurs s'accordent sur le fait que **l'augmentation de la**

température de frittage, en vue d'améliorer la densification, joue un rôle sur les valeurs de conductivité, mais l'origine de ces modifications reste à clarifier. L'augmentation de la taille des grains est un des éléments qui permet d'expliquer la diminution de la densité de joints de grains, et donc la diminution de la résistivité de ces derniers. Cependant, cet effet est souvent couplé à une modification ou apparition d'hétérogénéités chimiques locales, dans le grain et/ou les joints de grains, avec des phases secondaires qui peuvent venir ségréger aux joints de grains et modifier totalement les performances du matériau. Il est donc primordial de bien maîtriser à la fois la microstructure et la composition chimique du matériau désiré.

1.2.2.1.5 Effet de l'anisotropie des propriétés de conduction ionique

L'équipe de Nakayama en 1999 [71], [104] a été la première à mesurer les propriétés de conduction, parallèlement et perpendiculairement à l'axe c, de monocristaux de composition $Nd_{9,33}(SiO_4)_6O_2$, synthétisés par la méthode de fusion de zone ($T_{synthèse} > 1900^\circ C$). La Figure I-13 présente l'évolution des diagrammes d'Arrhenius, obtenus sur ces composés d'oxyapatites. Ces premiers travaux sur monocristaux ont ainsi permis de démontrer que la conductivité parallèle à l'axe c ($\sigma_{300^\circ C} = 1,7 \times 10^{-3} S \cdot cm^{-1}$, $E_a = 0,62 eV$), est d'un ordre de grandeur supérieure à celle mesurée perpendiculairement à l'axe c ($\sigma_{300^\circ C} = 1,1 \times 10^{-4} S \cdot cm^{-1}$, $E_a = 0,61 eV$) bien que l'énergie d'activation évolue peu.

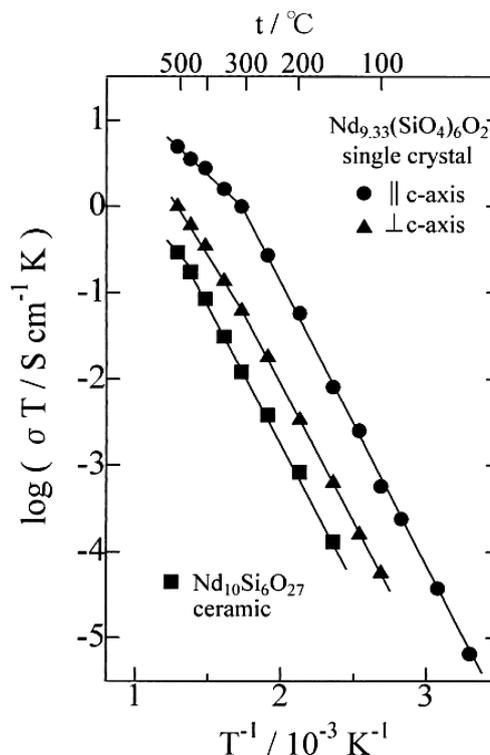


Figure I-13. Évolution de la conductivité mesurée parallèlement et perpendiculairement à l'axe c dans un monocristal de composition $Nd_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ [105]

Au début des années 2000, l'équipe d'Higuchi a élaboré et caractérisé des monocristaux d'oxyapatite avec différentes terres rares, tels que $Pr_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ et $Sm_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ [47], [106].

Ces travaux montrent que lorsque le numéro atomique de la terre rare sélectionnée augmente, la synthèse par fusion de zone est plus complexe du fait de l'apparition de fissures ou microfissures dans les monocristaux. La caractérisation de ces matériaux confirme les observations de Nakayama, sur le monocristal de $\text{Nd}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ [104], sur l'augmentation d'un ordre de grandeur de la conductivité parallèlement à l'axe c de la maille cristalline, par rapport à la conductivité mesurée perpendiculairement à ce même axe.

En 2013, Nakayama et son équipe réussissent à synthétiser un monocristal de $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ en utilisant une technique de croissance de monocristaux par contact à haute température (1750°C) d'un germe de monocristal d'oxyapatite et d'une céramique polycristalline polie miroir (méthode de Czochralski) [105]. Dans ce cas, la conductivité mesurée parallèlement à l'axe c, était jusqu'à 2 ordres de grandeur supérieure à celle mesurée perpendiculairement à l'axe c.

Plus récemment, Fukuda et al. [90], [107] ont mis au point un procédé original permettant d'obtenir divers matériaux denses polycristallins de compositions $\text{La}_{9,33+2x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x}$ ($0,01 \leq x \leq 0,13$) ayant la particularité d'être composés de cristallites d'apatite toutes orientées le long de l'axe c de la structure. Ce procédé consiste à superposer deux couches de réactifs ou composés définis du binaire $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (tels que les phases silicatées La_2SiO_5 et $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$), et les faire réagir à haute température ($> 1600^\circ\text{C}$ sur des paliers $> 10\text{h}$) par frittage réactif. Ce procédé sera détaillé plus précisément dans la **section I.4.3.1**. Contrairement aux études précédentes, l'auteur relève que l'énergie d'activation mesurée perpendiculairement à l'axe c (0,71 eV) est environ 2 fois plus élevée que celle mesurée parallèlement à l'axe c (0,35 eV). Ces écarts peuvent provenir d'un changement probable de mécanisme selon la direction de diffusion des ions O^{2-} , mais aussi du fait d'une contribution résistive supplémentaire des joints de grains, dans la direction perpendiculaire à l'axe c, liée aux contacts interfaciaux entre les cristallites orientées (non présents sur monocristal). En outre, la caractérisation de ces matériaux polycristallins texturés a permis de confirmer la valeur d'énergie d'activation calculée pour le mécanisme de type « push-pull » (**Figure I-7**). Très récemment, Fukuda et al. [108], [109] ont réussi à obtenir des monocristaux d'oxyapatite silicatée au lanthane substituée par du baryum, pour voir l'effet couplé du dopage et de l'orientation des cristaux sur la conductivité de l'apatite de référence $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$. Le bilan de ces mesures est donné sur la **Figure I-14** et **confirme l'intérêt à la fois d'orienter les cristaux d'apatite dans la céramique et d'optimiser la formulation en dopant le système.**

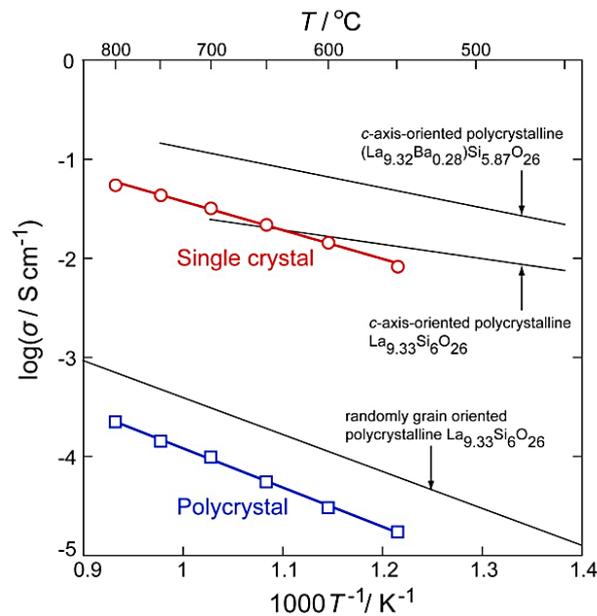


Figure I-14. Comparaison de la conductivité totale du composé $(La_{8,22}Ba_{1,78})(Si_{5,94}\square_{0,06})O_{26}$ mesurée sur un monocristal le long de l'axe c (en rouge), et sur un matériau polycristallin non texturé (en bleu)

Toutes ces études ont permis d'établir **l'importance du contrôle de l'orientation des cristaux dans le matériau** pour maîtriser la forte anisotropie de ces performances électrochimiques. Le gain de conductivité pour une même composition est souvent bien plus intéressant que celui obtenu par dopage du système, ou en optimisant les paramètres classiques de la microstructure (taille de grains, porosité). Ces résultats ouvrent de nombreuses perspectives d'optimisation des performances de ces matériaux et ont eu pour effet de déclencher un grand nombre d'études, sur le développement de nouveaux procédés, visant à élaborer des matériaux oxyapatite fortement texturés [63], [90], [110]. Les différentes méthodes proposées jusqu'à présent seront expliquées plus en détail dans la **section I.4.3.1** en vue d'identifier un procédé intéressant pour l'élaboration de matériaux d'apatite.

I.2.3 Applications principales des oxyapatites silicatées

Les matériaux dopés ou non d'oxyapatites silicatés, contenant des terres-rares, se retrouvent le plus souvent dans des applications dans les domaines de l'optique, de l'aéronautique et de l'énergie. Leur composition et microstructure varient selon la nature des propriétés recherchées.

Les matériaux oxyapatites sont étudiés dans le domaine de l'optique pour leurs propriétés de photoluminescence. Les diodes électroluminescentes blanches (WLED), pour exemple, sont de plus en plus attrayantes en raison de leur faible consommation d'énergie, de leur durabilité élevée, et d'autres caractéristiques en lien avec le respect de l'environnement. La grande flexibilité des oxyapatites permet d'incorporer différents éléments dopants dans leur structure, et d'héberger ainsi divers ions, de la famille des terres rares, connus pour leurs propriétés actives de luminescence. Actuellement, il a été démontré que l'incorporation d'euporium (Eu) dans la structure apatite, permet d'améliorer la stabilité chimique et

thermique des diodes, ainsi que leurs propriétés de photoluminescence [17], [111], [112]. Tout comme dans le cas des propriétés électrochimiques, le dopage de ces structures ouvre un large panel de compositions chimiques et d'amélioration des propriétés de photoluminescence.

Dans le domaine de l'aéronautique, l'utilisation ou la formation de phases oxyapatites fait partie d'une stratégie pour limiter la dégradation des revêtements et/ou des barrières thermiques, utilisés dans les turbines à gaz, et soumis à des sources fondues de silice, et/ou autres oxydes d'aluminium, de calcium et de magnésium (appelés CMAS), présents dans l'atmosphère (sables). Du fait de leur grande stabilité chimique, les phases apatites semblent contribuer à l'inhibition de l'infiltration de ces dépôts fondus au sein des barrières thermiques [113]–[116].

Cependant, c'est dans le domaine de l'énergie où ce type de matériaux attirent le plus d'attention. Leurs propriétés de conductivité ionique élevée, mentionnées tout au long du chapitre, laissent envisager une application potentielle en tant qu'électrolyte dans les piles à combustible à oxyde solide SOFC (SOFC : *Solid Oxide Fuel Cells*) décrites en [annexe 1](#). Ces matériaux présentent l'avantage de pouvoir fonctionner à plus basse température que les électrolytes traditionnels, fabriqués à partir de zircone stabilisée à l'yttrium (YSZ), tout en conservant une conversion d'énergie optimale du système complet [19], [50], [117]–[120].

Parmi l'ensemble des matériaux envisagés pour la fabrication des électrolytes pour piles à combustible à oxyde solide (SOFC), mentionnés en [annexe 1](#), les matériaux oxyapatites sont aujourd'hui classés comme les plus prometteurs. En effet, parmi les propriétés attendues pour ce type d'application, les matériaux d'apatite permettent de répondre aux principales résumées ci-dessous :

- Les valeurs de conductivité mesurées à des températures intermédiaires (700°C - 800°C) sont supérieures à celles de l'électrolyte YSZ, utilisé à ce jour.
- Ils présentent une conductivité ionique pure.
- Leur structure, constituée de tétraèdres SiO_4 , est très stable chimiquement, et dans une large gamme de pressions partielles d'oxygène (1-20 atm) [59], les conditions atmosphériques à l'intérieur d'une pile à combustible étant très variables (atmosphère très oxydante côté cathode et très réductrice côté anode).
- La grande souplesse de sa structure permet d'accepter un grand nombre d'éléments substituants et ouvre un large panel d'optimisation de ses performances.
- La présence de grands canaux, dirigés le long de l'axe c de la structure, lui confère une forte anisotropie de ses propriétés de conduction ionique, qui peut être maîtrisée par l'emploi de procédés de mise en forme adéquats.

I.3 Principales voies d'élaboration des matériaux oxyapatites silicatées

Dans cette section, une revue de différentes voies de synthèse et procédés de mise en forme, principalement utilisés pour l'élaboration des matériaux oxyapatites, est mentionnée.

Les étapes de synthèse et notamment de frittage des poudres requièrent le plus souvent des traitements thermiques à haute température ($> 1500^{\circ}\text{C}$) [48], [88], [97], [98]. Ces travaux ont ouvert la voie au laboratoire, sur la recherche et l'optimisation des procédés de synthèse par voie solide [85], [121] des poudres d'apatite, mais aussi sur l'utilisation de procédés de mise en forme innovants, tels que le coulage en bande [103] [122], [123], la projection plasma [124], ou encore l'électrophorèse [125] pour améliorer la densification des matériaux. D'autres auteurs ont également travaillé sur la mise au point de procédé de synthèse par voie sol-gel [20], [46], [126]–[129], ou par voie hydrothermale [54], ou encore par mécano-synthèse [130], [131] de poudre d'apatite, en vue de réduire les températures et durées des traitements thermiques de synthèse, puis de frittage, pour obtenir des pièces de haute densité.

Ainsi, le choix du mode de synthèse des poudres puis du procédé d'élaboration dépendra des propriétés finales recherchées.

I.3.1 Voie de synthèse des poudres d'oxyapatites

I.3.1.1 Synthèse par voie solide

La synthèse par réaction à l'état solide est l'une des techniques les plus utilisées dans la préparation de poudres polycristallines, par réaction directe d'un mélange de poudres ou précurseurs. Dans ce type de synthèse, il existe des difficultés cinétiques dues aux différences structurales entre les réactifs et les produits de réaction. Cette réorganisation structurale générée lors de la réaction à l'état solide nécessite un niveau d'énergie assez élevé, c'est pourquoi ce type de synthèse doit être réalisé à des températures très élevées. La vitesse de réaction sera déterminée principalement par les zones de contact entre les solides du mélange de départ, et donc les surfaces des réactifs, la vitesse de nucléation de la phase à synthétiser, et les vitesses de diffusion des ions à travers les phases et notamment à travers la phase à synthétiser [132]–[134]. C'est pourquoi il est recommandé d'utiliser des poudres de départ avec des particules de petite taille et présentant une surface spécifique élevée.

La réaction à l'état solide est la méthode de synthèse principalement utilisée pour la fabrication des silicates de terres rares [50], [88], [117], [121], [135], [136]. Dans le cas des oxyapatites, les poudres de départ sont généralement les oxydes La_2O_3 et SiO_2 . L'oxyde de lanthane est un composé très hygroscopique, et donc très instable, qui nécessite un traitement thermique préalable. Celui-ci est généralement calciné à 1000°C pendant une heure pour éliminer les hydroxydes et oxycarbonates de lanthane formés. Cependant, cela ne permet pas toujours de maîtriser et d'obtenir une poudre pure de façon reproductible. D'autres études ont proposé un protocole où l'oxyde de lanthane est remplacé par le composé hexagonal $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, plus stable sous air, pour la synthèse d'oxyapatites $\text{La}_{9,33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$ ($-0,2 < x < 0,27$) [121], [135].

L'obtention d'un produit de haute pureté nécessite également d'obtenir des mélanges homogènes en réactifs solides, ce qui n'est pas toujours aisé et se traduit par la formation de phase(s) secondaire(s). Dans le diagramme de phase du système $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, présenté dans la **Figure I-1**, la phase oxyapatite est entourée de deux autres composés définis, La_2SiO_5 et $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, qui peuvent se former également dans le mélange et nuire aux performances électrochimiques [123]. Il faut donc éviter leur formation lors de la synthèse pour limiter leur impact néfaste [117], [127], [137]–[140]. C'est pourquoi il est souvent nécessaire d'associer des traitements thermiques à haute température sur des temps longs, en alternance avec des étapes de broyage répétées pour obtenir une poudre monophasée par réaction à l'état solide [41], [45], [84], [87], [141]. Afin d'améliorer la pureté de ce type de matériau après synthèse, d'autres méthodes comme la voie sol-gel ont été explorées, et rapportées dans différents travaux de recherche.

1.3.1.2 Synthèse par voie liquide : Méthode sol-gel

Le procédé de synthèse sol-gel permet d'obtenir des phases pures sans nécessiter de processus de broyage et de calcination répétés, et les températures de synthèse sont plus basses par rapport à la méthode par voie solide. Ce procédé commence par la synthèse d'une suspension colloïdale de particules solides (sol), par hydrolyse et condensation, menant à la formation d'un matériau solide rempli de solvant (gel). Le solvant est éliminé du gel en le laissant reposer à température ambiante pendant une période appelée vieillissement, au cours de laquelle le gel libère le solvant et l'eau résiduelle. À la fin du temps de vieillissement, il y a généralement des résidus de solvant et d'eau dans le matériau et la taille des pores est considérable. C'est pourquoi le matériau est finalement soumis à un traitement thermique [142].

Différents travaux de recherche ont montré comment, grâce à cette technique, il est possible d'obtenir des poudres d'oxyapatites pures à des températures de synthèse relativement basses (800°C - 1000°C) et des matériaux denses (90-95% de densité) après frittage conventionnel dès 1400°C [20], [46], [126]–[129]. La taille des grains des poudres obtenues après synthèse est comprise dans une gamme de 30 à 150 nm. Ces poudres, après synthèse, sont souvent fortement agglomérées et nécessitent une étape de broyage ou de dispersion, qui sera bénéfique pour le processus final de frittage et de densification du matériau [20], [126], [128], [129]. L'observation de la microstructure de ces matériaux confirme une nette amélioration de la densification du matériau, mais elle montre également que la taille des grains est souvent réduite à quelques microns (environ 0,5 μm à 3 μm), contrairement aux matériaux obtenus après synthèse par voie solide classique, et frittés à des températures jusqu'à 200°C supérieures (taille des particules souvent plus proche de la dizaine de microns).

L'un des inconvénients majeurs de la production de poudres d'oxyapatites par la méthode sol-gel est la taille des grains relativement faible qui ne permet pas de garantir des propriétés de conduction optimale dans le matériau final [20], [126], [128]. En effet, comme indiqué dans la **section I.2.2.1.5**, un matériau oxyapatite avec une petite taille de grain subira des pertes de conductivité totale, en raison de la contribution résistive importante générée par la haute densité des joints de grains. Pour rappel, la conductivité ionique mesurée à 800°C pour une oxyapatite de type $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ synthétisée par la

méthode sol-gel ($\sigma = 7,3 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$) [128] est nettement inférieure à celle mesurée sur un même composé issu d'une poudre synthétisée par voie solide ($\sigma = 2,02 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$) [98].

I.3.2 Procédés d'élaboration de couches d'apatite texturées

Les poudres d'oxyapatites fabriquées à partir des procédés de synthèse mentionnés ci-dessus doivent ensuite être mises en forme pour obtenir une céramique dense. Les procédés classiques tels que le pressage uniaxial, associé à un frittage conventionnel permettent d'élaborer des matériaux polycristallins avec une orientation des grains aléatoire. Comme vu dans la [section I.2.2.1.4](#), la fabrication de monocristaux de type $\text{RE}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ par Nakayama [70] a permis de mettre en évidence la forte anisotropie des propriétés de conduction ionique dans ces matériaux. La conductivité obtenue parallèlement à l'axe c, est beaucoup plus élevée que lorsqu'elle est mesurée perpendiculairement à ce même axe. Il est donc intéressant de tirer parti de cette anisotropie en trouvant des techniques et procédés permettant d'orienter les grains dans la céramique massive. Différentes méthodes d'obtention d'une oxyapatite à microstructure orientée ont été rapportées dans la littérature et une liste exhaustive est présentée ci-dessous.

1.3.2.1 Procédés de dépôts de couches minces en phase vapeur ou liquide

La pulvérisation magnétron est une technique utilisée pour élaborer des dépôts de type couche mince. Cette technique permet d'obtenir des couches de très faibles épaisseurs, très homogènes, avec d'excellentes propriétés mécaniques et physiques. En utilisant cette technique, des couches minces de composition $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$, texturées selon l'axe c ont été réalisées à des températures de calcination relativement basses (900°C) [143], [144]. La conductivité ionique obtenue pour ces films minces d'oxyapatite à 750°C est de $1,2 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$. Cette technique de pulvérisation par magnétron a également été utilisée pour réaliser des couches minces de silicates de lanthane, tels que La_2SiO_5 et $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, qui ont été mises en contact pour former une apatite orientée par diffusion réactive entre ces deux composés à une température de 1100°C [145]. Une autre technique de fabrication de couches minces, telle que le dépôt chimique (Chemical solution deposition CSD) peut également être citée [146], [147]. Les couches minces sont obtenues par cristallisation d'un film précurseur amorphe d'oxyapatite de silicate de lanthane initialement déposé, puis calciné à 900°C . Cependant, ces films sont très poreux, ce qui peut avoir un impact néfaste sur la conductivité, et ne permet pas de répondre au cahier des charges de l'électrolyte (étanchéité).

1.3.2.2 Procédés utilisant des sels fondus

Cette technique, très particulière, permet d'obtenir des matériaux d'oxyapatites orientés de grandes dimensions. Un verre trempé CALS ($\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) porté à l'état fondu a été utilisé comme

précurseur pour faire cristalliser une couche d'apatite texturée de composition $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ [21]. Cependant, une forte variation du degré d'orientation a été observée de l'extérieur vers l'intérieur de l'échantillon. Cela implique que la conductivité sur toute l'épaisseur de l'échantillon n'est pas constante, et qu'il y aura donc des écarts dans la conductivité ionique globale du matériau.

1.3.2.3 Frittage sous champ magnétique et autres techniques haute température

L'application d'un champ magnétique entre 10T et 12T lors de la consolidation d'une pièce céramique, réalisée par coulage d'une barbotine (slip casting), a également été l'une des stratégies étudiées pour obtenir des oxyapatites texturées de composition chimique $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ [148]. Les pièces coulées sont séchées à l'air, puis densifiées par pressage isostatique à froid sans perturber l'orientation des particules. Le frittage final a été effectué à des températures élevées (1600°C) pendant 10 heures. La valeur de conductivité mesurée parallèlement à l'axe c dans le matériau est jusqu'à 1,5 ordre de grandeur supérieure à la conductivité rapportée pour une oxyapatite de même composition, mais mesurée dans la direction perpendiculaire [43] [148].

Des techniques combinant fusion et solidification rapide, telles que la fusion à l'arc, ont également été rapportées dans la littérature [149]. L'élaboration de matériaux oxyapatites de type $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ a montré que cette technique a l'avantage de fournir un mélange hautement homogène des matières premières à l'échelle atomique, et permet la préparation de matériaux hautement texturés. Dans ce cas, une conductivité de $1,3 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à une température de 500°C a été mesurée, bien que la composition réelle des cristaux soit à confirmer.

1.3.2.4 Frittage réactif de bicouche de réactifs obtenus par co-pressage

Le professeur Fukuda et son équipe [90] ont été parmi les premiers chercheurs à publier sur les oxyapatites polycristallines texturées en 2011. Leur technique repose sur la diffusion/réaction entre deux pastilles denses de réactifs assemblées par co-pressage. Deux composés du système binaire $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, ont été choisis pour ce travail : La_2SiO_5 de la région riche en La_2O_3 , et $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ de la région riche en SiO_2 . À partir de la diffusion réactive à l'interface de ces deux précurseurs, une oxyapatite orientée de type $\text{La}_{9,33+2x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x}$ se forme le long de la direction de diffusion, comme le montre la **Figure I-15**. Cette nucléation/germination de cristaux orientés d'apatite dans ces « sandwich » $\text{La}_2\text{SiO}_5 / \text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ a lieu à des températures élevées (1600°C), avec des paliers allant jusqu'à 100 heures.

La composition et l'homogénéité de l'apatite $\text{La}_{9,33+2x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x}$ formée ont été étudiées en utilisant un microanalyseur à sonde électronique (EPMA : *Electron Probe Micro Analysis*) le long d'une tranche du matériau obtenu. Cela a permis d'identifier que la stœchiométrie en oxygène de l'apatite formée varie progressivement le long de la direction de la diffusion ($0,01 \leq x \leq 0,13$). Cela implique que

la conductivité le long de la couche d'oxyapatite peut légèrement varier. Les valeurs de conductivité moyennes mesurées, le long de l'axe c de cette apatite orientée, varient entre $2,4 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ à 300°C et $2,39 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à 700°C , avec une énergie d'activation moyenne de $0,35 \text{ eV}$. À titre de comparaison, la conductivité mesurée perpendiculairement à l'axe c, est de $1,6 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ à 350°C , avec une énergie d'activation de $0,71 \text{ eV}$ [107].

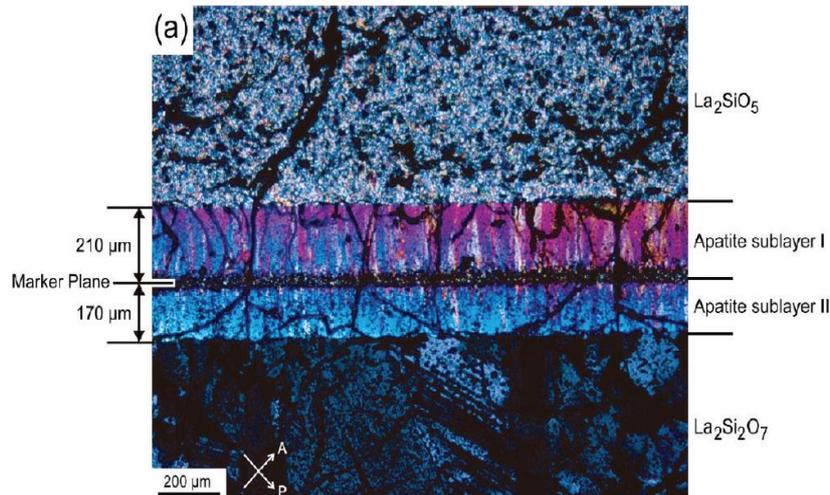


Figure I-15. Cristaux d'oxyapatite orientés obtenus par diffusion réactive entre les phases solides La_2SiO_5 et $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ [90]

Dans ces travaux [90], [107], [150]–[152], il est rapporté que la croissance de la couche d'apatite orientée est contrôlée par une diffusion en volume des espèces, et les mécanismes envisagés diffèrent de chaque côté de l'interface. En effet, sur la figure I-14, deux phases apatites sont identifiées comme sous-couche I et sous-couche II.

Les informations rapportées dans ces travaux ne permettent cependant pas de définir clairement les mécanismes de formation qui se produisent, ou la cinétique lors de la croissance des cristaux d'apatite. Les coefficients de diffusion des ions La^{3+} et Si^{4+} à travers la phase apatite n'ont pas été rapportés dans la littérature, ce qui permettrait une meilleure maîtrise et compréhension du processus. En outre, il s'agit d'un procédé peu reproductible et les épaisseurs et la composition chimique de la couche d'apatite formée sont encore difficilement contrôlées. Ces différents points seront repris de façon plus détaillée dans le **chapitre IV**.

Récemment d'autres combinaisons telles que $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7 / \text{La}_2(\text{Si}_{0,833}\text{Ge}_{0,167})\text{O}_5 / \text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ou $\text{La}_2\text{SiO}_5 / \text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ dopé avec du BaO, ou encore une couche d'apatite silicaté dopée avec BaO / La_2SiO_5 , ont également été étudiées. Ces empilements ont permis d'obtenir avec succès un matériau apatite parfaitement texturé, selon l'axe c, et avec pour composition $\text{La}_{9,33}(\text{Si}_{0,87}\text{Ge}_{0,13})_6\text{O}_{26}$ et $(\text{La}_{9,32}\text{Ba}_{0,28})(\text{Si}_{5,87}\text{Ge}_{0,13})\text{O}_{26}$ [108], [153]. Une autre variante de ce procédé a également été proposée, où la diffusion réactive n'est pas générée entre deux réactifs solides, mais entre un solide et un composé en phase vapeur pour obtenir les combinaisons originales suivantes : $\text{La}_2\text{SiO}_5 / [\text{SiO} + 1/2\text{O}_2]_{(g)}$, $\text{La}_2\text{GeO}_5 / [\text{GeO} + 1/2\text{O}_2]_{(g)}$ et $\text{La}_2\text{SiO}_5 / \text{B}_2\text{O}_{3(g)}$ [110] [64] [154].

Les travaux de thèse d'A. Pons initiés en 2014 au laboratoire IRCER [155], avaient pour objectif d'étudier la faisabilité de remplacer la technique de co-pressage, utilisée par le Pr. Fukuda, par un procédé avec une vision plus industrialisable et plus reproductible. Dans ce cas, le procédé de coulage en bande a été mis en œuvre afin de réaliser des architectures multicouches, alternant des bandes de phases $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et La_2SiO_5 . (Figure I-16).

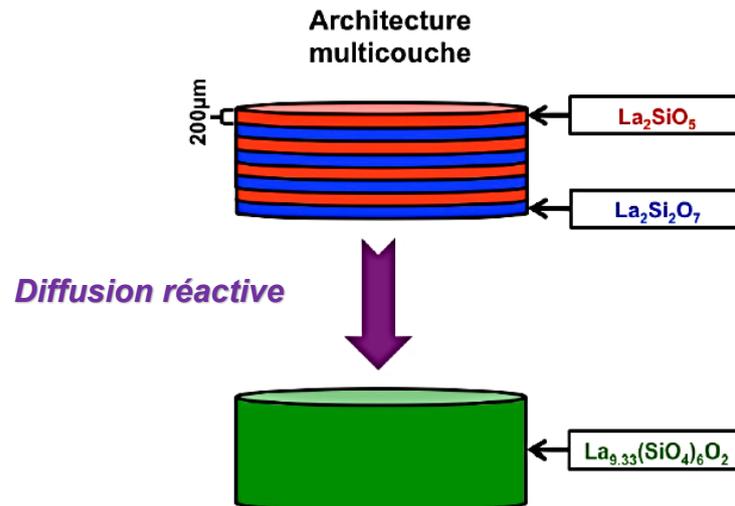


Figure I-16. Schéma d'un empilement multicouche réalisé par coulage en bande de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et La_2SiO_5 [123]

La réduction de l'épaisseur des bandes et l'ajustement du nombre de couches alternées dans le multicouche, devraient permettre d'augmenter la réactivité entre les réactifs, et de mieux maîtriser l'épaisseur et la composition chimique de l'apatite formée par frittage-réactif, par rapport aux matériaux obtenus par Fukuda.

Cependant, ces travaux préliminaires ont soulevé une instabilité de la phase La_2SiO_5 à haute température impactant le processus de la germination/croissance des cristaux d'apatite dans la couche de ce réactif. L'auteur a également été confronté à de grandes difficultés quant à la synthèse des précurseurs utilisés (La_2SiO_5 et $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$). La reproductibilité et pureté des phases obtenues n'a pas été garantie. Enfin, ces travaux ont également soulevé le fait que la grande stabilité de la phase $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ pouvait être un frein à la diffusion des espèces à l'interface et dans l'obtention d'une couche importante d'apatite. En effet, cette phase n'a jamais pu être entièrement consommée aux interfaces des multicouches, et son utilisation a donc été suspendue.

I.4 Bilan

La revue bibliographique sur ces matériaux appelés oxyapatites a permis de constater les bonnes propriétés de conduction ionique qu'ils présentent, du fait de leur structure cristalline particulière, et

notamment aux grands canaux de conduction dirigés selon l'axe c. En outre, ce chapitre a permis de mettre en lumière la nature des liens structure – microstructure – conductivité et de mieux cibler les nombreux facteurs à ajuster pour mieux optimiser les performances de ces matériaux. La grande flexibilité de la structure apatite a fait émerger un grand nombre de recherches sur l'optimisation des compositions d'apatite, en dopant ou non ce système. Il semble que l'introduction d'oxygène interstitiel dans la structure soit un des facteurs clés pour booster les performances des silicates de lanthane, qui constituent des formulations de référence dans le domaine. L'insertion de cations de rayon plus important que l'élément substitué (sites Si et/ou La) semble également être favorable à la mobilité des ions dans les canaux de conduction.

La microstructure, au travers de la porosité et de la taille des grains, peut également être optimisée, bien que ces éléments restent à confirmer, du fait de la présence d'impuretés qui peuvent ségréger aux joints de grains et faire chuter la conductivité. Il ressort enfin que le point essentiel à prendre en compte est la grande anisotropie des propriétés de conduction, qu'il convient de maîtriser par l'emploi de procédés adaptés, décrits dans la dernière partie de ce chapitre. En effet, un gain de conductivité, allant jusqu'à deux ordres de grandeur, peut être obtenu dès lors que le matériau est texturé selon la direction des canaux de conduction (axe c). Parmi les différentes voies envisageables, c'est la méthode de diffusion réactive entre deux solides qui a été retenue pour cette étude, en raison de sa facilité de mise en œuvre.

Les travaux engagés dans cette thèse ont donc eu pour vocation de poursuivre les efforts engagés sur l'élaboration de multicouches de réactifs par la voie du coulage en bande, pour obtenir des oxyapatites denses et texturées, et d'ouvrir vers de nouveaux procédés tels que l'électrophorèse (qui seront décrits dans les **chapitres III** et **IV**). En effet, ces procédés présentent de multiples avantages dont le fait de mieux maîtriser les épaisseurs des couches de réactifs, et d'être des procédés industriellement viables à grande échelle. La combinaison de réactifs La_2SiO_5 / $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, étudiée précédemment au laboratoire, a été abandonnée pour être remplacée par une nouvelle combinaison La_2SiO_5 / SiO_2 , plus simple à mettre en œuvre. En effet, la silice est un composé directement accessible, peu coûteux, et la phase La_2SiO_5 permet d'obtenir facilement des cristaux d'apatite (mais restant à optimiser), d'après les travaux menés précédemment au laboratoire. Dans ce cas, seule la phase La_2SiO_5 devra être synthétisée. La synthèse par voie solide de ce composé étant peu documentée dans la littérature, une étude complète a dû être réalisée pour définir un protocole fiable et reproductible. Le **chapitre II** sera consacré à cette étude et à un bilan des mécanismes réactionnels mis en jeu lors de la formation des silicates de terre-rare.



Chapitre II

Synthèse et caractérisations des réactifs utilisés pour les assemblages La_2SiO_5 / SiO_2





2

Synthèse et caractérisations des réactifs utilisés pour les assemblages $\text{La}_2\text{SiO}_5 / \text{SiO}_2$

Comme mentionné dans le premier chapitre, ces travaux portent sur l'élaboration de matériaux polycristallins orientés d'apatite par frittage réactif entre couches denses de divers réactifs du diagramme de phase $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Les phases sélectionnées pour l'élaboration de ces couches réactives sont La_2SiO_5 et la silice. La silice présente l'avantage d'être directement disponible sous forme commerciale, et sous de multiples variétés (amorphe, cristalline, colloïdale). La phase La_2SiO_5 , non disponible sous forme commerciale, doit être synthétisée. La méthode de synthèse retenue pour ces travaux est la réaction par voie solide entre les oxydes constitutifs: La_2O_3 et SiO_2 .

Ce deuxième chapitre vise ainsi à mettre au point un protocole de synthèse simple, fiable et reproductible, pour l'obtention de la phase La_2SiO_5 , à laquelle peu de travaux sont consacrés dans la littérature. En effet, une première partie de ce chapitre est dédiée à un état de l'art sur les voies de synthèse et problématiques associées. Des premiers essais, basés sur l'expertise acquise au laboratoire sur la synthèse de la phase apatite par voie solide, ont permis de souligner l'impact de la nature et des caractéristiques de la silice (taille de particules, phase cristalline, surface spécifique, etc.), dans un mélange équimolaire avec de l'oxyde de lanthane (La_2O_3), sur les phases silicatées formées. Les caractéristiques de ces différentes silices sont décrites dans la seconde partie de ce chapitre, avec les différents paramètres ajustables du protocole de synthèse par voie solide (mode de broyage, nature liquide et/ou solide des réactifs, température de calcination, etc.). L'ajustement des paramètres de synthèse a permis de mener une étude complète sur la réactivité à haute température de l'oxyde de lanthane avec les différentes formes de silice, et d'établir un bilan sur les mécanismes réactionnels s'opérant entre ces deux oxydes. Cette étude a permis d'identifier l'influence de la cristallinité de la silice, de la taille de ses particules, et notamment du rapport granulométrique entre les poudres de La_2O_3 et de SiO_2 , sur la nature des silicates de lanthane formés lors de la synthèse. Ces travaux, présentés dans la troisième partie de ce chapitre, sont appuyés par une analyse thermique, DRX et thermodynamique des mélanges de réactifs et phases formées. Enfin, une dernière partie présente le bilan des paramètres optimaux retenus pour la synthèse de la phase La_2SiO_5 , et les caractéristiques physico-chimiques de ces poudres, qui seront utilisées dans la suite de ces travaux.

II.1 Synthèse des silicates de terre rare

II.1.1 État de l'art sur la synthèse du composé La_2SiO_5

En raison de sa structure cristalline et de ses propriétés physico-chimiques, le monosilicate de lanthane La_2SiO_5 [29], présente des applications intéressantes dans le domaine de l'optique, de l'électronique et des procédés, en raison de sa bonne résistance à l'abrasion et sa tenue aux températures élevées [156]–[158]. Ce composé cristallise dans une structure monoclinique (groupe spatial $\text{P}2_1/\text{C}$). Il est constitué de tétraèdres SiO_4 isolés, d'atomes de lanthane, et d'oxygènes libres ou peu liés au reste du réseau [159]. Ainsi, ce matériau est également connu sous le nom d'oxyorthosilicate, et sa formule chimique peut être réécrite sous la forme suivante : $\text{La}_2(\text{SiO})_4\text{O}$ [27], [136].

L'une des méthodes les plus couramment utilisées pour la synthèse du composé La_2SiO_5 (ou d'autres silicates de terres rares) consiste en une réaction à l'état solide entre une poudre de La_2O_3 (ou RE_2O_3 : RE étant une terre rare) et de SiO_2 [27], [48], [135], [136], [145], [157], [159], [160]. Cependant, les caractéristiques des réactifs, telles que la taille des particules et/ou leur nature cristalline, sont rarement mentionnées. Concernant la synthèse de La_2SiO_5 , certains auteurs tels que Fukuda et al. [90], [161] ont utilisé de la silice cristalline (silice de type quartz avec un taux de pureté > 99,0%) au contraire d'autres auteurs tels que Tzvetkov et al. [158], qui ont utilisé de la silice amorphe dont le degré de pureté n'a pas été signalé. Christensen et al. [48] utilisent de la silice amorphe, connue sous le nom de diatomite et contenant une grande quantité d'impuretés, telles que Al_2O_3 , MgO et Fe_2O_3 [162], pour la formation et l'étude des disilicates et oxyapatite de lanthane. Bien qu'aucune étude ne précise réellement l'impact des caractéristiques de la silice sur les mécanismes réactionnels, en fonction de la phase désirée, les auteurs s'accordent généralement sur l'utilisation de matières premières de haute pureté (> 99,0%), sur l'emploi de longs cycles thermiques à haute température (1400-1700°C pendant 20 à 200h) alternant des cycles de broyage, laissant présager une faible réactivité entre les poudres de La_2O_3 et SiO_2 [45], [48], [90], [117], [135], [154], [158]–[160], [163].

Une difficulté supplémentaire de la synthèse en voie solide est d'obtenir des mélanges homogènes entre les réactifs, afin de mieux maîtriser la stœchiométrie des phases formées. En effet, des variations locales de composition peuvent être générées dans les mélanges de poudres, et conduire à la formation de phases secondaires du système $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, ou plus généralement : $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ [48], [97], [117], [121]. Pour exemple, dans le cas de la synthèse de La_2SiO_5 avec un rapport molaire $\text{La}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1:1$, des phases secondaires telles que $\text{La}_{9.33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$ (rapport molaire 7:9) et $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (rapport molaire 1:2) sont fréquemment formées et observées. Brandle et al. ont également rapporté que certains monosilicates de lanthane de type RE_2SiO_5 (comprenant la phase La_2SiO_5) peuvent se décomposer en oxyde de terre rare (RE_2O_3) et en une phase plus riche en silice, comme la phase apatite ou le disilicate de lanthane $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ à des températures élevées ($\geq 1500^\circ\text{C}$) [163]. Compte tenu de cette instabilité potentielle à haute température, différentes alternatives ont été proposées pour réduire les températures

de synthèse de ce monosilicate de terre rare. Leskela et *al.* [136] ont, par exemple, utilisé des fondants tels que fluorures (LiF , NaF , ZnF_2 , MgF), nitrates (LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3), sulfates (MgSO_4) et oxydes (CaO et MgO) pour accélérer la réaction de synthèse du silicate de terre rare à plus basse température (à 1100°C une réaction complète est rapportée), et ainsi limiter sa décomposition à plus haute température.

D'autres auteurs ont proposé des voies de synthèses alternatives comme la méthode par voie sol-gel ou la mécano-synthèse, qui nécessitent des traitements thermiques à plus basse température [129]–[131], [158], [164]–[167]. Tzvetkov et *al.* [158], qui ont synthétisé la phase La_2SiO_5 par voie mécano-chimique, ont cependant dû utiliser un rapport molaire $\text{La}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ de 4:3, différent de celui attendu dans le diagramme de phases (1:1). En effet, ces auteurs signalent que la réaction à l'état solide est favorisée lorsqu'un excès de La_2O_3 est introduit, laissant présager des difficultés d'inter-diffusion entre les deux oxydes réactants et/ou la présence de phases secondaires plus stables thermodynamiquement que celles désirées. Cet excès est ensuite éliminé par dissolution dans un acide (NH_4NO_3). L'utilisation de la mécano-synthèse s'est grandement développée pour l'élaboration de poudres de silicate de terre-rare du fait de sa simplicité de mise en œuvre, et de sa capacité à fournir des volumes importants de poudre, sans emploi de solvant (qui peuvent modifier la chimie de la terre-rare par hydratation) et pour un coût faible. Cependant, elle nécessite des dispositifs de broyage puissants et durables. Les longs cycles de broyage peuvent également altérer la pureté du matériau final, en introduisant notamment des impuretés, liées aux corps broyants.

Compte tenu des applications industrielles, les procédés de réaction en voie solide présentent l'avantage d'être relativement simples à mettre en œuvre et de permettre une production à grande échelle. C'est pour cela qu'il a été retenu dans la suite de cette étude.

II.2.1 Travaux préliminaires sur la synthèse par voie solide des silicates de lanthane

Les différents essais de synthèse en voie solide de silicates de lanthane du diagramme $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, réalisés au laboratoire IRCER, ont permis de soulever la grande difficulté d'obtenir des phases pures, et l'utilité de bien maîtriser les mécanismes réactionnels se produisant entre les deux oxydes réactifs. Ainsi, la formation des silicates de lanthane, et notamment de la phase La_2SiO_5 , pourrait être influencée par deux paramètres majeurs que sont :

- La composition chimique et l'organisation structurale des réactifs, notamment de la silice (amorphe-cristalline).
- La morphologie et la répartition en taille des particules de réactifs dans le mélange, qui va définir la distance de diffusion des différents éléments, et qui peuvent amener à des inhomogénéités locales en termes de stœchiométrie.

La répartition statistique locale des réactifs, dans le mélange $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, devrait avoir un impact majeur sur la composition des silicates de lanthane formés durant l'étape de synthèse. P.-J. Panteix, qui a étudié en premier, au laboratoire IRCER, la synthèse de phases apatite [96], a observé qu'une quantité très importante de phases secondaires telles que La_2SiO_5 et $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, mais aussi de La_2O_3 non réagi, se formait lorsque le mélange de réactifs est simplement homogénéisé au turbulot pendant 2h, puis calciné à $1450^\circ\text{C}/6\text{h}$. Il en a déduit que le rapport de taille des réactifs (La_2O_3 et SiO_2 avec une taille moyenne de particules respectivement de $1,52 \mu\text{m}$ et $36 \mu\text{m}$) semble être néfaste au mélange de départ. En effet, en considérant des particules parfaitement sphériques et connaissant les masses volumiques, masses molaires et diamètres moyens de chacune des poudres, il a donné une estimation de la taille idéale que devraient avoir les grains de silice pour avoir un rapport stœchiométrique local optimal, pour une taille de particules d'oxyde de lanthane donnée. Il est arrivé à la conclusion que le diamètre idéal des grains de silice devrait être très légèrement inférieur ($1,35 \mu\text{m}$) au diamètre moyen des particules de La_2O_3 ($1,52 \mu\text{m}$). Ce modèle de calcul, réalisé dans le but d'améliorer la synthèse d'une phase apatite, peut être repris et appliqué à la synthèse du monosilicate de lanthane. Ainsi, en partant du même précurseur d'oxyde de lanthane, la taille de grains de silice attendue *via* ce calcul est réduite à $1,24 \mu\text{m}$. Ce modèle indique que plus les particules de silice auront une taille importante vis-à-vis de l'oxyde de lanthane, plus la formation de la phase riche en silice $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ devrait être favorisée dans le mélange.

En conséquence, P.-J. Panteix a modifié son mode d'homogénéisation des réactifs au turbulot, par un cobroyage au broyeur planétaire pendant 30 min à 600rpm. Les agglomérats de silice sont réduits et la répartition des particules du mélange obtenu est plus resserrée, bien que restant bimodale. Il décrit une première répartition centrée autour de $2 \mu\text{m}$ (correspondant majoritairement aux particules de La_2O_3) et une seconde répartition centrée autour de $8 \mu\text{m}$ (correspondant majoritairement aux particules de SiO_2). Malgré cela et après calcination à $1450^\circ\text{C}/3\text{h}$ du mélange, il observe toujours la formation rapide de phases secondaires, associée à du La_2O_3 non réagi. Ces phases tendent à disparaître lorsque le mélange est re-broyé (broyeur planétaire) et re-calciné à $1450^\circ\text{C}/3\text{h}$. En outre, la phase $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, qui se forme simultanément à la phase La_2SiO_5 , reste présente quelle que soit la durée ou le nombre de cycles de broyage et de traitements thermiques. L'auteur en a déduit des propositions de mécanismes régissant la formation de ces phases secondaires, et qui sont résumés dans la **Figure II-1** ci-dessous :

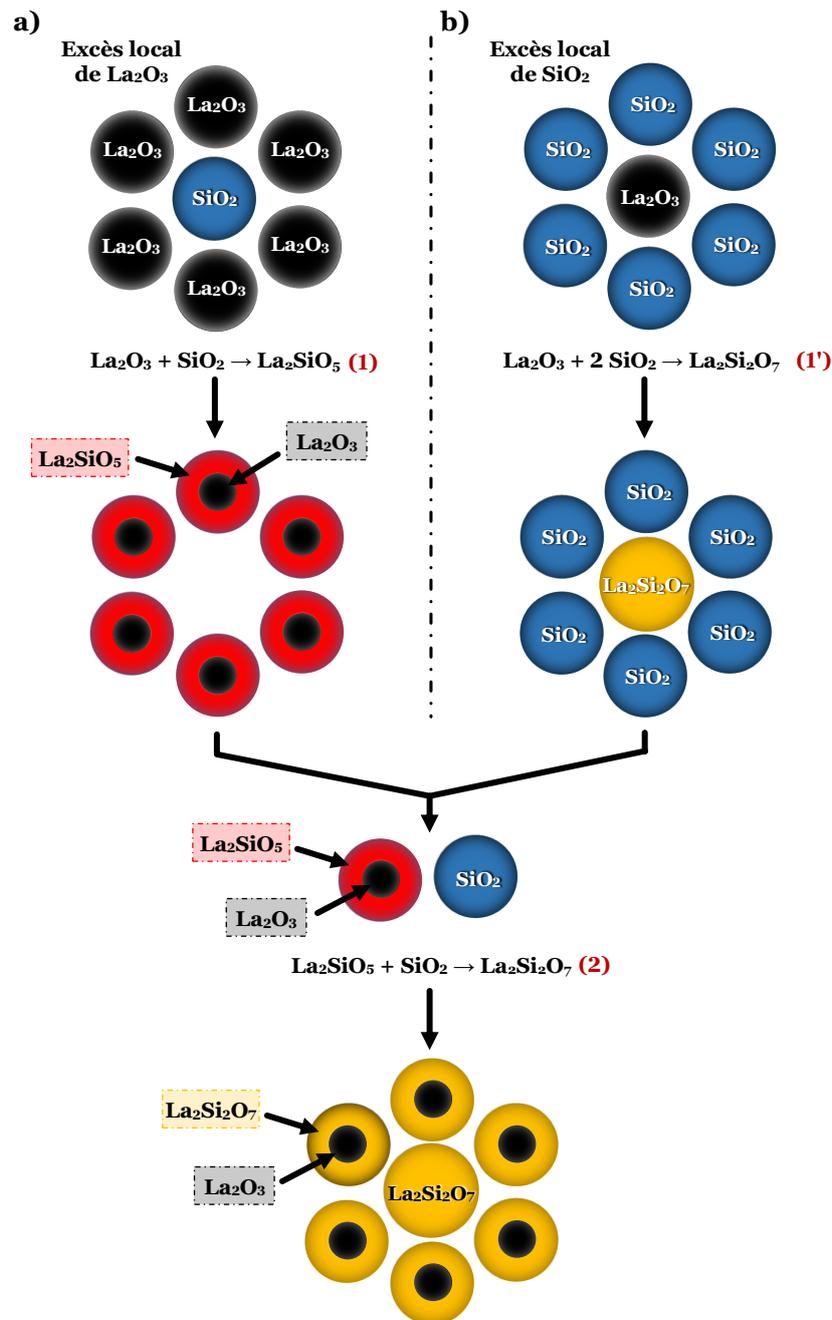


Figure II-1. Mécanisme réactionnel proposé dans le cas d'un excès local en a) La_2O_3 ou b) SiO_2 . Modifié de [96]

L'auteur propose que dans le cas d'un excès local de lanthane (cas a), la silice va diffuser vers les grains d'oxyde de lanthane, générant la formation de la phase La_2SiO_5 à la surface des grains d'oxyde de lanthane en excès. Au contraire, s'il y a un excès de silice (cas b), la silice diffuse à nouveau vers les grains d'oxyde de lanthane, qui seront complètement consommés et transformés en disilicate $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Si ces deux réactions se produisent simultanément, au fur et à mesure du traitement thermique, la phase La_2SiO_5 formée sur les grains d'oxyde de lanthane excédentaire peut s'enrichir en silice et former encore plus de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ qui n'est plus éliminé.

Cependant, l'auteur ne prend pas en compte le fait que les particules de silice aient une taille nettement supérieure à celle de l'oxyde de lanthane, et ne considère que des hétérogénéités de stœchiométrie, liées à une mauvaise homogénéisation du mélange de réactifs. En outre, il considère uniquement un flux de diffusion de la silice vers les particules de lanthane. L'étude bibliographique réalisée sur la synthèse des silicates de terre rare, montre que l'ensemble des paramètres suivants peuvent également affecter les phases formées par voie solide : le mode de broyage des poudres, la cristallinité de la silice, le rapport de taille des particules $\text{La}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. Kupp et *al.*, qui ont étudié la synthèse par voie solide d'une phase $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) dans le système $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, ont en effet mis en évidence que les voies d'inter-diffusion et chemins réactionnels entre les réactifs, peuvent être considérablement affectés par la taille et notamment le rapport de taille entre les particules d'oxydes de départ [133]. L'auteur rapporte que si la vitesse de diffusion des espèces du système est lente et que des contacts intimes entre les particules du composant ne sont pas assurés (*via* un rapport de taille de particules adapté), l'efficacité de la réaction sera faible [131], [167], [168].

Les premiers essais de synthèse de la phase La_2SiO_5 ont été réalisés à partir du protocole en voie solide mis au point par A. Pons pour la synthèse d'une phase apatite [155]. Ces travaux n'ont pas permis d'obtenir une phase pure de La_2SiO_5 de façon reproductible. Nous avons alors décidé de modifier les caractéristiques des réactifs, mais aussi le mode de broyage des réactifs. L'oxycarbonate de lanthane $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ jusqu'alors utilisé au laboratoire comme réactif pour la synthèse de l'apatite, n'ayant pas abouti à des résultats probants (résultats qui ne seront pas présentés ici), a été remplacé par de l'oxyde de lanthane. La silice quant à elle, a montré des différences notables de réactivité avec La_2O_3 , selon sa nature cristalline (amorphe ou cristallisée) et la taille de particules utilisées. Pour ces raisons, dans ce chapitre, deux protocoles de synthèse ont été mis en place afin d'étudier l'impact de ces deux paramètres sur la synthèse de La_2SiO_5 :

- un premier protocole visant à réduire la taille de particules micrométriques de silice cristalline (quartz) et amorphe *via* un broyage adapté (broyage par attrition). Cette première voie servira, par ailleurs, à montrer l'influence de la nature cristalline de la silice sur la synthèse des silicates de lanthane.

- une seconde voie utilisant de la silice colloïdale en suspension (taille de particules nanométrique) et permettant d'avoir un rapport en taille de particules $\text{La}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 \gg 1$. Cette deuxième voie présente l'avantage de ne pas nécessiter l'emploi de corps broyants pour l'étape d'homogénéisation des réactifs, qui peuvent introduire des impuretés ou modifier la structure des réactifs (amorphisation comme pour la mécano-synthèse).

Les résultats de ces essais, présentés dans ce chapitre, nous ont permis d'aboutir à un mécanisme complémentaire à celui de P.-J. Panteix, pour expliquer la formation des divers silicates de lanthane du diagramme $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

II.2 Techniques expérimentales et réactifs utilisés

Cette partie a pour objectif de présenter les réactifs et les paramètres testés pour la mise au point d'un procédé de synthèse de la phase La_2SiO_5 via un mélange équimolaire de poudres d'oxyde de lanthane La_2O_3 et de silice SiO_2 , selon l'Équation II-1



Dans cette partie, les modes de préparation et les techniques utilisées pour la caractérisation des échantillons sont également précisés.

II.2.1 Techniques de caractérisation

Les techniques et conditions de caractérisation des réactifs et des poudres obtenues sont décrites ci-dessous :

II.2.1.1 Granulométrie laser

La taille des particules des poudres est mesurée à l'aide d'un Granulomètre laser LA950 (Horiba, Japon). Les analyses sont réalisées en milieu aqueux en utilisant la théorie de Fraunhofer. L'analyseur dispose d'un système de circulation avec une sonde à ultrasons qui permet de faciliter la mise en suspension et d'améliorer la qualité des mesures. Lors de chaque mesure, des ondes ultrasonores d'une fréquence de 20 kHz ont été appliquées pendant 40 secondes.

II.2.1.2 Surface spécifique S_{BET}

La surface spécifique des poudres a été mesurée par la méthode Brunauer, Emmett et Teller (BET) à l'aide de l'appareillage 3Flex Physisorption (Micromeritics®, États-Unis) par l'absorption physique d'azote gazeux. Pour chaque analyse, environ 1 g de poudre est soumis à un processus de dégazage pendant 12 heures à l'aide du dispositif Smart VacPrep™ 067 (Micromeritics®, États-Unis) à une température de 200°C. La valeur de la surface spécifique est ensuite obtenue à partir de l'isotherme d'adsorption de N_2 à la température de l'azote liquide (-196°C). L'erreur sur cette mesure est toujours inférieure à $0,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

II.2.1.3 Pycnométrie

La mesure de la masse volumique a été réalisée par la méthode de pycnométrie à hélium. La mesure a été effectuée en utilisant un pycnomètre à hélium AccuPyc II 1340 (Micromeritics®, États-Unis) sur les poudres disposées dans un porte-échantillon en acier inoxydable de 1 cm^3 .

II.2.1.4 Fluorescence de rayons X

Pour la caractérisation chimique des poudres de départ, un spectromètre à fluorescence de rayons X (FRX) Zetium (Panalytical) de puissance 1kW a été utilisé. Pour la détection des éléments, une méthode semi-quantitative appelée OMNIAN a été utilisée.

Pour l'analyse, les différentes poudres sont dissoutes dans un verre au bore (LiBO_2) (rapport massique poudre/verre de 1:10) à une température de 1065 °C à l'aide d'un appareil de fusion LeNeo plus connu sous le nom de perlouse. La matière fondue est refroidie naturellement dans un moule en platine qui produit une perle avec des dimensions de 30 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur.

II.2.1.5 Microscopie électronique à balayage

Les caractéristiques des poudres comme la taille, la morphologie et la distribution des particules sont analysées en utilisant un Microscope Électronique à Balayage à Émission de Champ (MEB–EC ; en anglais : Field Emission Scanning Electron Microscope : FE–SEM) LEO 1530 VP (Zeiss, Allemagne).

Les observations ont été réalisées sur des particules placées sur un ruban adhésif double face en carbone conducteur, qui à son tour a été collé sur des porte-échantillons en aluminium. La surface des poudres a été recouverte d'une couche de carbone de 18 nm, pour permettre une meilleure circulation des électrons sur la surface des particules, et éviter l'accumulation de charges électriques. Cette couche conductrice a été réalisée par l'évaporation sous vide de fils carbone en utilisant une tension comprise entre 7 et 8 V après avoir atteint une dépression de 10^{-2} mbar à la cloche de la coucheuse de carbone SPI–ModuleTM (West Chester, États-Unis).

II.2.1.6 Analyse thermique

Le comportement thermique des mélanges stœchiométriques des poudres La_2O_3 et SiO_2 est analysé à l'aide d'un dispositif NETZSCH STA 449 F3 Jupiter couplant une analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC en anglais, abréviation de *Differential Scanning Calorimetry*) et thermogravimétrie (ATG ; en anglais : *ThermoGravimetric Analysis* TGA). Les expériences sont réalisées avec environ 45mg de poudre placée dans un creuset en platine sous un débit d'air de 20 mL/min, avec une vitesse de montée et de descente de 10°C/min jusqu'à 1500°C (sans palier).

II.2.1.7 Analyse par diffraction des rayons X

Les poudres sont caractérisées par diffraction des rayons X (DRX) à l'aide du diffractomètre Bruker D8 Advance (Allemagne) (mode 2θ - θ , rayonnement $\text{CuK}\alpha$). Les données DRX ont été acquises tous les 0,02° avec une durée de 0,72 secondes par pas, sur une plage de Bragg 2θ de 10° à 60°. Le diamètre de l'échantillon à analyser est fixé à 3 mm (fentes).

Afin de mieux comprendre la formation de La_2SiO_5 tout au long de la réaction à l'état solide, des analyses DRX à haute température *in situ* sont également réalisées sur des mélanges de réactifs. Ces études sont réalisées dans la plage de température de 600 à 1150°C, par incrément de 100°C, après un palier de 1h. La vitesse de chauffage à partir de la température ambiante est de 10°C min⁻¹. Les données ont été acquises avec un pas de 0,02° (durée de 0,32 secondes) sur une plage 2θ de 10° à 60°. La durée totale de chaque mesure est de 30 min.

Les phases cristallisées ont été quantifiées par la méthode Rietveld, en utilisant le logiciel HighScore Plus, et en adaptant la ligne de base (background) à l'aide d'une courbe polynomiale.

Les phases cristallines sont identifiées en utilisant le Joint Committee on Powder Diffraction Standards - Inorganic Crystal Structure Database (JCPDS-ICSD). Les fiches de la base de données ICSD utilisées pour cette étude sont présentées dans le **Tableau II-1**.

Tableau II-1. Phases cristallisées lors de la réaction à l'état solide des mélanges LS

Phase	N°JCPDS	Groupe d'espace	Système cristallin
SiO_2 Cristobalite	98-007-5484 [169]	P 4 ₁ 2 ₁ 2	Tétragonal
La_2O_3	98-002-8555 [170]	P 6 ₃ /m m c	Hexagonal
La_2SiO_5	98-015-7892 [159]	P 1 21/c 1	Monoclinique
$\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	98-015-4068 [171]	P 6 ₃ /m	Hexagonal
$\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	98-007-1807 [172]	P 1 21/c 1	Monoclinique

II.2.2 Caractérisation des réactifs

➤ Silice

Trois catégories de silice sont utilisées dans le cadre de cette étude : de la silice amorphe (VWR BDH Prolabo), de la silice cristallisée de type-quartz (C400 Silice broyée-glassil CERADEL) et de la silice colloïdale (Ludox AS40 Sigma Aldrich). Cette dernière est dispersée à 40% en poids dans une suspension aqueuse stabilisée à pH basique.

Remarque : Il est important de signaler que la silice quartz (C400), du fait de sa finesse et sa cristallinité, fait partie de la liste des produits CMR et que des précautions (port d'EPI spécifiques) doivent être prises lors de sa manipulation.

Les caractéristiques et notations de ces silices sont données dans le **Tableau II-2**. La notation employée comprend la lettre S pour silice, puis une lettre indiquant la nature de silice (a : amorphe, q : quartz, c : colloïdale), et enfin un chiffre indiquant la taille moyenne des particules en μm. Ce tableau regroupe les données des analyses granulométriques (valeurs de D₅₀), de surface spécifique, de fluorescence X (composition chimique), et de pycnométrie à hélium (densité) mesurées sur ces différents lots de poudres.

Tableau II-2. Caractéristiques des poudres de silice de départ

Matière première	Taille moyenne de particule D_{50} (μm)	S_{BET} (m^2/g)	Composition chimique (% masse)	Perte au feu	Densité (g/cm^3)	Notation
Silice amorphe	36	0,61 $\pm 0,03$	SiO ₂ = 99,5%		2,23	Sa ₃₆
Silice amorphe	1	16,00 $\pm 0,01$	MgO= 0,05% SO ₄ = 0,35%	0,1%	2,23	Sa ₁
Silice quartz	12	1,12 $\pm 0,04$	SiO ₂ = 98,6% Al ₂ O ₃ = 0,66%		2,6	Sq ₁₂
Silice quartz	1	6,99 $\pm 0,10$	Fe ₂ O ₃ = 0,09% CaO=0,03% K ₂ O= 0,49%	0,13%	2,6	Sq ₁
Silice colloïdale	0,02*	135*	SiO ₂ ~ 99,88%* Na ₂ SO ₄ \leq 0,12%*	~	2,2	Sc _{0,02}

* Données du fournisseur

Le choix de ces réactifs a pour objectif de déterminer l'effet de la cristallinité et de la taille de la silice sur la formation des silicates de lanthane. Pour ce faire, les poudres de silice amorphe Sa et cristalline Sc (présentant un diamètre moyen respectivement de 12 μm et 36 μm et dont l'analyse DRX est présentée à la **Figure II-2**) sont divisées en deux lots :

- les poudres « brutes » présentant une répartition granulométrique très hétérogène, et des particules et agglomérats approchant la dizaine ou centaine de micromètres (**Figure II-3**). Ceux sont les lots Sa₃₆ et Sq₁₂.
- les poudres « broyées » présentant une granulométrie « fine » et resserrée visant la taille de 1 μm (**Figure II-3**). Ceux sont les lots Sa₁ et Sq₁.

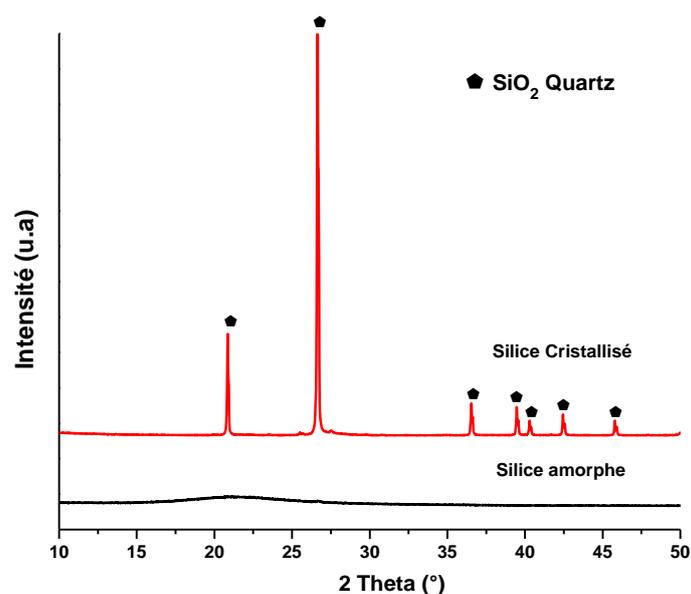


Figure II-2. Diffractogrammes des poudres de silice amorphe et cristalline (quartz)

Les poudres « brutes » sont broyées en voie liquide dans un attriteur « *Union Procces-Szegvari* » pendant une durée de 4h pour la silice amorphe, et 2h30 pour la silice cristalline. Pour un broyage de 30 g de silice, 150 g de billes de zircon de d'un diamètre compris entre de 1 – 2 mm et 220 g d'eau, sont utilisés. Les courbes granulométriques (**Figure II-3**) confirment que le broyage des poudres Sa₃₆ et Sq₁₂ a permis de réduire efficacement la taille des particules et leur dispersion en taille (poudre Sa₁ et Sq₁).

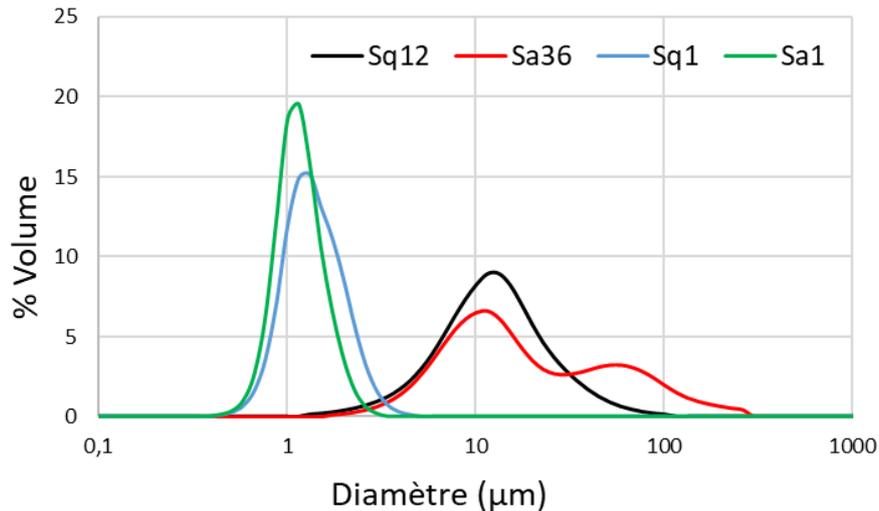


Figure II-3. Distribution granulométrique en volume des poudres de silice

Les observations au MEB des particules de silice, présentées à la **Figure II-4**, permettent de compléter et de confirmer les résultats de l'analyse par granulométrie laser.

La silice amorphe Sa₃₆, (**Figure II-4 (a)**) a bien une répartition granulométrique très hétérogène, avec des particules dont la taille est comprise entre 5 et 100 µm. La forme des particules suggère que cette silice résulte du concassage d'une silice plus grossière. Les particules de la silice cristallisée de type quartz Sq₁₂ (**Figure II-4 (b)**) ont une taille comprise entre 5 et 50 µm et leur distribution semble être légèrement moins disparate et plus homogène par rapport à celles de la silice amorphe Sa₃₆. L'analyse MEB des poudres broyées Sa₁ (**Figure II-4 (c)**) et Sq₁ (**Figure II-4 (d)**) confirme l'efficacité du broyage avec une distribution en taille des particules très homogène (autour de 1 µm). L'observation de la silice colloïdale, à la **Figure II-4 (e)**, confirme la taille nanométrique donnée par le fournisseur (20 nm), et la répartition homogène des particules élémentaires constituant cette suspension. En effet, la taille des particules n'a pas pu être analysée, car elle est en deçà du seuil de détection optimal du granulomètre utilisé.

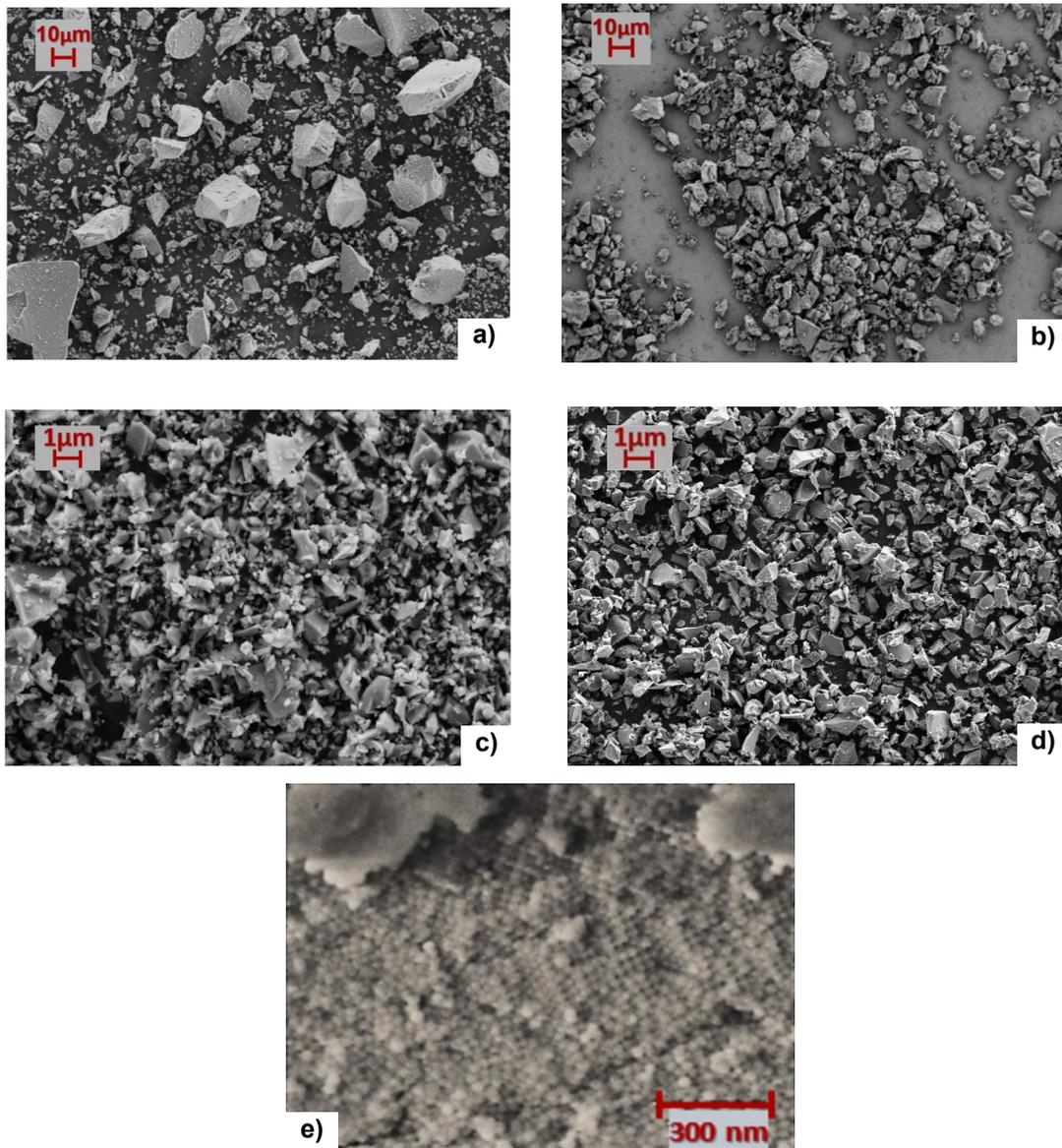


Figure II-4. Micrographies MEB (SE) des poudres de silice (a) silice amorphe Sa_{36} , (b) silice de type quartz Sq_{12} , (c) silice amorphe Sa_1 , (d) silice de type quartz Sq_1 et (e) silice colloïdale $\text{Sc}_{0.02}$

L'étape de broyage a également pour objectif d'augmenter la réactivité des poudres en augmentant leur surface spécifique, et de faciliter l'homogénéisation de la silice dans le mélange. En effet, les silices amorphe (Sa_{36}) et cristalline (Sq_{12}), directement fournies, présentent une surface spécifique faible (de l'ordre de $1 \text{ m}^2/\text{g}$). Après broyage, les lots Sa_1 et Sq_1 et présentent une surface spécifique plus importante, respectivement de $16,00 \text{ m}^2/\text{g}$ et $6,99 \text{ m}^2/\text{g}$.

À noter également que la silice quartz Sq contient des traces d'impuretés ($1,27\%w$), telles que Al_2O_3 et K_2O plus importantes que pour la silice amorphe Sa ($0,5\%w$, sous forme majoritairement de SO_4). La teneur en impuretés de la silice colloïdale est de $0,12\%w$, sous forme de Na_2SO_4 (Tableau II-2). Bien que la teneur en impuretés des poudres de silice ne soit pas très élevée, sa présence est à noter, car les éléments identifiés peuvent jouer le rôle de fondant et modifier et/ou accélérer les températures de transition de phase de la silice (notamment MgO , CaO , K_2O).

La **Figure II-5** montre les diffractogrammes des silices amorphes Sa et cristalline Sq calcinées à 1200°C et 1500°C pendant 4 heures. Concernant la silice amorphe (**Figure II-5 (a)**), à 1200°C quelques pics de cristallisation correspondant la variété cristobalite sont observés, et à 1500°C la silice s'est complètement transformée en cristobalite. Aucun pic d'impureté n'est observé. Dans le cas de la silice cristalline de type-quartz (**Figure II-5 (b)**), à 1200°C la silice ne montre pas de changements de phase, elle conserve sa structure quartz. À 1500°C, comme dans le cas de la silice amorphe, la silice se transforme en la variété cristobalite, seules quelques traces de quartz sont observées.

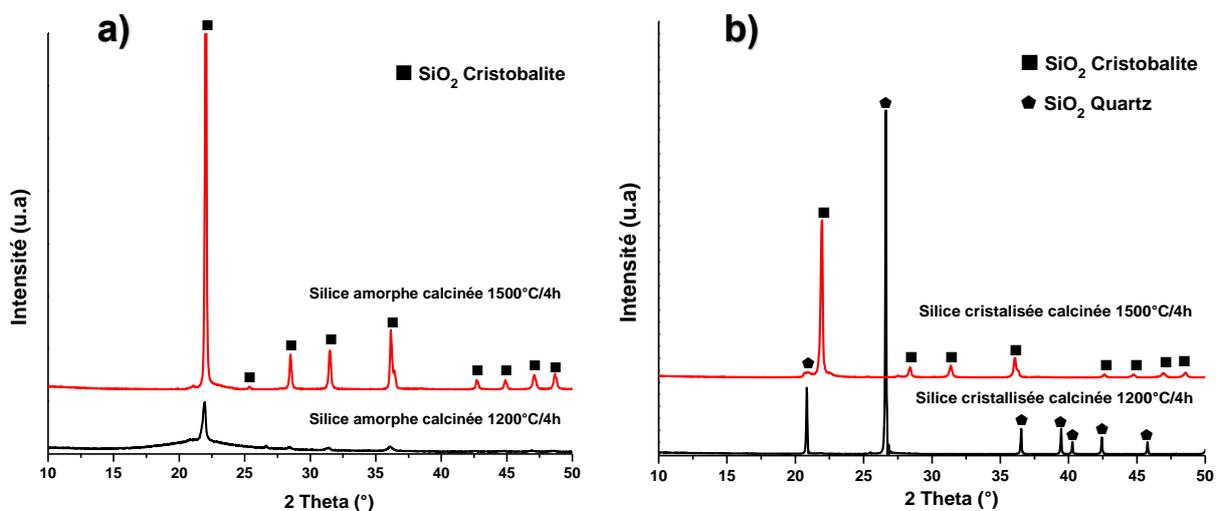


Figure II-5. Diffractogrammes DRX des poudres de a) SiO_2 amorphe et b) SiO_2 cristalline calcinées à 1200°C et 1500°C pendant 4h

L'analyse ATD-TG réalisée sur la silice Sq (**Figure II-6**), permet d'identifier plus précisément les différentes transformations que subit le quartz en fonction de la température de traitement thermique (**Figure II-5**). La variété α -quartz se transforme en variété β -quartz autour de 573°C [17], puis une phase tridymite résulte de la transformation de la variété β -quartz autour de 870°C, est finalement la silice est transformée en une phase β -cristobalite à 1470°C. Lors de la descente autour de 200°C, un pic exothermique assez net est observé, correspondant à la transformation allotropique de β -cristobalite en α -cristobalite ou tétragonal, son état cristallin à température ambiante. D'autres pics exothermiques très faibles sont également observés lors de la descente aux mêmes températures des transformations observées pendant la montée. Cela indique la présence probable d'une petite proportion de silice dans une autre variété cristalline à température ambiante. Ceci est en accord avec le diagramme DRX de la **Figure II-5 (b)**, où un petit pic correspondant à une silice de type quartz est détecté.

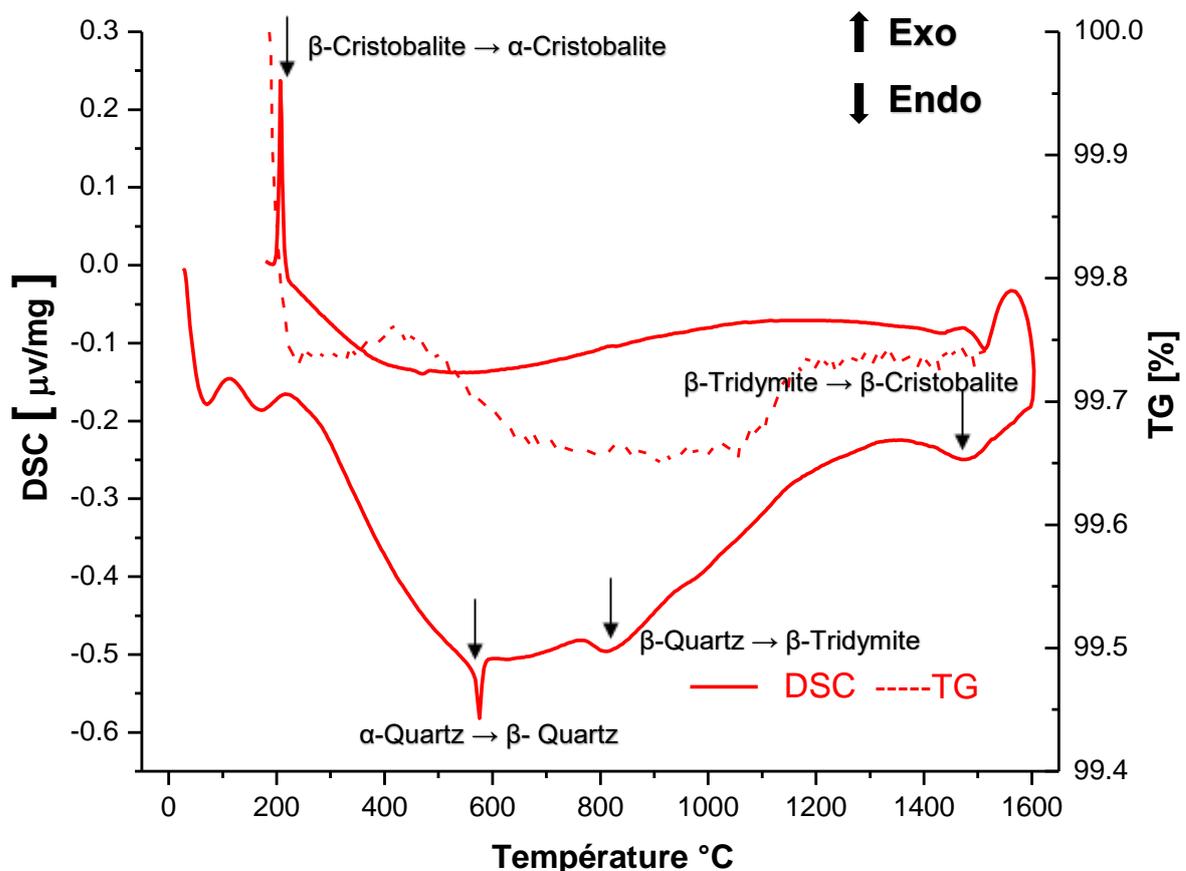


Figure II-6. Analyse TG/DSC de la silice cristalline type-quartz

Enfin, une perte au feu a été réalisée sur les deux catégories de silice amorphe et quartz brutes, afin de déterminer d'éventuelles pertes de masses supplémentaires (départ d'eau ou de CO_2) à considérer, lors de la pesée de ces réactifs. Les valeurs des pertes de masse présentées dans **Tableau II-2** sont négligeables, et confirmées sur l'analyse ATG de la silice quartz (**Figure II-6**). Elles permettent de conclure que ces silices peuvent être directement pesées et utilisées sans traitement thermique préalable.

➤ Oxyde de lanthane

L'une des caractéristiques principales de l'oxyde de lanthane est sa forte réactivité avec l'eau et le CO_2 de l'air [173]–[175]. La_2O_3 s'hydrate rapidement sous air pour former de l'hydroxyde de lanthane de structure hexagonale ($\text{La}(\text{OH})_3$) comme le montre la **Figure II-7**. Cette réaction est instantanée et totale lors d'une immersion dans l'eau. Une fois la phase $\text{La}(\text{OH})_3$ formée, la poudre continue de réagir avec les carbonates de l'air, du fait de la forte affinité des groupements $(\text{OH})^-$ avec le CO_2 environnant pour former des hydrates et hydroxycarbonates basiques ($\text{La}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)$), ayant leur propre schéma réactionnel en température, selon le diagramme ci-dessous.

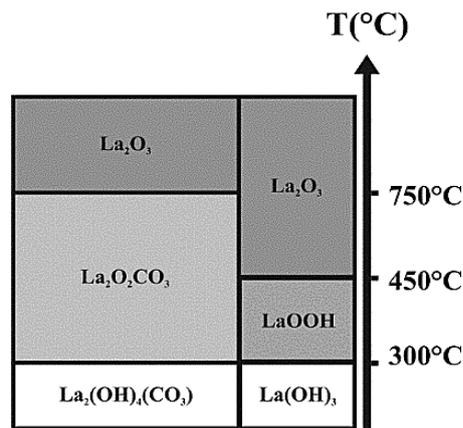


Figure II-7. Évolutions en température des différentes phases du le système $La_2O_3-H_2O-CO_2$

Les caractéristiques de la poudre La_2O_3 utilisée au cours de ce travail de thèse sont regroupées dans le **Tableau II-3**. Cette poudre est notée par la suite L dans tous les mélanges réactionnels. Elle est pure à 99,97% (traces de PbO) et sa densité est de $6,51 \text{ g/cm}^3$, valeur en adéquation avec les valeurs observées sur ce type de composé, compte tenu du poids du lanthane dans la structure.

Tableau II-3. Caractéristiques de la poudre d'oxyde de lanthane

Matière première	Taille de particule moyenne (μm)	S_{BET} (m^2/g)	Composition chimique	Densité (g/cm^3)	Notation
Oxyde de lanthane	≤ 1	$1,01 \pm 0,01$	99,97% La_2O_3 0,03% PbO	6,51	L

L'analyse de la taille des particules par granulométrie laser n'a pu être réalisée, car il s'agit d'un composé avec une forte tendance à s'agglomérer. Les observations par microscopie électronique à balayage (**Figure II-8**) confirment la forte agglomération des particules élémentaires, et permet de déterminer que la taille moyenne de ces particules est proche, voir inférieure à $1\mu\text{m}$. (cf. zoom à la **Figure II-8**).

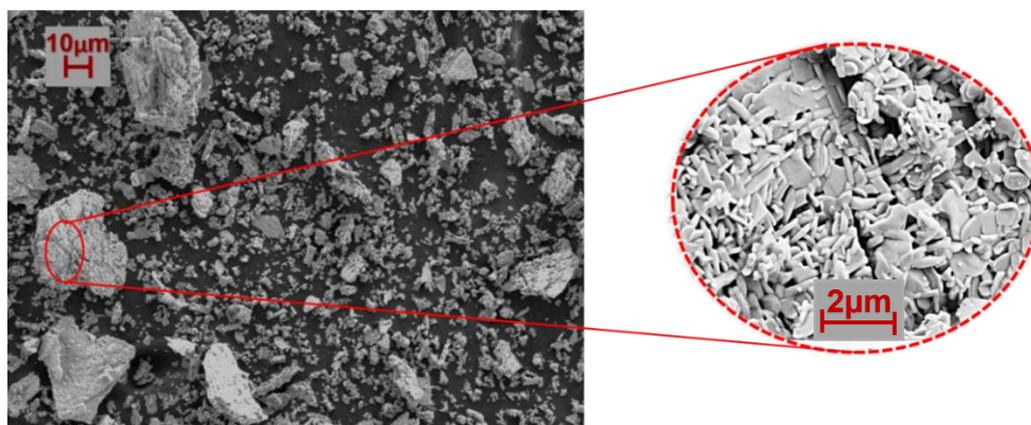


Figure II-8. Micrographies MEB des poudres d'oxyde de lanthane

La surface spécifique mesurée pour cette poudre reste néanmoins très faible ($1\text{m}^2/\text{g}$), et témoigne vraisemblablement de la forte tendance de cette poudre à s'hydrater et former des composés stables (**Figure II-7**), ce qui rend difficile l'analyse de ces résultats.

La perte au feu de ce composé est variable selon le degré d'hydratation et de carbonatation du réactif (vieillesse sous air, **Figure II-7**). Avant chaque pesée, il est nécessaire, soit de réaliser une pesée à chaud du réactif, soit une analyse thermogravimétrique. Dans le cadre de cette étude, la méthode de pesée à chaud, avec un traitement thermique à une température de 1100°C pendant 1h sous air, est retenue afin d'avoir une composition et un état de surface des particules identiques pour chacun des mélanges à réaliser. Cette étape de calcination peut induire une diminution de la surface spécifique des poudres rapportée dans le **Tableau II-3** et de leur réactivité.

II.3 Paramètres ajustables du protocole de synthèse

En suivant le diagramme de phases du système $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, les réactifs doivent être mélangés dans un rapport molaire 1:1 pour synthétiser la phase La_2SiO_5 (**Figure I-1**). Les mélanges sont réalisés pour obtenir une quantité finale de 15g de poudre de monosilicate de lanthane.

Pour rappel, l'oxyde de lanthane subit un traitement thermique à 1100°C pendant 1h avant chaque pesée à chaud (180°C), afin d'éliminer l'hydroxyde de lanthane et/ou les oxycarbonates formés sous air (**Figure II-7**). Il est ensuite mélangé aux différents lots de silice amorphe, cristalline et colloïdale. Ces poudres de silice couvrent différentes gammes en taille de particules, comme présenté dans le **Tableau II-2**. Le mélange de ces deux réactifs va dépendre de la nature pulvérulente ou non de la silice, et deux voies sont proposées pour l'homogénéisation de ces mélanges : la voie micrométrique (avec utilisation de la silice amorphe ou cristalline) et la voie colloïdale (avec la silice colloïdale), dont les étapes sont présentées dans le logigramme de la **Figure II-9**. L'utilisation de silice colloïdale, sous forme de suspension, contrairement aux silices plus grossières sous forme de poudre, permet de s'affranchir d'une étape de broyage/mélange des poudres sèches. Pour la voie colloïdale, les réactifs sont directement mis en suspension et peuvent être mélangés et homogénéisés à l'aide d'ultra-sons. Pour la voie micrométrique, une étude a été menée pour définir le mode de broyage optimal pour constituer le mélange des réactifs. Les étapes pour chacune de ces deux voies sont décrites ci-après.

Synthèse de la poudre de La_2SiO_5 par voie solide

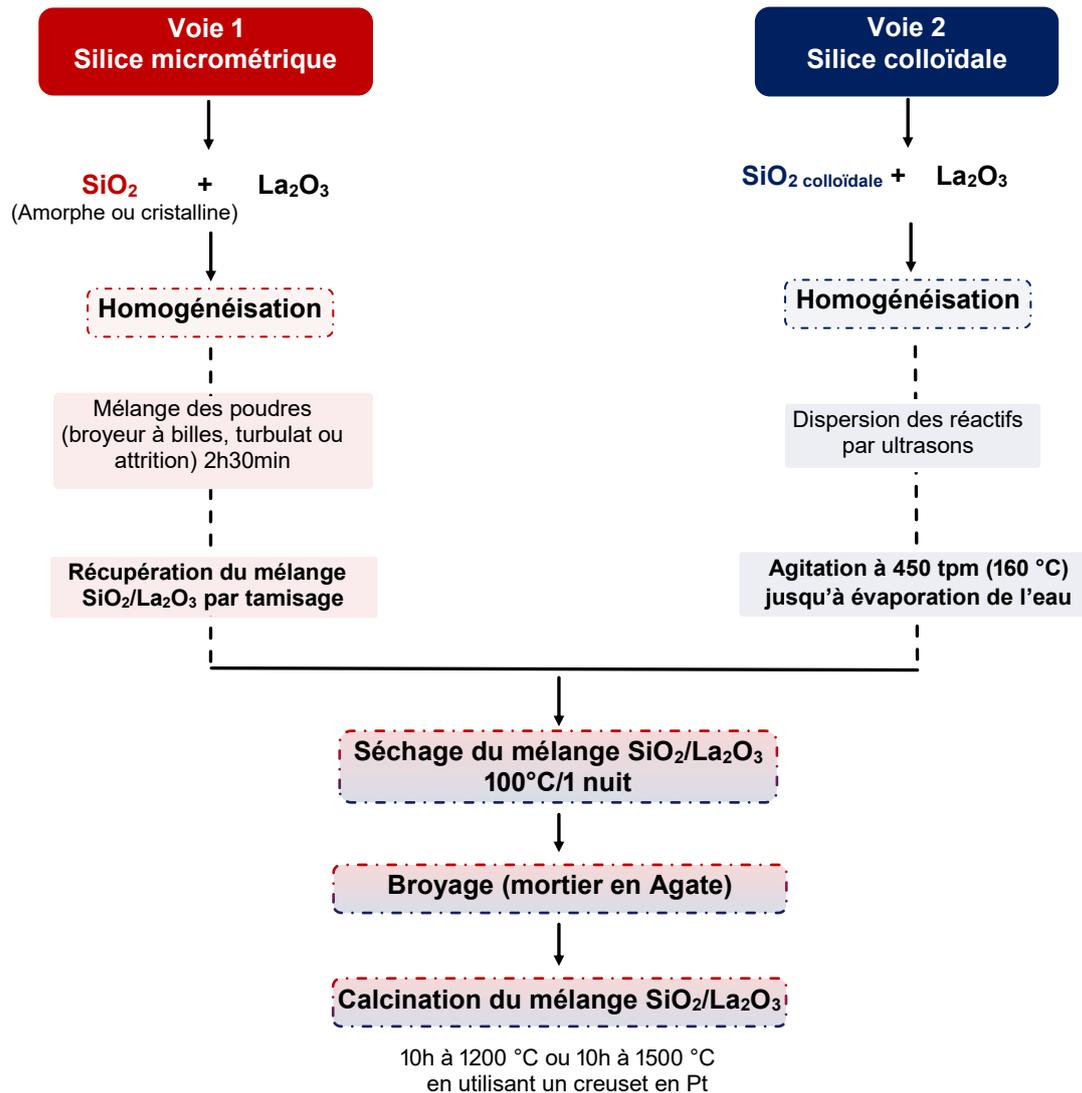


Figure II-9. Protocole de synthèse par voie solide des poudres de La_2SiO_5

➤ Voie micrométrique : Silice amorphe Sa ou cristalline Sq

Dans **cette première voie**, 2,34g de silice cristalline type quartz ou de silice amorphe, sont mélangés avec 12,67g de poudre La_2O_3 . Afin de déterminer la méthode la plus efficace pour homogénéiser les mélanges entre le lanthane (L) et la silice (S), trois techniques de broyage/mélange des poudres ont été testées :

- Le premier dispositif étudié est un broyeur planétaire (broyeur à billes) « Planetary Mono Mill "Pulverisette 6" de FRITSCH » utilisant une jarre en agate de 80cm³ et 8 billes en agate de 10 mm de diamètre. La taille de ces billes est choisie de façon à réduire la taille des plus grosses particules de silice (notamment pour les silices Sa₃₆ et Sq₁₂). Les mélanges ont été réalisés à une vitesse de 300 tpm. La notation BP est adoptée pour qualifier ces mélanges.

- Le second dispositif est un turbulat (WAB T2C), les poudres La_2O_3 et de la silice quartz ont été homogénéisées dans un flacon en plastique à 62 tpm en utilisant 10 billes en zircone de 10 mm de diamètre. La notation T est adoptée pour qualifier ces mélanges.
- Le dernier dispositif est un broyeur à attrition Union Process-Szegvari, utilisé jusqu'alors pour la synthèse d'apatite au laboratoire [124], [155], [176]. Le mélange est placé dans un récipient en téflon, avec des billes de zircone plus fines, de 1 mm et 2 mm de diamètre, et la vitesse est fixée à 450 tpm. La notation A est adoptée pour qualifier ces mélanges.

Dans les trois cas, l'homogénéisation a été réalisée dans un milieu aqueux en respectant au mieux un volume de 1/3 de corps broyants, 1/3 de solvant et 1/3 de poudre. Le temps d'homogénéisation pour toutes les méthodes a été fixé à 2h30min. Seuls les résultats obtenus pour les mélanges entre La_2O_3 et la silice de type quartz Sq₁₂ sont présentés, afin d'illustrer l'efficacité de l'homogénéisation des réactifs, selon la technique de mélange choisie. Les résultats de distribution granulométrique et les observations au MEB des mélanges après broyage sont respectivement présentés dans la **Figure II-10** et **Figure II-11**.

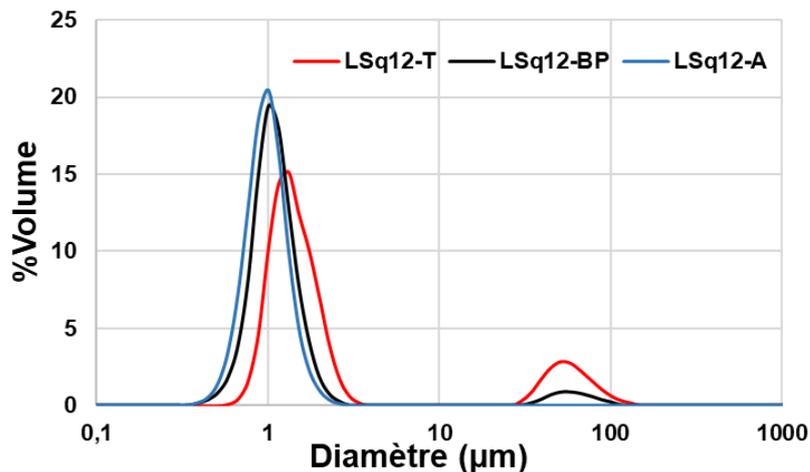


Figure II-10. Distribution granulométrique en volume de mélanges de poudres La_2O_3 et SiO_2 (Sq₁₂) par broyage planétaire (BP), turbulat (T) et attrition (A)

Les résultats de l'analyse granulométrique montrent qu'un mélange au turbulat ou au broyeur planétaire n'est pas suffisant pour casser les plus grosses particules de silice, car après le processus d'homogénéisation, des particules de silice de grandes tailles ($\geq 40\mu\text{m}$) sont toujours présentes. Les images MEB (**Figure II-11 (a)** et **(b)**) confirment la présence de ces gros agglomérats de silice, qui sont entourés de fines particules de lanthane, créant vraisemblablement des zones d'hétérogénéités importantes en termes de stœchiométrie pour le mélange 1 La_2O_3 : 1 SiO_2 .

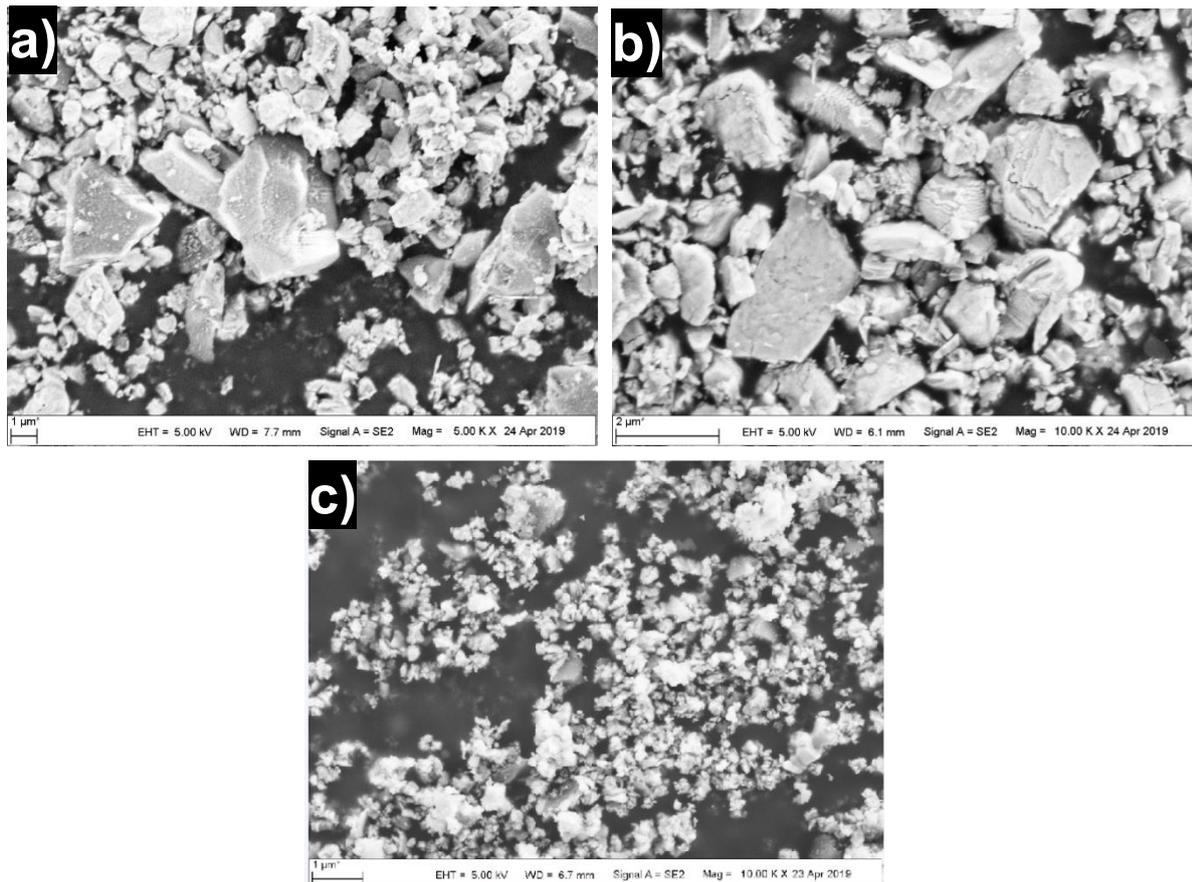


Figure II-11. Images MEB des mélanges La_2O_3 avec SiO_2 après mélange pendant 2h30min a) broyage planétaire, b) turbulente et c) attrition

Dans le cas de mélanges réalisés par attrition (**Figure II-11 (c)**), la distribution en taille des deux réactifs semble plus resserrée, et centrée autour d'une valeur de quelques microns, sans dépasser les 5 μm, ce qui est en accord avec l'analyse granulométrique (**Figure II-10**). Le contact paraît plus intime entre les particules de La_2O_3 et SiO_2 , ce qui devrait être favorable au respect de la stœchiométrie de la phase désirée (en reprenant le calcul de Panteix présenté à la **section II.3.1**). En termes d'homogénéisation, le broyage/mélange par attrition donne les meilleurs résultats. La taille des billes de broyage et l'énergie fournie au cours du broyage semblent plus adaptées, notamment pour les particules les plus grosses de silice, et devraient conduire à une augmentation de la réactivité du mélange. C'est pourquoi cette méthode est retenue par la suite dans la voie 1 décrite à la **Figure II-9**, pour la synthèse de la phase La_2SiO_5 .

➤ Voie colloïdale : Silice colloïdale $\text{Sc}_{0,02}$

Dans la **deuxième voie**, 5,85g de suspension de silice colloïdale (suspension aqueuse à 40% en poids) sont dispersés dans 40 mL d'eau osmosée dans un bêcher en verre de 100 mL. La dispersion est réalisée par une méthode de pulsation ultrasonique avec une sonotrode Vibra-Cell T.M. (Bioblock Scientific Co, Ltd, Illkirch, France). Le cycle de dispersion est le suivant : cycles de 10 secondes d'ultrasons et de 5 secondes d'arrêt pendant une durée totale de 2 minutes, et à une amplitude de 65%. La sonotrode est rincée sommairement avec de l'eau distillée pour récupérer la matière sur la sonde.

Ensuite, 12,67 g de poudre de La_2O_3 sont ajoutés à la suspension de silice colloïdale dispersée. De l'eau distillée est ajoutée dans le bécher pour compléter à 70mL la suspension, avant un nouveau passage à la sonotrode. Le mélange est alors rapidement placé sur une plaque chauffante, à une température de 160°C, et sous agitation (450 tpm) jusqu'à évaporation complète de l'eau.

Les mélanges de réactifs issus des deux voies présentées sur la **Figure II-9**, sont séchés à l'étuve pendant une nuit à 100 °C sous air. Un broyage des poudres est de nouveau effectué dans un mortier en agate pour casser les agglomérats formés et re-homogénéiser le mélange avant le traitement en température. Les poudres sèches sont calcinées à l'aide d'un four TERMOLAB (Fornos Eléctricos. Lda, Águeda, Portugal) dans des creusets d'alumine, recouverts d'une feuille de platine, pour éviter toutes réactions secondaires avec l'alumine (formation possible de phases secondaires, comme LaAlO_3). Sur la base des travaux précédemment réalisés au laboratoire, qui ont montré que la formation de phases silicatées au lanthane se produit dès 1100°C [121], deux températures de synthèse sont envisagées pour une première étude de la formation de La_2SiO_5 :

- Synthèse à 1200°C pendant 10h (rampes de 10°C/min)
- Synthèse à 1500°C pendant 10h (rampes de 10°C/min)

Ces poudres sont alors caractérisées et l'analyse de ces données, en fonction des caractéristiques de la silice (nature cristalline, taille) et de la température de synthèse, ont permis d'aboutir à une proposition de mécanismes de formation, des phases silicatées au lanthane, et un protocole optimal de synthèse de la phase La_2SiO_5 .

II.3.1 Effet de la cristallinité des poudres de silice sur la synthèse par voie solide de La_2SiO_5

Dans cette première partie de l'étude, La_2SiO_5 a été synthétisée à l'aide de deux poudres de silice différentes : l'une amorphe (mélange LSa_{36}) et l'autre cristallisée sous forme de quartz (mélange LSq_{12}). Les mélanges de La_2O_3 et de silice ont été broyés, selon la voie 1 du protocole sur la **Figure II-9**, puis calcinés à deux températures différentes (1200°C et 1500°C) pendant 10h. La distribution granulométrique des mélanges après broyage par attrition est présentée sur la **Figure II-12**, les diffractogrammes DRX obtenus après synthèse sont présentés sur la **Figure II-13**, et les phases détectées sont quantifiées à l'aide du logiciel HighScore Plus par la méthode de Rietveld (**Tableau II-4** et **Tableau II-5**).

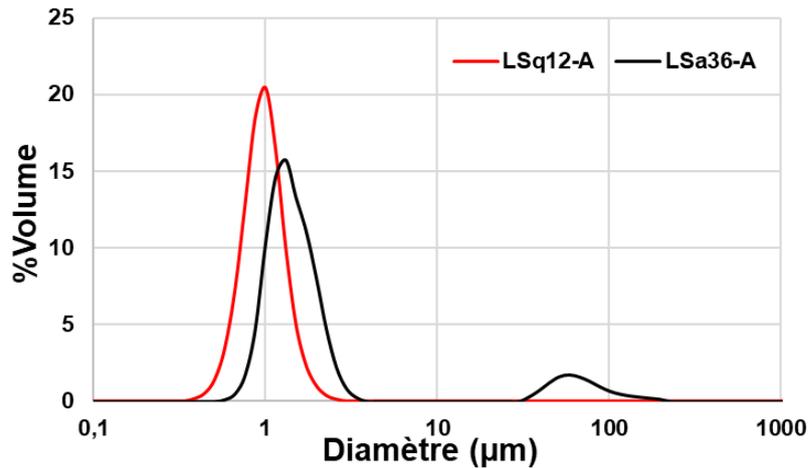


Figure II-12. Distribution granulométrique en volume de mélanges de poudres LSq_{12} et LSa_{36} après broyage par attrition

Les résultats de l'analyse granulométrique (Figure II-12) montrent qu'après le processus d'homogénéisation, le mélange LSq_{12} présente une distribution monomodale et homogène autour de quelques microns. Au contraire, dans le cas du mélange LSa_{36} des particules de silice de grande taille ($\geq 20\mu\text{m}$) sont toujours présentes. Ces grosses particules peuvent être à l'origine d'hétérogénéités locales dans la stœchiométrie du mélange de poudres 1 La_2O_3 : 1 SiO_2 , ce qui est effectivement observé dans les diagrammes DRX présentés ci-dessous.

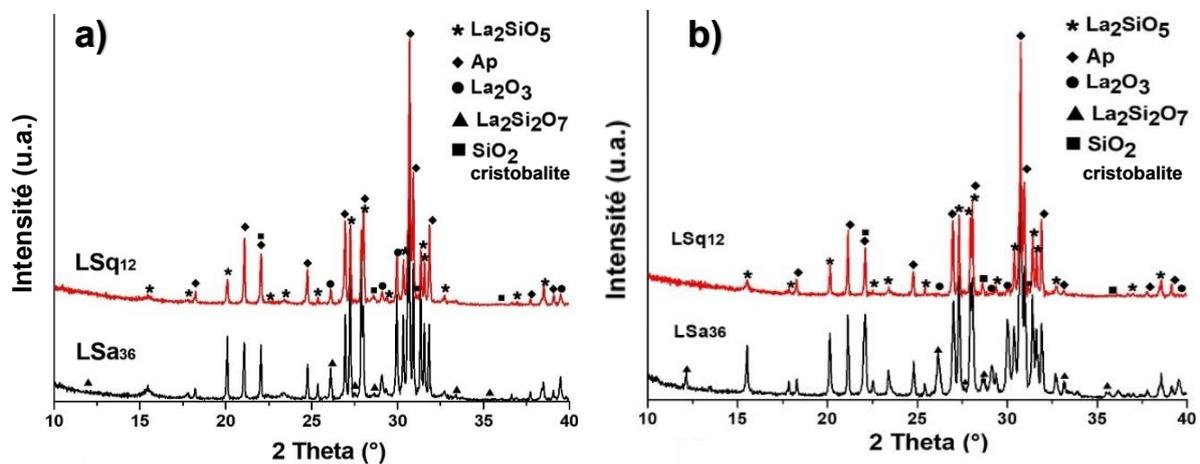


Figure II-13. Diffractogrammes DRX de mélanges de poudres LSq_{12} et LSa_{36} calcinés à a) 1200°C pendant 10 h et b) 1500°C pendant 10 h

Les diffractogrammes DRX présentés sur la Figure II-13, montrent que les phases $\text{La}_{9,33+2x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x}$ (Ap) et La_2SiO_5 sont identifiées comme les principaux composés dans toutes les poudres synthétisées. Pour le mélange réalisé avec la silice cristallisée, et ceci quelle que soit la température de synthèse, la quantité de phase apatite (dont la composition stœchiométrique exacte est inconnue) est plus importante par rapport à celle de La_2SiO_5 : 64,7% à 1200°C et 60,2% à 1500°C pour LSq_{12} contre 42,3% à 1200°C et 37,1% à 1500°C pour LSa_{36} . Cette proportion d'apatite diminue

Chapitre II. Synthèse et caractérisation des réactifs utilisés pour les assemblages $\text{La}_2\text{SiO}_5 / \text{SiO}_2$

légèrement avec l'augmentation de la température de synthèse, au profit de la phase La_2SiO_5 , et ceci quelle que soit la source de silice utilisée.

Remarque : La notation utilisée pour le rapport de taille est : $R = d_{\text{La}_2\text{O}_3} / d_{\text{SiO}_2}$ où d , fait référence au diamètre médian des particules.

Tableau II-4. Quantification des phases par la méthode Rietveld de mélanges de poudres LSq_{12} et LSa_{36} calcinés à 1200°C pendant 10h

Synthèses à 1200°C	Rapport de taille $R = \frac{d_{\text{La}_2\text{O}_3}}{d_{\text{SiO}_2}}$	La_2SiO_5 %vol.	Apatite %vol.	$\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ %vol.	La_2O_3 %vol.	SiO_2 %vol.
LSa_{36}	$1\mu\text{m} / 36\mu\text{m}$	45,5	42,3	1,2	11,0	-
LSq_{12}	$1\mu\text{m} / 12\mu\text{m}$	27,0	64,7	-	5,1	3,3

Tableau II-5. Quantification des phases par la méthode Rietveld de mélanges de poudres LSq_{12} et LSa_{36} calcinés à 1500°C pendant 10h

Synthèses à 1500°C	Rapport de taille $R = \frac{d_{\text{La}_2\text{O}_3}}{d_{\text{SiO}_2}}$	La_2SiO_5 %vol.	Apatite %vol.	$\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ %vol.	La_2O_3 %vol.	SiO_2 %vol.
LSa_{36}	$1\mu\text{m} / 36\mu\text{m}$	46,7	37,1	6,6	9,8	-
LSq_{12}	$1\mu\text{m} / 12\mu\text{m}$	36,3	60,2	-	0,6	2,9

La silice amorphe et les hautes températures de synthèse semblent donc favoriser la réaction de formation de la phase La_2SiO_5 . Cependant, les mélanges à base de cette silice présentent une quantité importante de La_2O_3 n'ayant pas réagi : 11% pour le mélange LSa_{36} calciné à 1200°C avec une très légère diminution à 9,8% à $1500^\circ\text{C}/10\text{h}$. La présence de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ est également détectée et augmente avec la température (1,2 à 6,6% de 1200 à 1500°C), confirmant que l'emploi de la silice amorphe plus grossière Sa_{36} , favorise la formation des phases riches en silice, telle que $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, car la présence de grosses particules de silice persiste même après le broyage (**Figure II-12**). Cela implique qu'une proportion d'oxyde de lanthane ne réagit pas, comme évoqué par Panteix dans le mécanisme envisagé sur la **Figure II-1 (a)**. La silice n'est pas détectée dans le mélange, ce qui peut s'expliquer soit par le fait de son caractère amorphe (ce qui est peu probable compte tenu des changements de phases observées à ces températures à la **Figure II-5**), soit par le fait qu'elle est masquée/recouverte par une autre phase silicatée au lanthane (sur le modèle des particules de type cœur/coquille sur la **Figure II-1 (a)**). Elle pourrait également être totalement consommée *via* la formation de phases de compositions hétérogènes riches en silice.

L'utilisation de silice quartz quant à elle favorise la formation d'une phase apatite. L'oxyde de lanthane disparaît rapidement (de 5,1 à 0,6%) contrairement à la silice (détectée sous forme de cristobalite) qui subsiste en excès (de 3,3 à 2,9%) dans le mélange synthétisé à 1500°C . A nouveau ce mélange, même calciné à 1500°C , présente une forte hétérogénéité quant à la composition des silicates

de lanthane formés. Néanmoins, l'absence de phase $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ dans ce mélange, quelle que soit la température de synthèse, pourrait s'expliquer par le fait que la silice quartz est initialement plus fine que la silice amorphe (**Figure II-12**) et/ou plus réactive pour former une phase apatite, plus consommatrice de silice que le monosilicate de lanthane.

Au bilan, il semble bien y avoir une relation entre la cristallinité de la silice et les phases produites pendant la réaction à l'état solide à haute température. La proportion optimale de monosilicate de lanthane obtenue à ce stade de l'étude, à partir du mélange de poudres LSa_{36} , après calcination à 1500°C pendant 10 h est de 46,7%. Cette valeur chute à 36,3% pour le mélange de poudres LSq_{12} (**Tableau II-5**). La silice cristalline de type quartz, pourtant initialement plus fine que la silice amorphe, semble favoriser la formation de la phase apatite (au-delà de 60% des phases formées après synthèses, **Tableau II-5**). Cela pourrait être lié au fait que la silice quartz, de par sa structure hexagonale, facilite la formation de cristaux d'apatite de même symétrie, au détriment de la formation de La_2SiO_5 (**Tableau II-1**).

La grande hétérogénéité des phases formées dans les mélanges après synthèse, confirme la nécessité d'optimiser l'étape de broyage et d'homogénéisation du mélange de réactifs. Le broyage par attrition, en mélangeant directement de la silice grossière à l'oxyde de lanthane, n'est pas suffisant pour casser entièrement les agglomérats ou particules de silice, et établir une bonne homogénéité du rapport en taille des particules de réactifs (avec $d_{\text{SiO}_2} < d_{\text{La}_2\text{O}_3}$). Cependant, ces essais préliminaires ont permis de statuer sur le choix de la silice amorphe comme source de silice la mieux adaptée, et d'une température de calcination de $1500^\circ\text{C} / 10\text{h}$ maintenue dans la suite de cette étude. Dans la section suivante, nous allons étudier l'influence de la taille moyenne de particule de la silice, sur la synthèse de La_2SiO_5 .

II.3.2 Influence de la taille des particules de la silice sur la formation de La_2SiO_5

Afin d'évaluer l'effet de la taille des particules de silice sur la formation de silicate de lanthane, trois tailles moyennes de particules de silice amorphe sont utilisées: $36 \mu\text{m}$ (Sa_{36}), $1 \mu\text{m}$ (Sa_1) et $0,02 \mu\text{m}$ (silice colloïdale $\text{Sc}_{0,02}$). Le fait de diminuer la taille des particules de silice et de mieux ajuster le rapport en taille de réactifs $d_{\text{La}_2\text{O}_3}/d_{\text{SiO}_2}$, devrait réduire la distance de diffusion des éléments et faciliter leur diffusion dans le mélange.

La **Figure II-14** montre la distribution en taille des particules des mélanges de poudres, après broyage par attrition ($\text{LSa}_{36} - \text{LSa}_1$), et après dispersion par ondes ultrasonores ($\text{LSc}_{0,02}$)

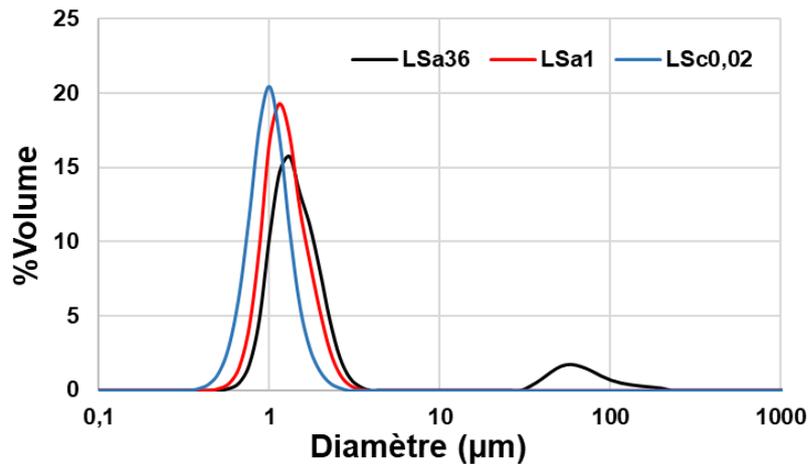


Figure II-14. Distribution granulométrique en volume de mélanges de poudres LSA₃₆, LSA₁ après mélange par attrition et LSc_{0,02} après mélange par ultrasons.

Sur la Figure II-14, on observe qu'une distribution homogène et resserrée est obtenue pour les mélanges avec la silice de plus petite taille de particules (LSA₁ et LSc_{0,02}), alors que dans le cas du mélange avec la silice Sa₃₆, des particules de taille importante (proche de 100µm) sont toujours présentes après l'étape d'homogénéisation.

Les micrographies MEB (Figure II-15) confirment que lorsque la taille des particules de silice initiale diminue, une amélioration significative de l'homogénéisation des réactifs est observée.

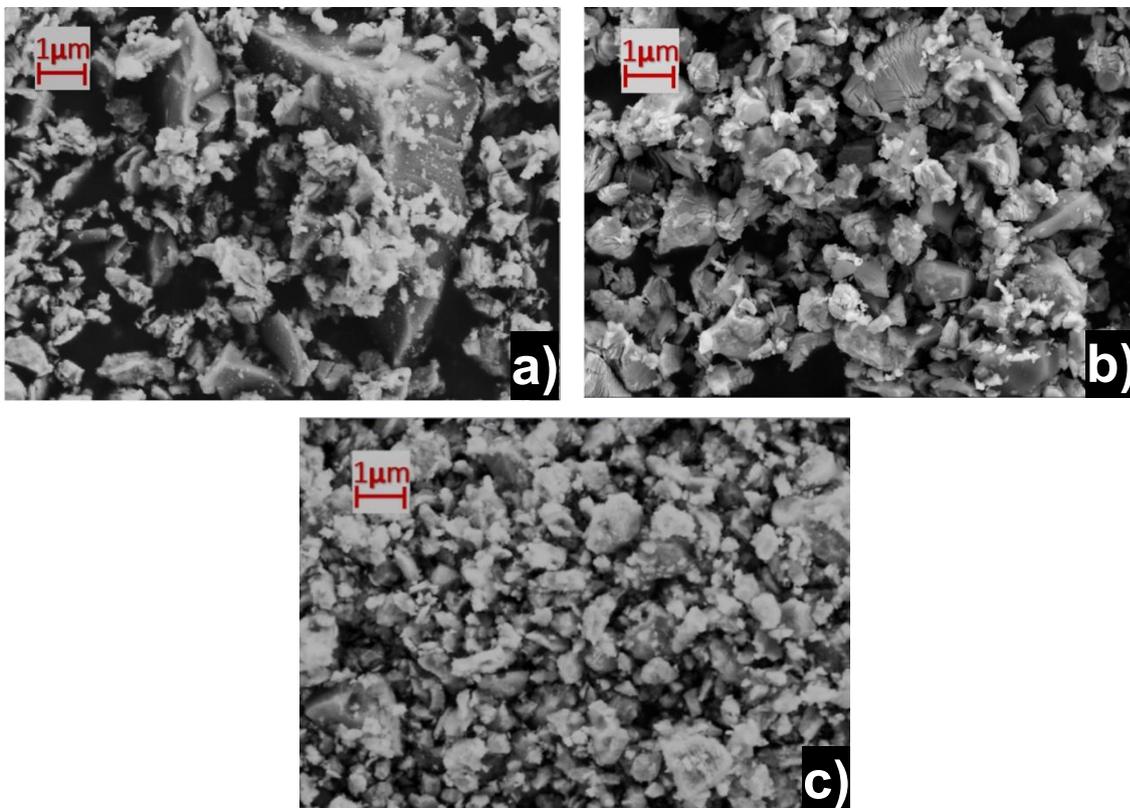


Figure II-15. Observations au MEB (SE) de mélanges de poudres après homogénéisation par attrition a) LSA₃₆, b) LSA₁ et après dispersion avec des ondes ultrasonores c) LSc_{0,02}.

En effet, dans le mélange de poudres LSA₃₆ (Figure II-15 (a)), de grosses particules de silice, dépassant la dizaine de microns, sont encore observées, et n'ont pas été fractionnées par le broyage par attrition, ce qui n'est pas le cas pour les deux autres mélanges.

Ces mélanges de poudres sont ensuite calcinés à 1500°C/10h et analysés par diffraction des Rayons X (Figure II-16). Une quantification des phases détectées est réalisée par la méthode de Rietveld et présentée dans le Tableau II-6.

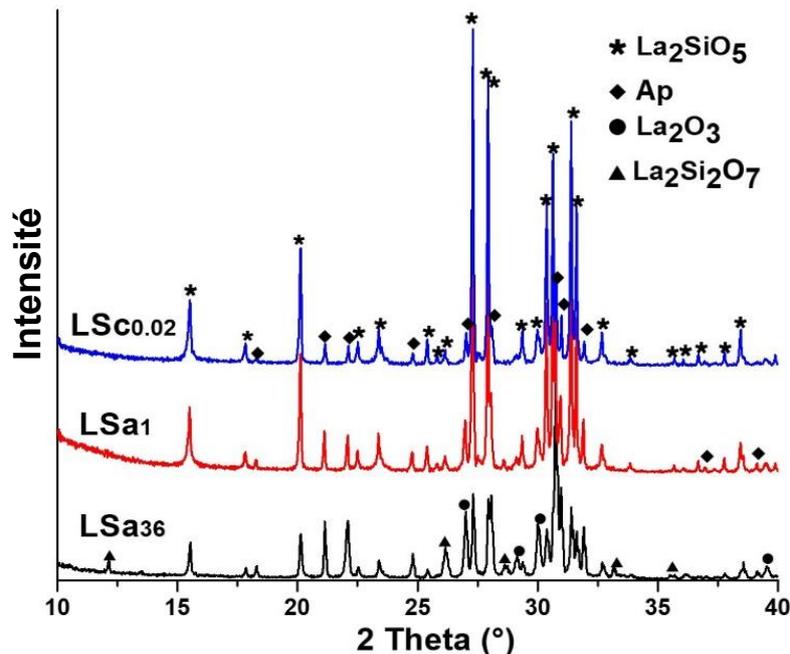


Figure II-16. Diffractogrammes DRX de mélanges de poudres LSA₃₆, LSA₁ et LSc_{0,02} calcinés à 1500°C pendant 10 h.

Tableau II-6. Quantification des phases par affinement Rietveld des mélanges de poudres LSA₃₆, LSA₁ et LSc_{0,02} calcinés à 1500°C pendant 10h

Synthèses à 1500°C	Rapport de taille $R = \frac{d La_2O_3}{d SiO_2}$	La_2SiO_5 %vol.	Apatite %vol.	$La_2Si_2O_7$ %vol.	La_2O_3 %vol.	SiO_2 %vol.
LSA ₃₆	$1\mu m / 36\mu m$	46,65	37,1	6,6	9,8	-
LSA ₁	$1\mu m / 1\mu m$	80,1	14,5	-	5,4	-
LSc _{0,02}	$1\mu m / 0,02\mu m$	91,4	7,6	-	1,0	-

* d = diamètre des particules

Les phases La_2SiO_5 et apatite sont les principales phases qui se sont formées après calcination à 1500°C pendant 10h dans les trois mélanges. Ces analyses montrent que la proportion de la phase oxyapatite diminue significativement lorsque la taille moyenne de particules de la silice est réduite : de 37,1%, 14,5% à 7,6% respectivement pour les mélanges LSA₃₆, LSA₁ et LSc_{0,02}. Dans un même temps, la formation de la phase souhaitée La_2SiO_5 augmente nettement, avec la diminution en taille des particules de silice, atteignant jusqu'au 91,4% pour la poudre synthétisée à partir de silice colloïdale, de

taille nanométrique. De l'oxyde de lanthane La_2O_3 n'ayant pas réagi est également identifié, mais sa proportion diminue drastiquement, pour atteindre 1% pour le mélange de poudres avec la silice la plus fine $\text{LSc}_{0,02}$. Enfin, la phase $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ se forme uniquement pour le mélange LSa_{36} , et disparaît lorsque les particules de silice sont inférieures à $1\mu\text{m}$.

Ces résultats montrent clairement l'influence majeure de la taille moyenne des particules de la silice sur la formation de la phase La_2SiO_5 par réaction à l'état solide. Cet effet du rapport de taille moyenne entre les particules de précurseurs d'oxydes, dans le cadre de réaction à l'état solide, a également été étudié par d'autres auteurs, comme Kupp et *al.*, qui ont étudié la synthèse de la phase YAG [133], dans le système $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ils ont rapporté que le rapport de taille entre les poudres de départ modifie de manière significative les mécanismes réactionnels et la pureté de la phase YAG. Ils ont amélioré la synthèse du YAG en obtenant une pureté de l'ordre de 93%, en réduisant les distances de diffusion, *via* l'utilisation des particules nanométriques de réactifs : Y_2O_3 110nm / Al_2O_3 90nm. Gonzales et *al.* [134], en étudiant la synthèse de cordiérite (1400°C pendant de longues périodes de temps) à partir d'oxydes tels que SiO_2 , MgO et Al_2O_3 , ont également montré que l'utilisation de réactifs présentant des particules de taille nanométrique peut également aider à réduire considérablement les temps de synthèse et la température à laquelle la réaction entre les différents composés est initiée (1250°C).

Ces travaux montrent qu'un rapport en taille de particules de réactifs $d\text{La}_2\text{O}_3/d\text{SiO}_2 \geq 1$ permet une meilleure distribution dans le mélange, et un meilleur contact entre les particules de réactifs pendant le processus de synthèse. Ceci conduit à une augmentation de la pureté de la phase synthétisée avec l'obtention d'une poudre La_2SiO_5 pure à 91,4% pour le mélange avec la silice colloïdale $\text{LSc}_{0,02}$ (rapport $d\text{La}_2\text{O}_3/d\text{SiO}_2 = 50$). Le broyage des mélanges à base de silice Sa_{36} ou Sa_{12} , par attrition, ne suffit pas à broyer les plus grosses particules de silice, dont certaines dépassent encore la dizaine de microns. Ces dernières sont moins réactives et génèrent des écarts stœchiométriques locaux dans le mélange d'oxydes, entraînant la formation des phases secondaires riches en silice, telles que $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, voire de l'apatite. Enfin, l'utilisation de silice colloïdale, directement en suspension, permet de proposer une nouvelle voie de synthèse (**Figure II-9**, voie 2 colloïdale) très simple et rapide à mettre en œuvre et ne nécessitant pas d'étapes répétées de broyage et/ou des temps de calcination longs (entre 20-200 h) à haute température pour obtenir une poudre relativement pure (supérieure à 90%vol), comme observée dans d'autres études [48], [52], [60], [82], [88], [97], [98], [171], [177].

II.4 Analyse des phases formées en température

II.4.1 Étude thermique et DRX *in-situ* à haute température

Afin d'étudier les mécanismes et les réactions à l'état solide au cours de la synthèse de La_2SiO_5 , des analyses thermiques et des analyses DRX *in situ* à haute température des mélanges de réactifs LSa_{36} , LSa_1 et $\text{LSc}_{0,02}$ ont été réalisées. Ces analyses ont permis de suivre les évolutions en

températures des phases formées, en fonction de la taille des particules de silice amorphe employée, pour le mélange de stœchiométrie 1 La_2O_3 : 1 SiO_2 .

Les courbes TG/DSC des poudres brutes et séchées, après broyage par attrition ou dispersion par ultrasons, sont présentées sur la **Figure II-17**.

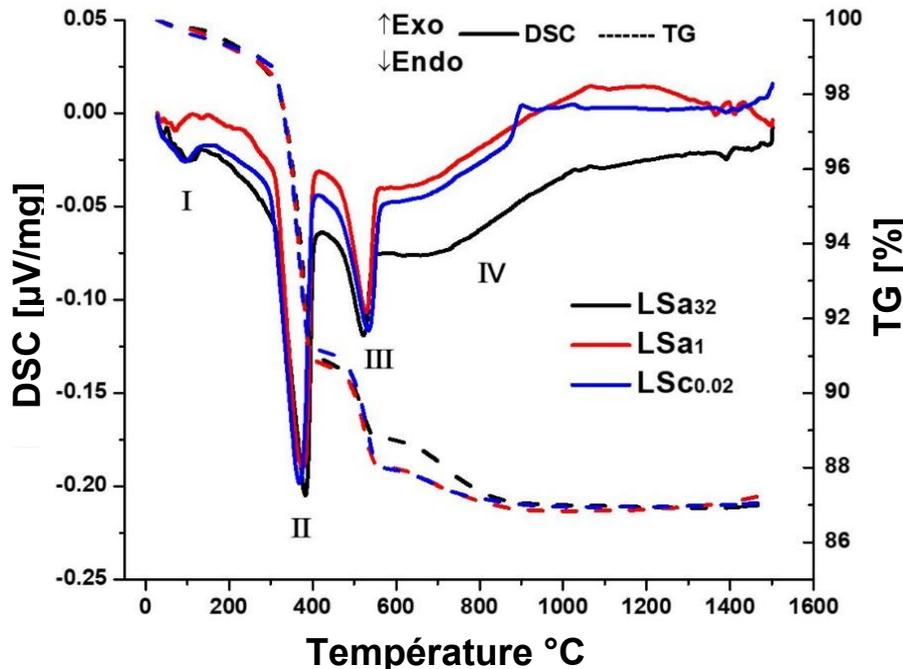


Figure II-17. Analyses TG/DSC de mélanges de poudres après homogénéisation par attrition LSa_{36} et LSa_1 et après dispersion avec des ondes ultrasonores $\text{LSc}_{0,02}$.

Pour tous les mélanges équimolaires en réactifs, ces courbes présentent quatre zones de température :

- La zone 1 entre 50°C et 200°C
- La zone 2 entre 300 et 400°C
- La zone 3 entre 450 et 600°C
- La zone 4 pour les températures supérieures à 600°C

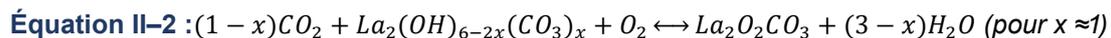
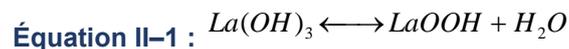
Les réactions se produisant dans ces quatre zones sont décrites dans les paragraphes suivants, et correspondent principalement aux transformations (déshydratation, décarbonatation) des diverses phases de lanthane présentes dans les mélanges et décrites dans la littérature par Bernal *et al.* [173]–[175], et précédemment étudiées au laboratoire [176].

a) Analyse de la zone I :

Une première perte de masse est observée entre 50°C et 200°C, qui correspond au départ de l'eau faiblement adsorbée à la surface des réactifs, notamment au cours de l'étape d'homogénéisation/broyage des réactifs.

b) Analyse de la zone II :

Une seconde perte de masse d'environ 9% est observée entre 300°C et 400°C. Elle correspond à la perte d'eau contenue dans les phases $La(OH)_3$ et $La_2(OH)_4(CO_3)$, présentes dans le mélange en raison du caractère hygroscopique de l'oxyde de lanthane avec son environnement (eau, air). En effet, ces composés intermédiaires sont principalement formés lors de l'immersion des réactifs dans l'eau, pendant l'étape de broyage, et se décomposent ensuite en température selon les réactions suivantes :



Ces réactions sont accompagnées par un pic endothermique sur les courbes DSC des mélanges.

L'équilibre de l'Équation II-1 aboutit à la formation d'un composé intermédiaire de formulation LaOOH, et le deuxième équilibre de l'Équation II-2 conduit à la formation de l'oxycarbonate $La_2O_2CO_3$.

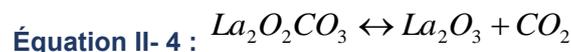
c) Analyse de la zone III :

Le composé LaOOH, va perdre une molécule d'eau, entre 450°C et 600°C, ce qui correspond à la troisième perte de masse et au pic endothermique observés sur les courbes à ces mêmes températures. L'équilibre chimique amène à la formation de l'oxyde de lanthane selon la réaction suivante :



d) Analyse de la zone IV :

Enfin, une dernière perte de masse est observée à des températures supérieures à 600°C. Elle est due au départ de CO_2 provenant vraisemblablement de la seule phase carbonatée $La_2O_2CO_3$ présente à cette température. Le broyage dans l'eau des réactifs autorise l'accroche de groupements carbonatés. Les différences observées dans cette zone peuvent également provenir de la recarbonatation de La_2O_3 entre sa sortie du four, suite à la pesée à chaud, et les analyses réalisées. La réaction envisagée est la suivante :



À l'issue de cette décarbonatation, un pic exothermique est clairement observé à environ 900°C pour le mélange de poudre LSc_{0,02}, et un pic exothermique moins intense à environ 1000°C est identifié pour le mélange de poudre LSc_{0,1}. La présence de ces pics pourrait être liée au début de la cristallisation des phases de silicate de lanthane, mais également de la silice amorphe.

Ces analyses thermiques montrent que le réactif La_2O_3 semble être le principal responsable des phénomènes thermiques observés sur les courbes ATG/DSC. En effet, par comparaison avec des analyses ATD/TG réalisées sur de l'oxyde de lanthane seul [176], il semble que seules les décompositions thermiques des composés du système $La_2O_3-H_2O-CO_2$ soient facilement détectées, de



la température ambiante jusqu'à 900°C. La silice, qui n'est pas ou peu hydratée, comme indiqué dans la **section II.2.2**, ne semble pas avoir de contribution particulière sur les courbes ATG.

Afin de mieux comprendre les phénomènes se produisant sur les courbes ATD/TG dans la zone IV, une analyse par DRX est réalisée *in-situ*, durant le traitement des mélanges de poudres, de 600°C à 1150°C (limite de température du dispositif). Ces diffractogrammes sont présentés sur la **Figure II-18**, et complétés avec ceux obtenus sur les mélanges de poudres calcinés à 1200°C pendant 10h (notés 1200°C) et après retour à la température ambiante (*ex-situ*).

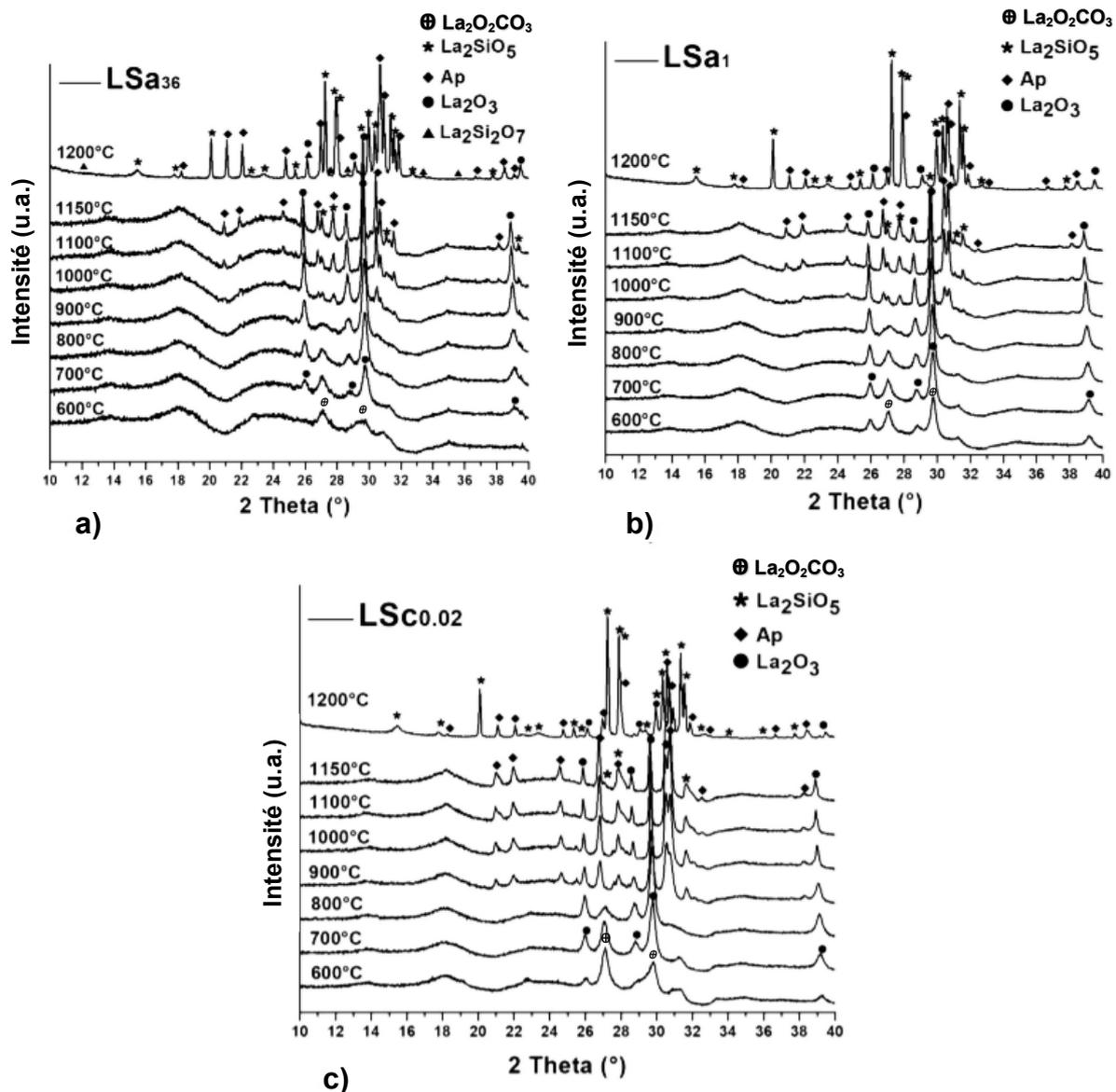


Figure II-18. Diffractogrammes DRX *in situ* à haute température de mélanges de poudres après homogénéisation par attrition LSA₃₆ et LSA₁ et par ultrasons LSc0.02. Les diffractogrammes DRX à 1200°C ne sont pas *in-situ*, ont été obtenus à température ambiante sur les poudres précédemment calcinées à cette température.

Pour les trois mélanges de poudres (LSa_{36} , LSa_1 et $\text{LSc}_{0,02}$), les analyses DRX réalisées entre 600 et 800°C sont identiques et confirment bien la présence de La_2O_3 et $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ issus des différentes réactions de déshydratation et décarbonatation des phases intermédiaires de l'oxyde de lanthane.

Dès lors que ce processus de décarbonatation et de déshydratation du lanthane est achevé, des premiers cristaux de phases silicatées au lanthane sont détectés. Aucun pic lié à la cristallisation de la silice n'est observé. Les phases formées sont La_2SiO_5 et une oxyapatite, dont la composition n'est pas connue. La formation de ces phases s'effectue de manière concomitante, du fait probablement de leur proximité dans le diagramme de phase **Figure I-1 (b)** [29]. En effet, G. Tzvetkov [158] remarque que lors de la synthèse en voie solide de La_2SiO_5 , une phase apatite de type $\text{La}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ apparaît et accompagne la cristallisation de la phase La_2SiO_5 . La température à laquelle commence la cristallisation de ces phases dépend de la taille moyenne des particules de la poudre de silice utilisée. Dans les mélanges de poudres LSa_{36} et LSa_1 , les premiers pics de cristallisation des silicates de lanthane sont observés, à une température de 1000°C (**Figure I-16 (a) et (b)**), tandis que pour les mélanges avec de la silice colloïdale $\text{LSc}_{0,02}$, la cristallisation de ces phases commence dès 900°C (**Figure I-16 (c)**). Cela confirme qu'une réduction des distances de diffusion entre les poudres de départ accélère la cinétique de la réaction et la formation des phases commence à des températures plus basses.

Ces données DRX ont été analysées par la méthode Rietveld pour quantifier les pourcentages volumiques des phases apatite et La_2SiO_5 formées lors de l'augmentation de température (**Figure II-19**). Elles sont complétées avec les données obtenues sur les mélanges de poudres calcinés à 1500°C pendant 10h (*ex-situ* également).

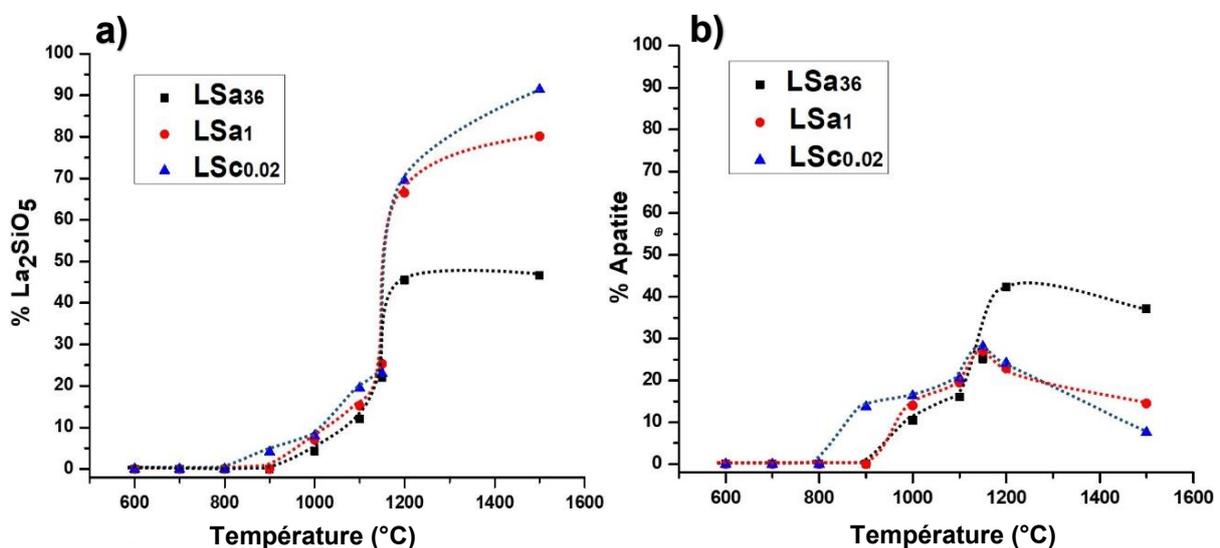


Figure II-19. Évolutions lors du traitement thermique des phases a) La_2SiO_5 et b) Apatite pour les mélanges des poudres LSa_{36} , LSa_1 et $\text{LSc}_{0,02}$. Les points à 1200°C et 1500°C ne sont pas *in-situ*, et ont été obtenus à température ambiante sur les poudres précédemment calcinées à ces températures.

L'analyse quantitative de ces phases montre clairement que le pourcentage en volume de phase apatite prédomine sur tous les diffractogrammes réalisés en température de 900°C à 1100°C. On note

que l'acquisition des diffractogrammes en température se fait sur une durée de 30 min et après une heure de palier. L'équilibre entre les phases n'est probablement pas encore atteint ici, contrairement aux diffractogrammes réalisés *ex-situ* après un traitement thermique d'une durée de 10h à 1200°C et 1500°C. En effet sur ces derniers diffractogrammes, la proportion de phase La_2SiO_5 est nettement prépondérante par rapport à celle de la phase apatite. La durée du palier de calcination joue vraisemblablement un rôle sur l'équilibre des phases formées. L'analyse DRX *in-situ* au chauffage des mélanges permet d'identifier les premiers cristaux de silicate de lanthane formés et confirme le passage par une phase intermédiaire de type apatite. Cette phase apatite se décompose ensuite en température et selon le palier, au profit du monosilicate de lanthane recherché.

Si l'on compare maintenant la quantité de phase La_2SiO_5 formée en fonction de la taille des particules de silice employées dans le mélange, une tendance nette montre qu'une augmentation du rapport de taille $d\text{La}_2\text{O}_3 / d\text{SiO}_2$ favorise la formation de la phase La_2SiO_5 , et ceci dès 900°C (1000°C pour la silice Sa). L'utilisation de particules fines de silice facilite la diffusion des espèces dans le mélange et la formation de La_2SiO_5 . L'inter-diffusion des espèces dans le milieu va conditionner la stoechiométrie du silicate de lanthane obtenu, et pourrait expliquer l'effet cinétique observé entre les analyses réalisées *in-situ* (acquisition après un palier court d'une heure) et *ex-situ* (temps de palier long : 10h).

Enfin, la phase $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ est quant à elle détectée uniquement pour le mélange contenant les plus grosses particules de silice LSa_{36} , à plus haute température (1500°C), et pour une durée de palier de 10h (**Figure II-13**).

D'autres travaux de la littérature, présentés dans la **section I.2.2.1.2 du chapitre I**, confirment les résultats de cette étude, et montrent que la phase apatite est une phase intermédiaire relativement stable et formée de façon privilégiée dans les systèmes $\text{RE}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, et notamment $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Pour exemple, dans le domaine des TBC (Thermal Barrier Coatings) et EBC (Environmental Barrier Coatings), le contact des oxydes de terres rares (RE_2O_3) avec des résidus de silice fondue (CMAS: calcium - magnésium - aluminium - silicium), à haute température, conduit à la formation rapide d'une phase apatite, par rapport aux autres silicates de terres rares (RE) [178]–[181]. Poerschke précise également que la taille de la terre rare joue un rôle majeur sur la stabilité des silicates formés, avec une tendance à stabiliser la phase apatite pour les terres rares de plus grand rayon ionique. Étant donné que La^{3+} a le plus grand rayon ionique (1,15 Å) parmi tous les éléments de terres rares, ceci peut expliquer la stabilité à haute température des apatites à base de lanthane, et que leur cristallisation est toujours favorisée par rapport aux autres phases du système $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, rendant difficile l'obtention de La_2SiO_5 pure. Hosseini [69], [73] qui a mesuré les enthalpies de formation de ces composés, confirme également la grande stabilité des phases apatites au lanthane.

Au bilan, les résultats de l'analyse thermique sont cohérents avec les résultats DRX à haute température. Les pics exothermiques visibles sur les courbes DSC pour les mélanges de poudre $\text{LSc}_{0,02}$ et LSa_1 , respectivement à 900°C et 1000°C (**Figure II-17**), correspondent bien au début de la cristallisation des phases de silicate de lanthane observées sur les diffractogrammes DRX *in-situ* pour ces deux systèmes (**Figure II-18**). Aucun pic de cristallisation n'a été détecté dans la courbe DSC du

système LSA36. Ceci peut être relié à la taille très élevée des particules de silice, qui pourrait ralentir la vitesse de diffusion des espèces dans le système. En effet, pour le mélange LSA36, la cristallisation des phases est détectée à une température plus élevée, et la proportion de phases ayant réagi semble plus faible, rendant difficile leur analyse sur la courbe ATD de ce mélange.

II.4.1 Bilan sur les mécanismes de formation de silicates de lanthane lors de la réaction à l'état solide entre La_2O_3 et SiO_2

L'analyse du suivi des mélanges en température par ATD-TG et diffraction des Rayons X, nous a permis d'affiner les propositions des mécanismes réactionnels, concernant la diffusion et la formation des phases silicatées au lanthane en voie solide, dans le système stœchiométrique $\text{La}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1:1$. Deux mécanismes sont considérés selon le rapport de taille entre les particules La_2O_3 et SiO_2 , qui semble être l'un des facteurs prépondérants dans les phénomènes de diffusion et les réactions mises en jeu (**Figure II-20**).

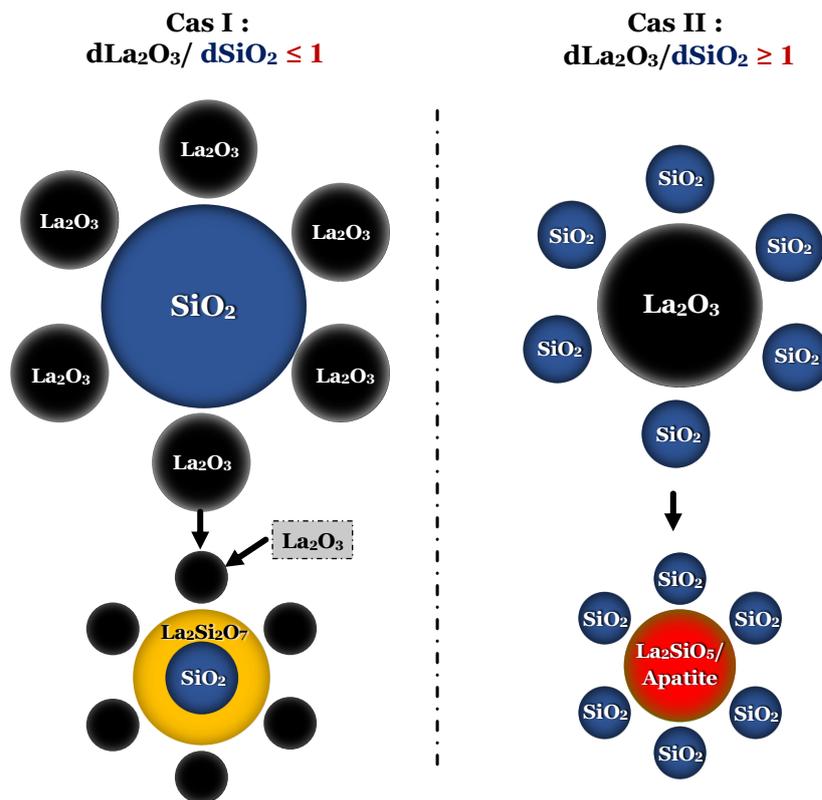


Figure II-20. Représentation schématique des cas proposés en fonction du rapport de taille entre La_2O_3 et SiO_2 . Cas I : rapport de taille ≤ 1 (grande taille de particules de SiO_2) ; cas II : rapport de taille $\gg 1$ (petite taille de particules de SiO_2).

Le premier cas envisagé (**Figure II-20 cas I**) correspond à un rapport $d\text{La}_2\text{O}_3 / d\text{SiO}_2 \leq 1$, ce qui est le cas du système LSA36, où les particules grossières de SiO_2 vont s'entourer de particules plus petites de La_2O_3 . Dans ce cas, en partant de l'hypothèse d'une diffusion privilégiée du lanthane vers les particules de silice, la distribution statistique des particules privilégiera la formation de la phase riche en

silice $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, observée dans ce mélange à 1500°C . Le deuxième cas envisagé (**Figure II–20 cas II**) correspond au mélange de poudres $\text{LSC}_{0,02}$, où les particules colloïdales de SiO_2 vont diffuser rapidement et former une fine couche autour des particules micrométriques de La_2O_3 ($d\text{La}_2\text{O}_3 / d\text{SiO}_2 \gg 1$). Dans ce cas, la distribution statistique des particules privilégiera la formation des phases riches en lanthane telles que La_2SiO_5 et l'apatite. Le changement de taille et d'échelle des particules de silice pourrait modifier totalement les cinétiques de diffusion de cet élément, les rendant plus favorables dans le cas de l'emploi d'une silice colloïdale.

En partant de ces deux configurations, nous avons cherché à comprendre et décrire l'évolution en température de ces deux systèmes, en les confrontant aux résultats d'analyses structurales et thermiques, et en considérant un mécanisme d'inter-diffusion entre les cations La^{3+} , Si^{4+} et O^{2-} à la surface des particules. Les vitesses de diffusion de ces espèces à travers les phases apatite, La_2SiO_5 ou $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ne sont malheureusement pas connues dans la littérature, et ces modèles ne reposent que sur les observations réalisées à partir des analyses en température des mélanges. Il sera ainsi difficile de prédire les épaisseurs de couches formées et l'impact qu'elles auront sur la diffusion des cations dans le système. La **Figure II–21** présente ainsi une évolution schématique en température, soit d'une particule de silice grossière (cas I) entourée d'une couche de particules fines d'oxyde de lanthane, soit d'une particule d'oxyde de lanthane (cas II) entourée d'une couche fine de particules nanométriques de silice.

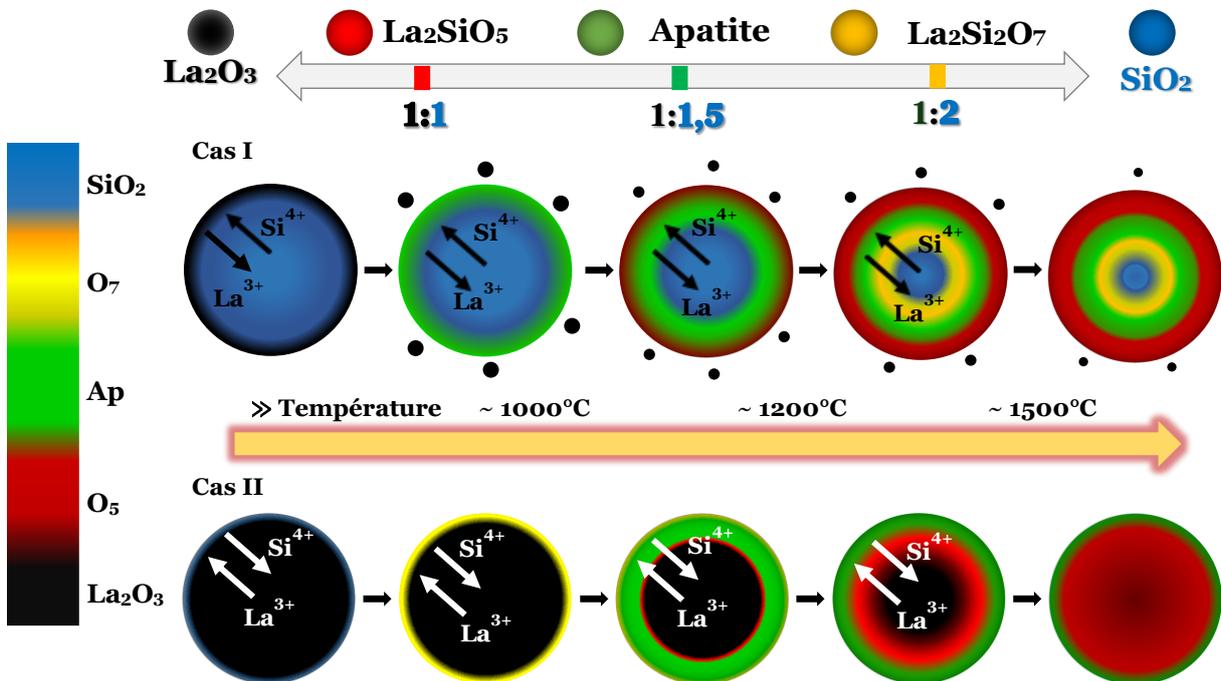


Figure II–21. Schéma de la réaction à l'état solide entre La_2O_3 et SiO_2 présentant l'évolution de la formation des phases silicates de lanthane lors de la montée en température pour deux cas : cas I : $d\text{La}_2\text{O}_3 / d\text{SiO}_2 \leq 1$; cas II : $d\text{La}_2\text{O}_3 / d\text{SiO}_2 \gg 1$.

Avec l'augmentation de la température, les ions La^{3+} , Si^{4+} et O^{2-} vont diffuser à l'interface des particules considérées, et au sein des différentes phases du système $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ qui vont croître à la surface. La croissance de ces couches concentriques à la surface est basée sur un modèle de type

cœur/coquille. L'évolution en composition des différentes phases de silicates de lanthane dépend de la stœchiométrie locale (1 : 1 pour La_2SiO_5 ; 1 : 1,5 pour l'apatite et 1 : 2 pour $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$), de la nature et des caractéristiques de l'espèce diffusante.

Dans le cas I, où un excès local de silice est considéré, l'analyse structurale du mélange L_{Sa36} en température (**Figure II-18 (a)**), indique la formation simultanée des phases apatite et La_2SiO_5 , dès 1000°C. L'oxyde de lanthane semble diffuser à la surface des particules de silice, pour former une couche d'apatite qui va croître progressivement vers le cœur de la particule de silice. Cette couche d'apatite modifie le coefficient de diffusion du lanthane vers le cœur, et/ou de la silice vers la surface, ce qui semble se traduire par la formation progressive et en parallèle d'une couche de La_2SiO_5 à la surface (côté riche en La_2O_3). Les phases apatite et La_2SiO_5 croissent conjointement vers le cœur riche en silice, et leurs proportions augmentent conjointement en température jusqu'à 1200°C (**Figure II-19**). À 1200°C, la quantité de phase apatite décroît et une petite quantité de phase $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ est détectée et augmente jusqu'à 1500°C (passant de 1,2% à 6,6%vol sur les tableaux II- 4 et 5). En parallèle, la quantité de phase La_2SiO_5 augmente peu (de 45,5% à 1200°C à 46,7% à 1500°C, (**Figure II-19**, **Tableau II-4** et **Tableau II-5**), alors que la proportion de phase apatite diminue de 42,3% à 1200°C à 37,1% à 1500°C (**Figure II-19**, **Tableau II-4** et **Tableau II-5**). La phase riche en silice $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, doit probablement croître à l'interface entre le cœur de silice et la couche d'apatite, qui est progressivement consommée. En outre, une quantité non négligeable d'oxyde de lanthane est encore détectée dans le mélange L_{Sa36} (11% à 1200 et 9,8% à 1500°C, **Tableau II-4** et **Tableau II-5**). Cet excès d'oxyde de lanthane (représentée à la **Figure II-21** par de petits points noirs entourant les particules), suppose un ralentissement de la cinétique de diffusion de Si^{4+} vers la surface des particules, vraisemblablement lié à l'apparition de la phase $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ qui pourrait jouer le rôle de barrière de diffusion et piéger à terme un cœur de silice, qui ne pourra plus réagir avec l'oxyde de lanthane restant à la surface. La diffusion de La^{3+} au travers des particules de silice va également progressivement ralentir au travers des différentes couches de silicates de lanthane formées, limitant ainsi la progression et la formation de la phase La_2SiO_5 . Dans ce cas, il est probable qu'un broyage ultérieur permettrait de rendre de nouveau disponible le cœur de silice et de réactiver la réaction entre les réactifs et phases disponibles. Ces hypothèses pourraient alors expliquer l'instabilité observée sur le monosilicate de lanthane La_2SiO_5 , par divers auteurs [155], [163]. Le fait d'avoir une taille de particule de silice non optimale lors de la synthèse et de re-calciner les poudres obtenues à hautes températures, pourraient réactiver le phénomène de diffusion au cœur des particules grossières de silice, non entièrement consommées.

Dans le cas II, où un excès local d'oxyde de lanthane est considéré, les particules de silice colloïdale vont se disperser autour des particules d'oxyde de lanthane. Le mécanisme de réaction proposé repose cette fois sur une réaction rapide des espèces en raison d'une distance de diffusion plus courte, se traduisant potentiellement par la formation d'une très fine couche de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ à la surface des particules de La_2O_3 ou de silice selon l'élément limitant la diffusion. L'épaisseur maximale de la couche de phase $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ correspondrait ainsi au rayon des particules de silice (20 nm). Cette distance peut être associée à la notion de distance de diffusion critique dans une réaction à l'état solide à haute température [165]. Dans ce cas, la distance de diffusion critique pour former La_2SiO_5 peut être

définie comme la distance maximale à laquelle Si^{4+} diffuse pour atteindre le centre d'une particule de La_2O_3 ou inversement pour La^{3+} . Une diminution de la taille des particules réduit la distance de diffusion des éléments pour atteindre l'état d'équilibre chimique à haute température, ce qui accélère la réactivité du système.

La couche de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ n'étant pas détectée en DRX (**Figure II-18 (c)**), il est difficile de statuer sur sa formation intermédiaire ou non, mais sa faible épaisseur ne devrait pas limiter la diffusion des espèces, contrairement au cas I où cette couche plus épaisse $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ pourrait jouer le rôle de couche barrière à la diffusion notamment de Si^{4+} . Les phases apatite et La_2SiO_5 sont les premières détectées dès 900°C avec, à nouveau une majorité d'apatite formée en dessous de 1200°C (**Figure II-19**). Cette tendance s'inverse pour atteindre 91,4% de phase $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ et 7,6% d'apatite après calcination à $1500^\circ\text{C} / 10\text{h}$ (**Tableau II-6**). En suivant ces évolutions, il semble que la couche fine de silice ou de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ formée, dans ce cas II, soit rapidement consommée, à la surface des particules d'oxyde de lanthane, et transformée en premier lieu en apatite puis en La_2SiO_5 . Comme dans le cas I, la diffusion de La^{3+} au travers des phases silicatées ne semble pas être limitée. En effet, la réaction semble totale, car seules d'infimes traces de La_2O_3 (1% vol.) sont détectées après calcination à $1500^\circ\text{C} / 10\text{h}$ (**Tableau II-6**). La configuration II conduit à une meilleure inter-diffusion des éléments entre les particules de réactifs, ce qui accélère la cinétique de réaction et la formation de la phase La_2SiO_5 désirée. Elle corrobore les hypothèses émises sur l'influence et le respect d'un rapport en taille de particules $d\text{La}_2\text{O}_3 / d\text{SiO}_2$ nettement supérieur à 1.

La cinétique de la réaction à l'état solide et la formation de la phase La_2SiO_5 à haute température sont directement régies par le rayon des particules de silice dans la poudre de départ. Lorsque le rayon des particules de silice est petit, l'épaisseur de la couche de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ formée est faible et la cinétique de formation de La_2SiO_5 est suffisamment rapide. Dans le cas contraire, lorsque le rayon des particules de silice est nettement supérieur à celui de l'oxyde de lanthane (plusieurs microns), la couche de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ formée est supposée plus épaisse et va ralentir la cinétique de formation de la phase La_2SiO_5 . Cette phase pourrait donc jouer le rôle de barrière de diffusion à l'ion Si^{4+} . Cette hypothèse sera reprise dans la suite de ces travaux lors de l'étude de la réactivité d'assemblage $\text{La}_2\text{SiO}_5 / \text{SiO}_2$.

II.5 Bilan sur le protocole de synthèse et caractéristiques des poudres

L'étude de la synthèse de La_2SiO_5 par réaction à l'état solide entre La_2O_3 et SiO_2 , en utilisant de la silice avec des tailles moyennes de particules et des natures (amorphe ou cristalline) différentes, montre que ces facteurs affectent grandement la cinétique de cristallisation et par conséquent, la pureté de la poudre finale. Un rapport de taille de particule élevé $d\text{La}_2\text{O}_3/d\text{SiO}_2$ augmente la capacité de réaction entre ces deux oxydes. C'est pourquoi l'utilisation d'une silice colloïdale et de la voie de synthèse n°2 à la **Figure II-9** a permis d'obtenir une poudre de La_2SiO_5 présentant la plus haute pureté (91,4%) après un traitement thermique de synthèse à 1500°C pendant 10 heures.

Les analyses thermiques et les résultats de DRX *in-situ* ont permis de démontrer que la réaction entre La_2O_3 et SiO_2 , mélangés dans un rapport molaire de 1:1, ne permettent pas d'obtenir directement une phase pure de La_2SiO_5 . Le monosilicate de lanthane se forme en parallèle des autres phases intermédiaires du système $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ selon vraisemblablement deux mécanismes (**Figure II-21**) qui diffèrent selon la relation entre la taille moyenne des particules de réactifs. Pour favoriser la formation de La_2SiO_5 , il semble important de pouvoir générer les conditions nécessaires pour que les espèces Si^{4+} et La^{3+} puissent facilement diffuser à travers les autres phases silicatées de lanthane formées à la surface. En réduisant la taille des particules de silice, il semble que l'épaisseur de la couche de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ formée reste limitée. Cette phase joue un rôle important sur les mécanismes d'inter-diffusion, car elle semble freiner la diffusion des ions Si^{4+} notamment. Pour cette raison, pour la synthèse à l'état solide de La_2SiO_5 , l'utilisation de poudres de silice de grand diamètre doit être évitée, pour empêcher la formation d'une couche épaisse de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

Le protocole de synthèse proposé pour obtenir la phase La_2SiO_5 de haute pureté est simple et reproductible, et sera donc exploité pour la fabrication de quantités suffisantes de poudres pour les études ultérieures. L'étape suivante consiste à mettre en œuvre des architectures bi- et multi-couches du couple de diffusion $\text{La}_2\text{SiO}_5 / \text{SiO}_2$. Ces configurations permettent de contrôler le front de diffusion des espèces entre ces deux précurseurs et de favoriser la croissance d'une apatite texturée à l'interface.



Chapitre III

Procédés de fabrication des architectures multicouches et bicouches La_2SiO_5 / SiO_2





3

Procédés de fabrication des architectures multicouches et bicouches $\text{La}_2\text{SiO}_5 / \text{SiO}_2$

Les travaux présentés dans le **chapitre II** nous ont permis de proposer un nouveau protocole de synthèse par voie solide du composé La_2SiO_5 , et d'obtenir cette phase pure (au-delà de 90%) de façon reproductible. Cette poudre va servir à la fabrication d'architectures multicouches, alternant les précurseurs La_2SiO_5 et SiO_2 , qui par frittage réactif devraient réagir pour former une couche d'oxyapatite dense et texturée, dans la direction des canaux de conduction ionique. L'équipe de Fukuda est la première à avoir utilisé ce principe, et proposé une technique relativement simple à mettre en œuvre, pour obtenir une texturation du matériau d'apatite, en vue d'optimiser ses propriétés de conduction ionique. La méthode repose sur la diffusion ou germination/croissance à haute température de cristaux d'apatite, à l'interface de deux pastilles de réactifs, du pseudo binaire $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (couples de diffusion comme $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7 / \text{La}_2\text{SiO}_5$), mises en contact par co-pressage. Cependant, ce procédé est peu reproductible, et l'épaisseur et la stœchiométrie de la couche d'apatite formée à l'interface sont difficilement maîtrisables, aboutissant à des résultats parfois aléatoires. Il est également à noter qu'une part importante de réactifs, n'ayant pas réagi, est observée à la surface du bicouche. Nous avons cherché à reproduire, comprendre et optimiser les résultats obtenus par l'équipe de Pr. Fukuda, en réalisant des architectures alternant, cette fois-ci, le couple de réactifs $\text{La}_2\text{SiO}_5 / \text{SiO}_2$ non étudié jusqu'alors. Ce chapitre a donc pour objectif de présenter les procédés et paramètres expérimentaux retenus, ainsi que les caractéristiques des couches et architectures mises en jeu dans cette étude. Le schéma de la **Figure III-1** résume le plan d'étude en trois parties qui sera développé tout au long de ce troisième chapitre.

III.1. Fabrication des architectures multicouches $\text{La}_2\text{SiO}_5 / \text{SiO}_2$ par coulage en bande

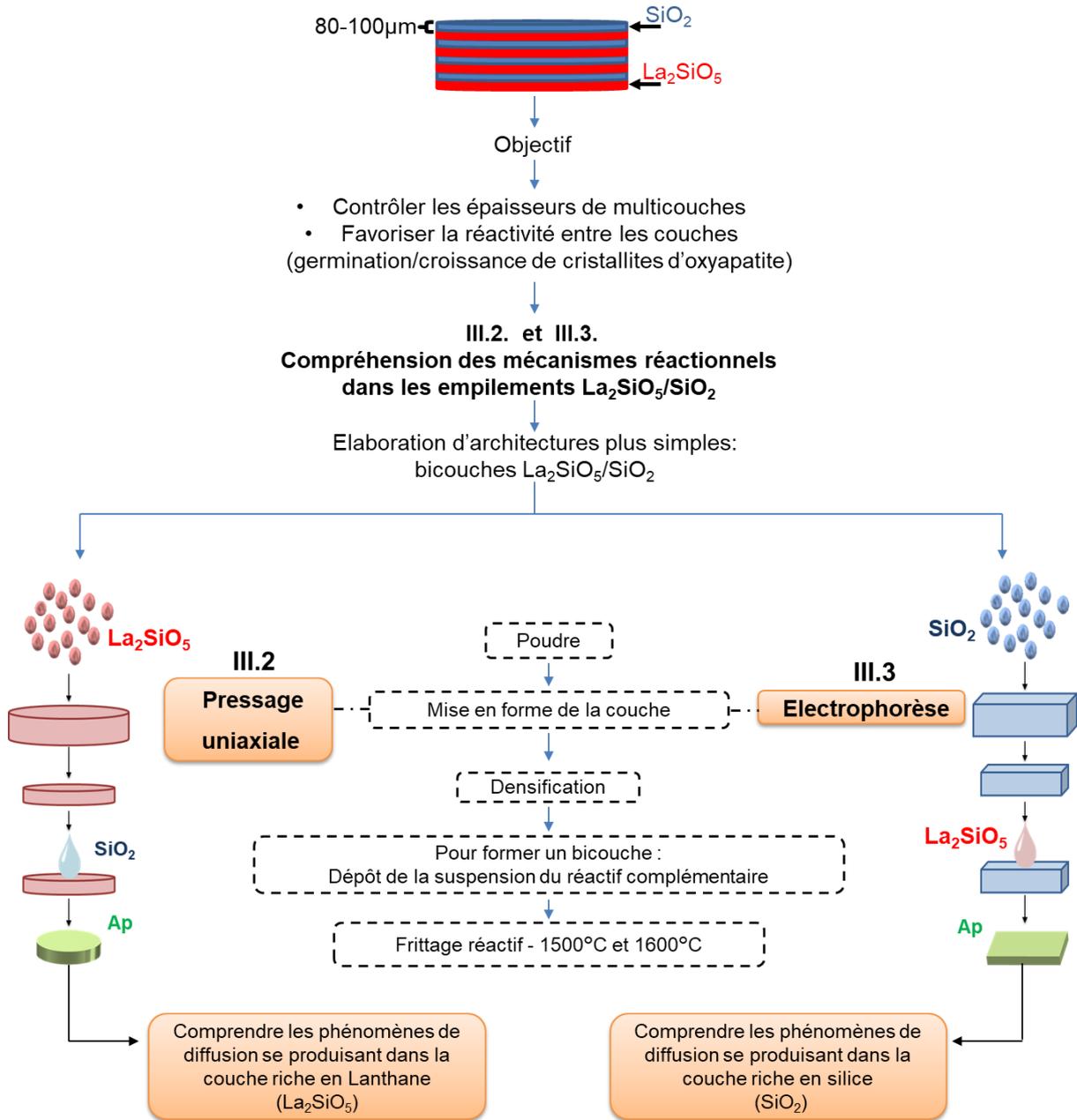


Figure III-1. Résumé du plan d'étude présenté au chapitre III

Le premier axe de recherche (partie III.1 sur la Figure III-1) a été d'étudier la faisabilité du coulage en bande comme procédé alternatif à la méthode de co-pressage. En effet, ce procédé permet la production en grande quantité et à faible coût de bandes fines à partir de poudres céramiques. Les bandes en cru peuvent aisément être découpées, empilées et thermo-compressées afin d'obtenir des architectures multicouches avec des épaisseurs mieux contrôlées, ainsi que des contacts aux interfaces plus nombreux et plus intimes. La faible épaisseur des couches de réactifs (de l'ordre de quelques centaines de microns) et la multiplication possible des interfaces devraient ainsi favoriser la germination/croissance de

cristallites orientés, *via* la consommation des réactifs, pour former une couche dense, unique et homogène d'apatite. Il est cependant important de noter, que ce procédé nécessite l'emploi d'une part importante d'additifs organiques dont les effets ne sont encore pas bien connus, notamment sur la porosité ou la réactivité des couches. Par conséquent, l'impact de la porosité générée, après le départ de ces additifs, doit être questionné. Le principe du procédé de coulage en bande, et les paramètres retenus pour la conception d'architectures multicouches font l'objet de la première partie de ce chapitre.

Le second axe de ces travaux (partie III.2 et III.3 sur la **Figure III-1**) a été d'étudier les phénomènes de germination-croissance se produisant à l'interface d'empilements bicouches $\text{La}_2\text{SiO}_5 / \text{SiO}_2$, plus simples à mettre en œuvre et à caractériser. Ainsi, nous avons repris la technique de pressage, sans additif, du Pr. Fukuda, pour mettre en forme et étudier la réactivité du précurseur La_2SiO_5 . Cette technique est malheureusement difficilement applicable pour obtenir et étudier la réactivité de la seconde couche de réactif en silice. Nous avons donc utilisé, la technique de dépôt par électrophorèse, qui nécessite une mise en suspension des poudres de silice, sans toutefois requérir l'ajout d'additifs organiques, et présente l'avantage d'obtenir des couches d'épaisseurs contrôlées. Ces procédés (pressage et électrophorèse) ont permis ainsi d'obtenir des couches des deux précurseurs respectifs, pouvant présenter des taux de densification ajustables par un simple traitement thermique. Afin de pouvoir mieux observer et caractériser la formation des cristallites d'apatite à la surface et dans la tranche des assemblages $\text{La}_2\text{SiO}_5 / \text{SiO}_2$, nous avons fait le choix pour la conception des bicouches de déposer quelques gouttes d'une suspension du réactif complémentaire sur la surface des couches de précurseurs obtenues, soit par pressage soit par électrophorèse. Ces résultats ont servi dans le dernier chapitre à mieux comprendre les phénomènes de diffusion se produisant soit dans la couche riche en silice (SiO_2), soit dans la couche riche en lanthane (La_2SiO_5), en fonction de différents paramètres ajustables (densité de la couche, température de frittage réactif, etc.).

III.1 Fabrication des multicouches $\text{La}_2\text{SiO}_5 / \text{SiO}_2$ par coulage en bande

Dans le cadre de cette thèse, la méthode de coulage en bande a été envisagée pour la première fois comme procédé de mise en forme pour l'élaboration d'oxyapatites silicatées de lanthane texturées. En effet, l'équipe de Fukuda [90] a montré qu'il est possible de faire croître par frittage réactif des cristaux d'apatite dans une direction donnée (**Figure III-2 (a)**), à l'interface d'assemblages bicouches obtenus par co-pressage de pastilles de divers réactifs du diagramme de phase $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Cependant, ils notent des difficultés quant à la reproductibilité de cette technique et à la maîtrise de l'épaisseur et de la stœchiométrie de la phase apatite formée, avec un fort impact sur les performances de ce matériau. Ainsi, nous avons souhaité déterminer si le fait de multiplier les interfaces (réalisation d'architectures multicouches), associé à une diminution de l'épaisseur des couches de réactifs

permettrait de résoudre ces difficultés (modèle proposé dans la **Figure III–2 (b)**). L'objectif est ici de fabriquer des architectures multicouches par poinçonnage et assemblage de bandes coulées de ce nouveau couple de diffusion La_2SiO_5 et SiO_2 .

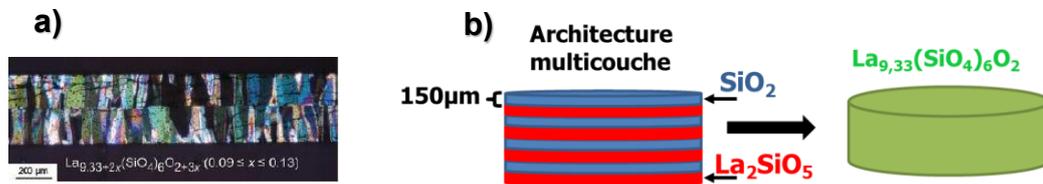


Figure III–2. a) Microstructure d'une oxyapatite texturée obtenue par l'équipe de Fukuda [90]. b) Modèle et objectif d'architectures multicouches $\text{La}_2\text{SiO}_5 / \text{SiO}_2$ par coulage en bande.

Cette première partie du chapitre a pour vocation de présenter le procédé de coulage en bande utilisé dans le cadre de cette thèse, ainsi que les différents paramètres retenus pour la réalisation de ces assemblages. Les bandes obtenues sont également indépendamment caractérisées dans cette partie en vue du bilan réactionnel, présenté dans le dernier chapitre de cette thèse.

III.1.1 Principe et étapes du procédé de coulage en bande

Ce procédé, aussi appelé « Doctor Blade process » ou « tape casting », a été développé historiquement pour la production de films ou feuilles céramiques pour la fabrication de condensateurs. Ce procédé de mise en forme est aujourd'hui largement utilisé dans l'industrie de l'électronique [182]–[185]. Cette technique est également utilisée pour la fabrication à grande échelle de couches minces d'électrolytes pour les piles à combustible à oxyde solide [103], [186]–[189].

Le coulage en bande est relativement simple à mettre en œuvre et permet d'obtenir des bandes céramiques manipulables et de grande surface avec des épaisseurs pouvant aller jusqu'au micron. Il s'agit d'un processus continu, où la pâte ou suspension céramique est étalée par un couteau, donnant un film de largeur et d'épaisseur contrôlées [183]. Le schéma du principe du coulage en bande est présenté dans la **Figure III–3**. La suspension est introduite dans un réservoir, qui se déplace sur un support recouvert de papier silicone, afin de faciliter le décollement de la bande obtenue après séchage. Pendant le coulage, et du fait de l'application de forces de cisaillement entre le couteau et le support, la viscosité diminue en raison du comportement rhéofluidifiant de la suspension. Après le coulage, l'augmentation de la viscosité (en raison du comportement rhéofluidifiant de la suspension ou de l'évaporation du solvant) s'oppose à la sédimentation des particules céramiques [190]. La vitesse de déplacement et la hauteur du sabot et des couteaux sont ajustées pour obtenir une épaisseur de bande souhaitée.

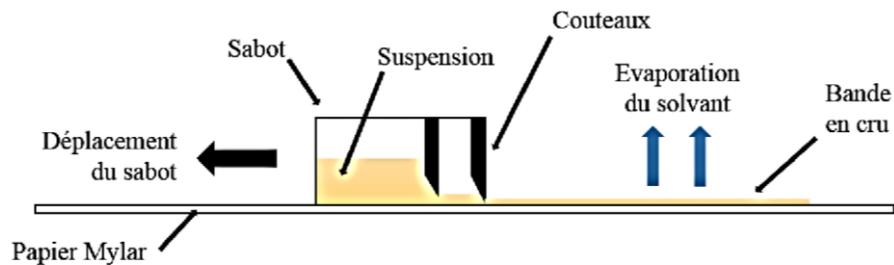


Figure III-3. Assemblage d'un banc de coulage en bande

La préparation de la suspension céramique est donc une étape clé de ce procédé pour satisfaire les différentes contraintes rhéologiques de la suspension et une bonne tenue mécanique de la bande en cru finale. La suspension se compose d'une poudre céramique dispersée dans un solvant (aqueux ou organique) avec l'ajout d'additifs organiques, comme un dispersant, liant et plastifiant [183], [185] [191], [192], qui permettent notamment d'obtenir une suspension stable et d'ajuster la plasticité et la tenue mécanique de la bande en cru, pour satisfaire aux propriétés finales recherchées. Les caractéristiques de ces différents composants sont décrites ci-dessous [193] :

- Poudre céramique : elle a une granulométrie comprise généralement entre 0,5 et 5 microns, et une surface spécifique comprise entre $2 \text{ m}^2/\text{g}$ et $5 \text{ m}^2/\text{g}$, pour obtenir un bon aspect de surface des bandes en cru, et une réactivité suffisante à haute température lors de l'étape de frittage.
- Solvant : il conditionne en partie la viscosité de la suspension, et il ne doit pas réagir avec la poudre céramique. Il doit avoir un point d'ébullition bas pour faciliter son évaporation au cours de l'étape de séchage.
- Dispersant : il vient s'adsorber à la surface des particules de poudre pour développer des forces répulsives entre particules et éviter la sédimentation ou la formation d'agglomérats. Il en existe de différentes natures : stérique, électrostatique, électro-stérique.
- Liant : le rôle du liant est de fournir à la bande une certaine cohésion en cru pour pouvoir être manipulée et stockée une fois le solvant évaporé.
- Plastifiant : il est ajouté pour obtenir une bonne plasticité de la bande en vue de sa manipulation.

Afin obtenir une suspension bien dispersée et stable, celle-ci est généralement préparée en deux étapes. Une première étape de broyage et d'homogénéisation, où la poudre céramique est mélangée avec le solvant et le dispersant. Le broyage planétaire (avec des billes en zircone), est généralement utilisé pour cette opération de mélange/dispersion des particules dans le solvant, car il permet de fournir des forces d'impact suffisamment élevées pour casser les agglomérats présents, ou les particules de poudre. Dans un second temps, les liants et plastifiants sont ajoutés au mélange qui est à nouveau homogénéisé pendant une durée minimale de 24 heures. La suspension est ensuite désaérée pendant 24h au tourne-jarre.

Après le coulage de la bande, le solvant s'évapore progressivement, à température ambiante ou température contrôlée, jusqu'à la formation d'une bande cohésive et facilement manipulable. La sélection du couple liant / plastifiant est un paramètre clé pour l'obtention d'une bande consolidée, mais suffisamment souple pour être manipulée [194]. En effet, à cette étape, les bandes peuvent être

poinçonnées et empilées, selon l'épaisseur désirée, par thermocompression. Cette étape permet d'augmenter la cohésion et limiter les phénomènes de délamination entre les couches.

Ensuite, les additifs organiques sont éliminés lors d'un traitement thermique appelé déliantage, qui doit être effectué lentement et à relativement basse température (600°C), pour éviter les problèmes de fissuration en raison du départ des organiques, ou plus exactement du départ des produits de la pyrolyse des additifs organiques. Le déliantage est souvent couplé d'un traitement thermique à plus haute température de pré-frittage ou frittage (selon le taux de densification obtenu) pour donner une certaine tenue mécanique aux bandes céramiques, avant l'étape de consolidation finale du matériau souhaité.

III.1.2 Préparation des suspensions et bandes en cru de La_2SiO_5 et SiO_2

La poudre de SiO_2 retenue pour l'élaboration des bandes de réactif, est la silice quartz C400 (Sq_{12}), dont les caractéristiques sont présentées dans le **chapitre II (Tableau II-2)**. Elle a été choisie en raison des résultats obtenus dans la **section II.3.1**, où l'utilisation de la silice quartz s'est avérée favorable à la formation et stabilisation d'une phase apatite. Pour les bandes de La_2SiO_5 , la poudre utilisée est celle issue de la synthèse par voie solide à $1500^\circ\text{C} / 10\text{h}$ (en utilisant une silice colloïdale), comme décrite dans la **section II.3**.

Comme mentionné dans la section précédente, la taille des particules de ces deux poudres doit être ajustée à une valeur comprise entre 1 et 5 μm pour faciliter leur mise en suspension. Ainsi, les poudres de SiO_2 et La_2SiO_5 ont été broyées respectivement dans l'eau pendant 2h30 et dans l'éthanol pendant 45min en utilisant un attriteur « Union Procces-Szegvari ». Pour un broyage de 30 g de poudre, 150 g de billes de zircon, d'un diamètre compris entre 1-2 mm, et 220 g d'eau ou d'éthanol, ont été utilisés. Le suivi granulométrique de ces poudres, en fonction du temps d'attrition, est présenté dans la **Figure III-4**.

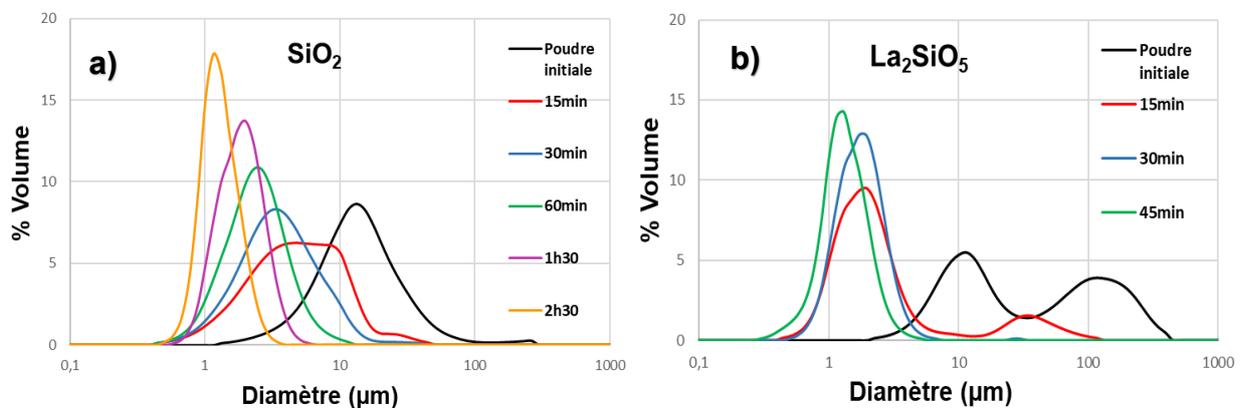


Figure III-4. Suivi d'attrition des poudres a) SiO_2 et b) La_2SiO_5 pour obtenir une distribution granulométrique autour de $1\mu\text{m}$

Pour la silice (**Figure III-4 (a)**), il faut un temps de broyage de 2h30 pour atteindre un diamètre médian (D_{50}) de 1,16 μm et une surface spécifique de : $S_{\text{BET}} = 6,19 \pm 0,10 \text{ m}^2/\text{g}$. Pour la poudre de La_2SiO_5 (**Figure III-4 (b)**), un temps de broyage de 45 minutes est suffisant pour obtenir une distribution centrée autour d'un diamètre médian de particules (D_{50}) de 1,22 μm . La surface spécifique de la poudre de La_2SiO_5 est quant à elle plus faible que pour la silice, avec une valeur de $S_{\text{BET}} = 1,66 \pm 0,03 \text{ m}^2/\text{g}$.

Une fois la poudre broyée, elle peut être mise en suspension selon le protocole présenté sur la **Figure III-5**. Il est à noter que dans ces travaux de thèse, les étapes de dispersion, d'homogénéisation et de désaération décrites précédemment n'ont pas été réalisées selon la méthode classique du broyage planétaire. Dans ce cas, les suspensions ont été préparées en utilisant une technique non conventionnelle qu'est le mélangeur par centrifugation 3D. Ce dispositif « thinky mixer ARE-250 » ne nécessite pas l'emploi de corps broyants (**Figure III-6**). Ce type de mélangeur a l'avantage par rapport à un broyeur planétaire d'obtenir une suspension homogène sur un temps court (10-20 minutes) et un dégazage de la suspension en quelques secondes à quelques minutes, dans des récipients scellés.

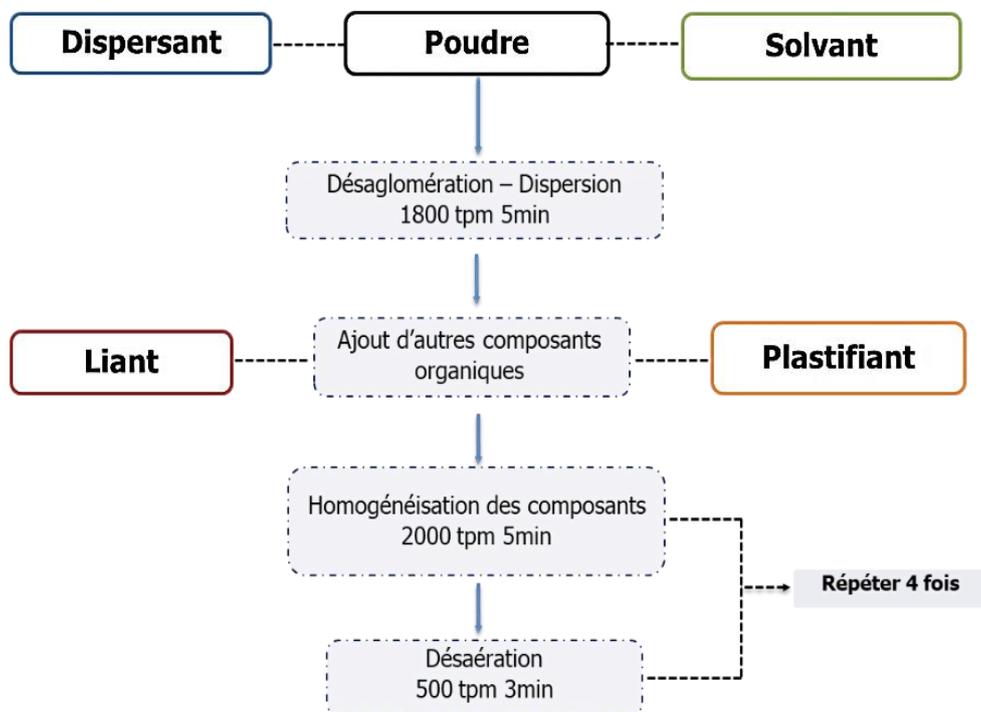


Figure III-5. Protocole de préparation d'une suspension de coulage en bande SiO_2 et La_2SiO_5 à l'aide d'un mélangeur de type « Thinky Mixer »

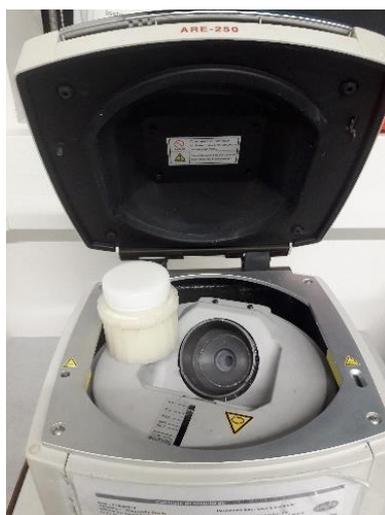


Figure III-6. Mélangeur centrifuge planétaire « Thinky Mixer ARE-250 »

La nature et les quantités de chacun des composés organiques ajoutés lors de la préparation des suspensions de SiO_2 et La_2SiO_5 , ont été optimisées à partir des travaux de thèse de Claire Bonhomme [122]. Les formulations retenues sont présentées dans le **Tableau III-1**.

Tableau III-1. Formulation des suspensions de coulage pour les bandes de SiO_2 et La_2SiO_5

	Nature	Densité (g/cm³)	%vol. SiO_2	%vol. La_2SiO_5
Poudre	SiO_2	2,6	26,39	-
Poudre	La_2SiO_5	5,36	-	25,77
Solvant	MEK/Ethanol (60% / 40%)	0,8	64,37	64,43
Dispersant	Ester phosphorique	1,05	0,63	1,32
Liant	Degalan P26	1,15	4,70	4,62
Plastifiant	Dibutylphtalate	1,04	3,91	3,84

Les suspensions préparées ont été coulées sur du papier Mylar ®. La hauteur des couteaux est réglée à 0,30 μm afin d'obtenir des bandes d'épaisseurs entre 80-100 μm , et la vitesse du sabot est fixée à 1,2m/min (soit 20 mm/s). L'atmosphère lors du banc de coulage est saturée en solvant, ce qui permet de ralentir les cinétiques de séchage de la bande, et ainsi de diminuer les risques de fissuration. Les bandes obtenues (**Figure III-7**) ont été séchées dans le banc de coulage (enceinte fermée sans ventilation) pendant une durée minimale de 2 heures.

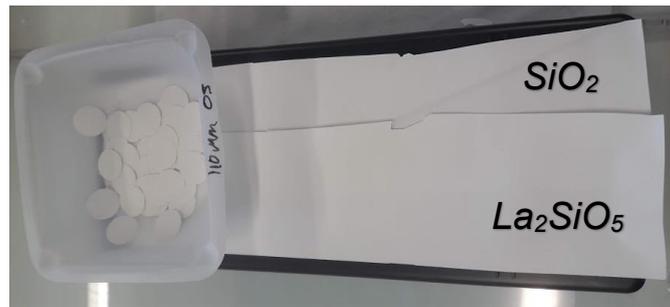


Figure III-7. Bandes de SiO_2 et La_2SiO_5 fabriquées par coulage en bande

III.1.3 Mise en forme des architectures multicouches

Les différentes étapes de mise en forme des architectures multicouches sont schématisées sur la Figure III-8.

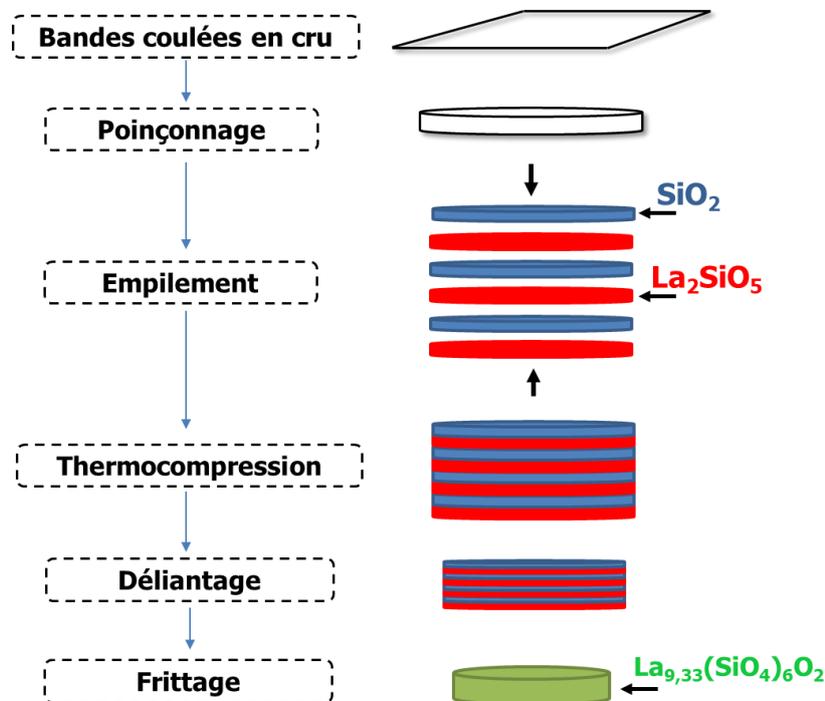


Figure III-8. Schéma de mise en forme des architectures multicouches

Pour faire les empilements, les bandes de SiO_2 et La_2SiO_5 crues sont poinçonnées sous forme de pastilles de 13 mm de diamètre à l'aide d'un emporte-pièce. En fonction de l'architecture désirée, plusieurs bandes sont empilées dans une matrice de pressage en acier inoxydable. Les différentes architectures sont ensuite compactées par thermocompression à l'aide d'une thermo-presse (Polystat 200 T, Servitec) à une température de 80°C , et avec une pression qui varie entre 10 et 20 MPa (le cycle de thermocompression est présenté sur la Figure III-9 (a)). Ce cycle a été optimisé en vue de faciliter la relaxation des contraintes résiduelles, qui apparaissent au cours du séchage de la bande ou lors du poinçonnage, et d'obtenir une adhésion des couches entre elles. La densité relative en cru des multicouches mesurée est assez élevée, de l'ordre de 52%.

Cette étape de thermocompression des bandes est suivie d'une étape de déliantage pour éliminer par pyrolyse toutes les matières organiques. Le déliantage s'effectue à une vitesse de montée en température lente ($3^\circ\text{C}/\text{min}$) jusqu'à 600°C (**Figure III-9 (b)**), pour éviter l'apparition des fissures dues aux espèces volatiles, pouvant entraîner une délamination entre les couches. Il est suivi d'un cycle de pré-frittage, avec une première rampe de montée en température de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à $1100^\circ\text{C}/4\text{h}$, et une seconde rampe (même vitesse) jusqu'à 1200°C pendant 1h. Ce dernier permet de donner aux pièces une certaine cohésion et une bonne tenue mécanique pour manipuler plus facilement les multicouches avant l'étape de frittage réactif (**Figure III-9 (c)**).

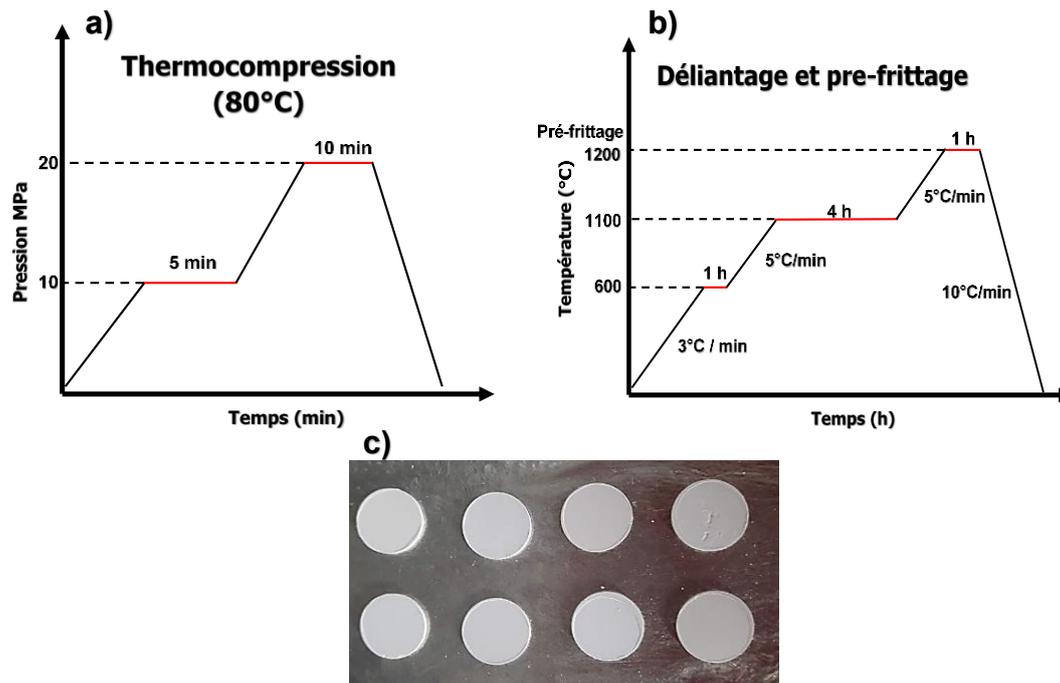


Figure III-9. a) Cycle de thermocompression, b) Cycle de déliantage/pré-frittage et c) architectures multicouches en cru

Lors du frittage réactif des multicouches, les différentes couches de SiO_2 et La_2SiO_5 vont réagir entre elles pour former une couche d'apatite dense et orientée. Il est donc primordial de bien connaître et caractériser le comportement en température des bandes seules de réactifs en SiO_2 et La_2SiO_5 , avant cette dernière étape.

III.1.4 Caractérisation des bandes La_2SiO_5 et SiO_2 obtenues

Les bandes des deux composés La_2SiO_5 et SiO_2 obtenues par coulage en bande, après l'étape de déliantage et pré-frittage, sont observées par microscopie électronique à balayage (MEB, **Figure III-10**). Leur porosité ouverte ainsi que leur masse volumique apparente, présentées dans le **Tableau III-2**, ont été mesurées par la méthode de la poussée d'Archimède. Les taux de densification ont été calculés en utilisant la densité théorique des poudres de silice ($2,6 \text{ g}/\text{cm}^3$) et de La_2SiO_5 ($5,4 \text{ g}/\text{cm}^3$), obtenues avec le pycnomètre à l'hélium.

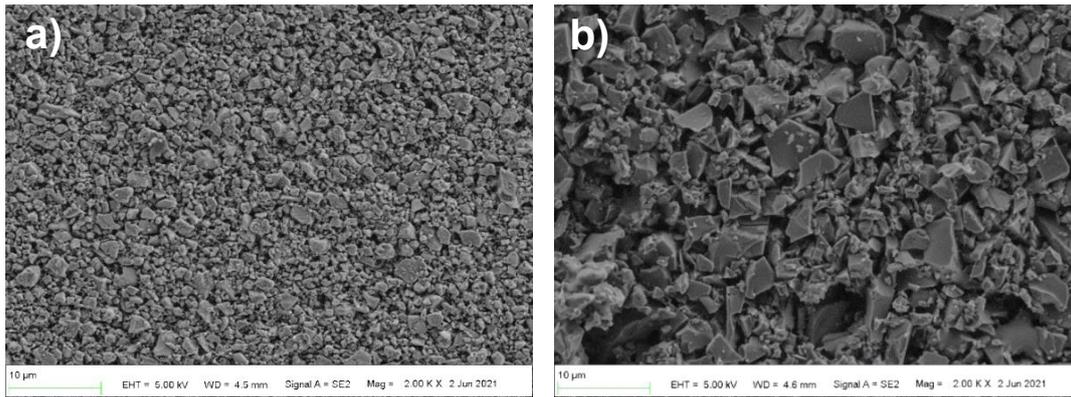


Figure III-10. Microstructure des bandes après déliantage et pré-frittage : a) La_2SiO_5 et b) SiO_2

Tableau III-2. Caractéristiques des bandes après déliantage et pré-frittage

Déliantage et Pré-frittage 1200°C	Porosité ouverte (%)	Masse volumique apparente (g/cm^3)	Taux de densification (%)
Bandes SiO_2	36	1,45	56
Bandes La_2SiO_5	43	3,13	58

Les microstructures dans la **Figure III-10** montrent qu'après avoir éliminé toute la matière organique, les bandes se composent essentiellement des particules de poudres réparties de façon homogène. De premiers ponts de matière se forment lors du pré-frittage à 1200°C, permettant la manipulation des échantillons. La taille des particules dans les bandes a très peu évolué, en comparaison de celle mesurée après broyage des poudres, par granulométrie laser (valeur centrée autour de 1µm, **Figure III-4**). Les particules de silice (**Figure III-10 (b)**) sont légèrement plus grosses que celles de La_2SiO_5 (**Figure III-10 (a)**). Les caractéristiques présentées dans le **Tableau III-2**, montrent que ces bandes ont un pourcentage de porosité ouverte élevé ainsi que de faibles taux de densification, après l'élimination de tous les composants organiques et l'étape de pré-frittage.

Des analyses dilatométriques des bandes après déliantage et pré-frittage sont réalisées sous air, avec une rampe de montée puis de redescente en température de 5°C/min, jusqu'à 1550°C sans palier, afin d'étudier leur comportement en température, et notamment le retrait au frittage. Elles sont présentées sur la **Figure III-11**.

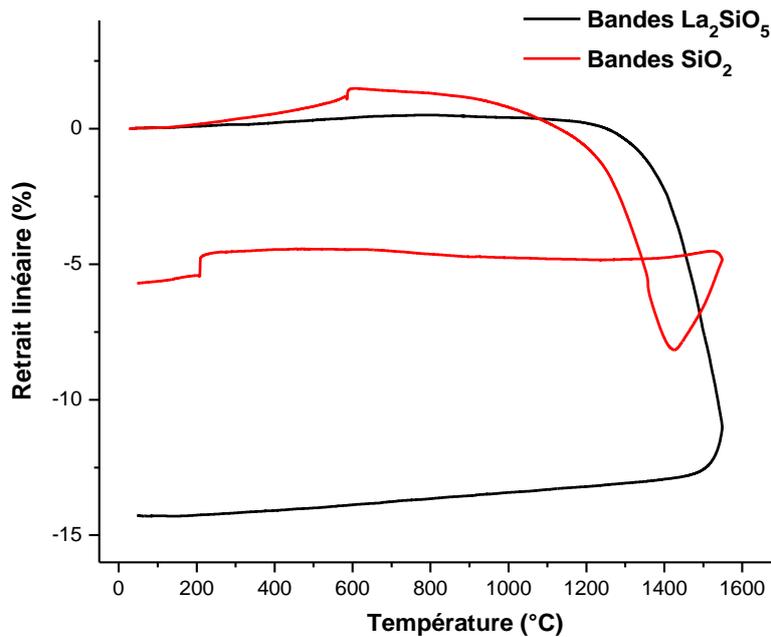


Figure III-11. Courbes de dilatométrie des bandes La_2SiO_5 et SiO_2 après déliantage

Un retrait des bandes, correspondant au début de densification, est observé dès 1000-1100°C pour la silice et aux alentours de 1300°C pour les bandes La_2SiO_5 (expliquant leur faible tenue mécanique après déliantage à 1200°C).

Remarque : Dans le cas de la silice et dans la gamme de températures du traitement thermique de déliantage et pré-frittage (jusqu'à 1200°C), il est à noter la présence d'une transformation allotropique de la variété α -quartz en β -quartz. Cette transformation a été observée, dans le chapitre II dans la section II.2.2, à la montée en température autour de 573°C. [195], [196]. Au cours de ce « point quartz », une expansion de 0,5% en volume est attendue et correspond au décrochement observé sur la courbe dilatométrique de la silice. Ce faible changement de volume ne semble pas avoir provoqué de fissuration au niveau des bandes de silice après déliantage et pré-frittage (Figure III-10 (b)).

La transformation du quartz en β -cristobalite est également détectée sur la courbe dilatométrique, à une température proche de 1400°C, sous la forme d'une expansion de volume (changement de pente). Pendant la descente, le changement observé à une température d'environ 200°C correspond à la transformation du β -cristobalite en α -cristobalite.

Au bilan, une grande différence de retrait est observée entre ces deux bandes de réactif. Le retrait linéaire final des bandes de La_2SiO_5 (14%) est ainsi deux fois supérieur à celui observé pour les bandes de SiO_2 (6%). Cette différence de retrait peut entraîner des fissures ou délaminations aux interfaces entre les couches, ce qui est donc défavorable à un co-frittage des deux bandes de réactif ou des architectures multicouches. En effet, l'objectif est de concevoir un électrolyte dense en apatite pour les piles à combustible de type SOFC. La couche d'apatite doit être totalement imperméable aux gaz mis en jeu lors du fonctionnement de la pile. L'étape de frittage réactif du multicouche doit donc assurer la croissance de cristaux d'apatite à l'interface, ce qui implique une bonne cohésion des bandes entre

elles pour autoriser l'inter-diffusion entre les réactifs, et limiter les fissurations et les contraintes dans la couche d'apatite ainsi formée.

Pour notre étude et sur la base des travaux publiés par le Pr. Fukuda [90], [150], [161], seules deux températures pour l'étape de frittage réactif ont été retenues : 1500°C et 1600°C, pendant 10 heures. La température et la durée du traitement thermique ont probablement une influence sur la microstructure (porosité, taille de grains, orientation des cristallites, etc.) et potentiellement la stœchiométrie en oxygène de l'apatite formée. Comme vu dans le **chapitre I**, ces paramètres ont donc une influence directe sur la conductivité ionique de la couche d'apatite formée, et devront donc à terme être également étudiés et maîtrisés pour optimiser ce procédé.

Les bandes de chaque réactif ont ainsi été frittées séparément, à une température de 1500°C (**Figure III-12**) et 1600°C (**Figure III-13**) pendant 10 heures, pour observer l'évolution de leur microstructure. Ces clichés serviront de référence pour les comparer avec les résultats obtenus après frittage réactif des architectures multicouches (présentés au **chapitre IV**).

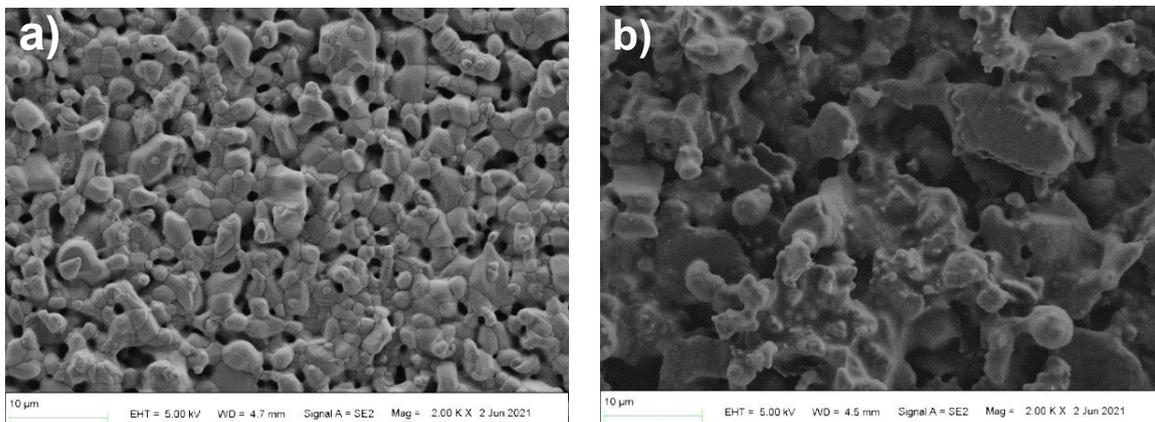


Figure III-12. Microstructure des bandes après frittage 1500°C/10h a) La_2SiO_5 et b) SiO_2

Tableau III-3. Caractéristiques des bandes après frittage à 1500°C/10h

Frittage 1500°C	Porosité ouverte (%)	Masse volumique apparente (g/cm^3)	Taux de densification (%)
Bandes SiO_2	32	1,58	61
Bandes La_2SiO_5	19	4,16	78

Dans les deux cas, la consolidation entre les grains des poudres est nettement plus visible que dans les bandes juste déliantées et pré-frittées (**Figure III-10**). La morphologie des grains des bandes de La_2SiO_5 (**Figure III-12 (a)**), a évolué et un grossissement notable des grains est observé au cours de l'étape de frittage à 1500°C. La morphologie des grains de silice (**Figure III-12 (b)**) a également évolué en comparaison de la microstructure obtenue après déliantage et pré-frittage de cette même bande. En effet, il semble qu'il y ait une formation d'une phase vitreuse à la surface des grains et entre

les grains de silice. La formation d'une phase vitreuse est possible, car elle est caractéristique de la transformation de la phase quartz en cristobalite [197]–[201] (analyse dilatométrique, **Figure III–11**). L'étude de cette transformation et ces effets sera reprise dans l'étude des supports en silice crus, élaborés par électrophorèse, et en l'absence d'additifs organiques. Les valeurs de porosité ouverte et masse volumique apparente après un frittage à $1500^\circ\text{C}/10\text{h}$ (**Tableau III–3**) montrent que même après frittage à haute température, les bandes de silice présentent toujours un taux de densification faible 61%, qui pourrait être liée à l'augmentation du volume de la maille, observée sur la courbe dilatométrique autour de 1400°C (**Figure III–11**), lors du changement du quartz en cristobalite. Dans le cas des bandes de La_2SiO_5 , un frittage à 1500°C a permis d'augmenter le taux de densification à 78%.

Les bandes La_2SiO_5 frittées à une température de 1600°C (**Figure III–13 (a)**) présentent une microstructure très dense, qui est en bonne adéquation avec la valeur de porosité ouverte obtenue par la méthode de la poussée d'Archimède (3%, **Tableau III–4**) et le taux de densification calculé (92%). Le grossissement des grains est à nouveau notable : les grains peuvent atteindre la dizaine de microns, alors qu'initialement et après déliantage de la bande, ils avaient une taille proche du micron. Au contraire, dans le cas de la silice (**Figure III–13 (b)**), la consolidation des grains, bien que notable, n'est pas totalement achevée. Il subsiste un pourcentage élevé de porosité ouverte (29%, **Tableau III–4**), ce qui souligne la difficulté de densifier les bandes de silice (taux de densification à 1600°C de 63%), même à haute température, du fait de la formation de la variété cristobalite. Il est à nouveau difficile de statuer sur une croissance des grains, du fait de l'apparition d'une phase vitreuse à la surface de ces derniers, qui modifie grandement leur morphologie.

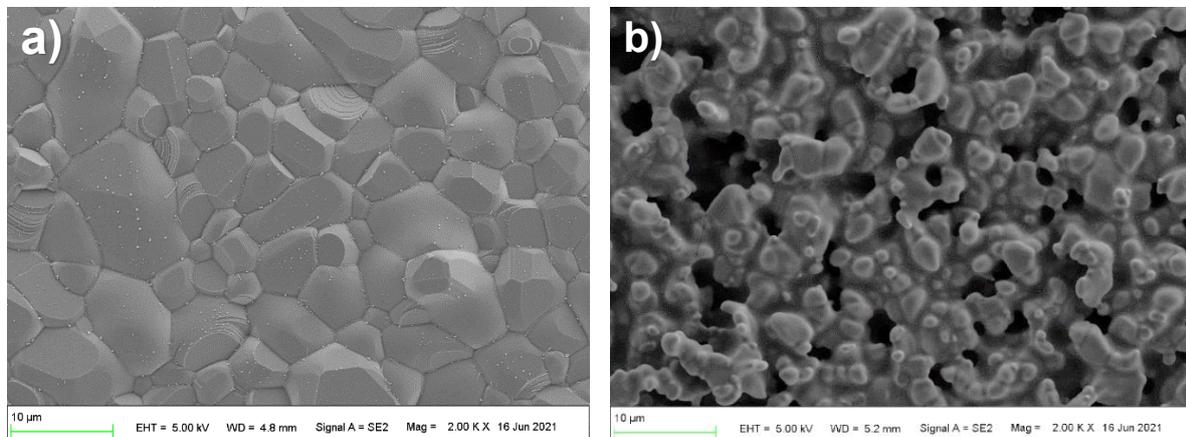


Figure III–13. Microstructure des bandes après frittage $1600^\circ\text{C}/10\text{h}$ a) La_2SiO_5 et b) SiO_2

Tableau III–4. Caractéristiques des bandes après frittage à $1600^\circ\text{C}/10\text{h}$

Frittage 1600°C	Porosité ouverte (%)	Masse volumique apparente (g/cm^3)	Taux de densification (%)
Bandes SiO_2	29	1,65	63
Bandes La_2SiO_5	3	4,95	92

Les travaux de thèse d'A. Pons initiés en 2014 au laboratoire IRCER [155] ont soulevé une instabilité de la phase La_2SiO_5 à haute température, vraisemblablement due à l'emploi de composés organiques lors de la préparation des pastilles par pressage uniaxial ou par coulage en bande. Elle a observé qu'après le frittage à 1650°C , ces pastilles se désagrègent complètement. Les analyses DRX ont confirmé une décomposition de la phase La_2SiO_5 en une phase apatite associée à de l'oxyde de lanthane, qui est à l'origine de la déstabilisation de la pastille lors de sa ré-hydratation sous air. C'est pourquoi nous avons décidé de vérifier, par des analyses DRX, la stabilité de nos bandes coulées en fonction de la température du traitement thermique. Le comportement des bandes coulées de La_2SiO_5 à haute température est présenté dans la **Figure III-14**. Il faut rappeler que dans les poudres La_2SiO_5 synthétisées par la voie solide, optimisées dans le **chapitre II**, il y a environ 9% de phase apatite résiduelle.

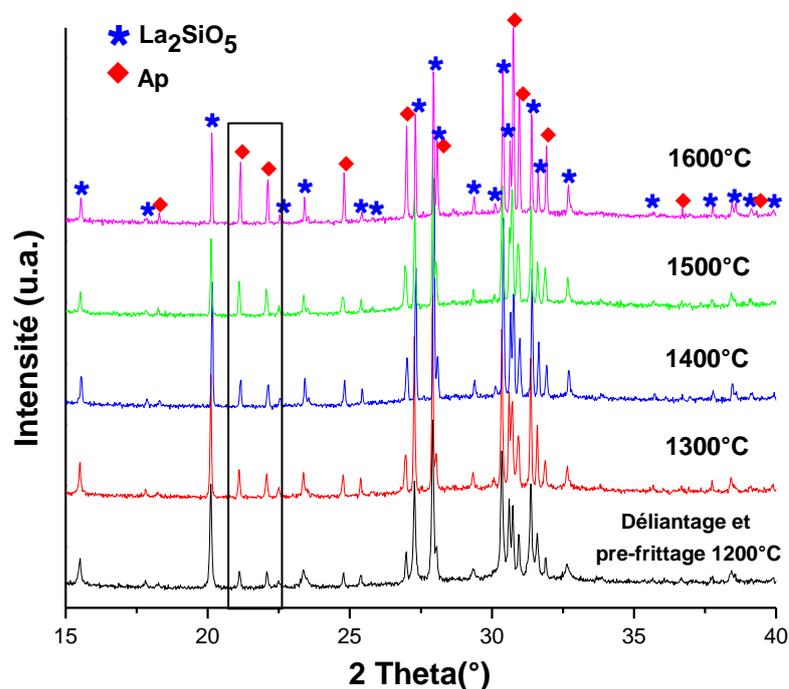


Figure III-14. Analyses DRX des bandes coulées de La_2SiO_5 à différentes températures pendant 10h

L'analyse de ces diffractogrammes confirme que lorsque la température augmente, l'intensité des pics d'apatite augmente progressivement (voir la zone encadrée sur la **Figure III-14**) corroborant l'hypothèse de la déstabilisation de la phase La_2SiO_5 , en température. Néanmoins, aucun pic de la phase La_2O_3 n'est observé, ce qui est confirmé par la bonne tenue mécanique des bandes dans le temps. Seul un léger changement de couleur (rose pâle) a été observé sur les bandes frittées à 1500°C et 1600°C . Les mêmes analyses ont été effectuées en réalisant l'étape de déliantage et de pré-frittage sous une atmosphère riche en oxygène afin de s'assurer que tous les éléments organiques, et notamment les composés carbonés, soient bien éliminés. Le même comportement a été observé. À noter également que des traces de silice ont été décelées sur les creusets en platine, malgré les nettoyages répétés dans l'acide fluorhydrique. Ces éléments pourraient également diffuser à la surface des bandes de La_2SiO_5 et provoquer ces changements de phase. Bien que d'autres travaux [136], [155], [163] aient également observé une faible stabilité de la phase La_2SiO_5 à haute température, aucune

explication fiable n'a pu être donnée à ce phénomène. La présence d'apatite en tant que phase secondaire ne devrait cependant pas être pénalisante, car c'est la phase que l'on cherche à former à l'issue du frittage réactif. Seule la présence de cristaux non orientés issus de cette décomposition, pourra éventuellement nuire à l'efficacité des propriétés de conduction ionique recherchées *in fine*.

Ces bandes de La_2SiO_5 et SiO_2 qui ont été caractérisées individuellement, pour bénéficier d'éléments de référence, seront assemblées en cru par thermocompression puis co-frittées pour former des architectures multicouches. Les résultats obtenus après frittage réactif de ces empilements seront présentés dans le **chapitre IV**. En parallèle, une étude de la réactivité de chacune des couches de précurseurs La_2SiO_5 et SiO_2 a été menée sur des empilements bicouches, en utilisant d'autres procédés sans additif (pressage uniaxial et électrophorèse) et permettant de faire varier les paramètres de ces couches (densité, taille de grains, conditions de pré-frittage). Ces couches-supports de réactifs ont ensuite été recouvertes de quelques gouttes de suspension, du réactif complémentaire du couple $\text{La}_2\text{SiO}_5 / \text{SiO}_2$ avant l'étape de frittage réactif. L'observation de la surface de ces bicouches est facilitée par une consommation presque totale du réactif en suspension, et permet de mieux identifier et comprendre le phénomène de germination/croissance des cristaux d'apatite se produisant aux interfaces $\text{La}_2\text{SiO}_5 / \text{SiO}_2$, mais aussi dans chacune des couches du couple de diffusion, selon les caractéristiques du support (porosité, etc.). La suite de ce chapitre est consacrée aux présentations des protocoles de fabrication de ces bicouches : $\text{La}_2\text{SiO}_5(\text{support}) / \text{SiO}_2(\text{suspension})$ et $\text{SiO}_2(\text{support}) / \text{La}_2\text{SiO}_5(\text{suspension})$.

III.2 Fabrication de bicouches $\text{La}_2\text{SiO}_5(\text{support}) / \text{SiO}_2(\text{suspension})$ par pressage uniaxial

Cette partie a pour objectif de présenter les procédés et paramètres retenus pour l'étude de la diffusion de la silice (et notamment de l'élément silicium) dans des supports de la phase La_2SiO_5 . Pour ce faire, la poudre de La_2SiO_5 , synthétisée dans le **chapitre II**, a servi à la réalisation de couches-supports par pressage uniaxial, qui seront recouvertes par une suspension de silice, pour réaliser un matériau bicouche. Les poudres de La_2SiO_5 peuvent facilement être compactées sous forme de pastille, sans ajout d'additifs, ce qui permet de se rapprocher des conditions de l'étude de Fukuda. Après la mise en forme par pressage uniaxial, les supports ont été frittés à différentes températures pour faire varier le taux de porosité et l'état de surface du support. Ces ajustements nous ont permis d'observer l'influence de ces paramètres sur la croissance et l'orientation des cristaux d'apatite, lors du frittage réactif. En effet, plusieurs modes de diffusion peuvent être envisagés selon le taux de porosité des couches et les conditions de traitement thermique (atmosphère, température, paliers). C'est notamment le cas de la silice qui peut diffuser par voie solide, liquide voire sous forme de SiO gazeux, au travers de la porosité de la couche de La_2SiO_5 . La caractérisation de l'interface $\text{La}_2\text{SiO}_5 / \text{SiO}_2$, semble être essentielle pour comprendre et ensuite optimiser l'orientation et la croissance des cristaux d'apatite.

Les paramètres de pressage, les traitements thermiques, ainsi que la caractérisation des supports de La_2SiO_5 après frittage, sont présentés dans cette partie.

III.2.1 Mise en forme des supports par pressage uniaxial

Le pressage uniaxial est l'une des techniques de mise en forme de pièces les plus utilisées en raison de sa simplicité et de son faible coût. Les poudres sont compactées dans une matrice métallique avec une pression appliquée dans une seule direction. Dans cette étude, la presse utilisée est une SODEMI allant jusqu'à 25 tonnes (**Figure III-15**). La pression appliquée pour réaliser les supports en La_2SiO_5 est de 1,5 tonnes pendant 1 minute. La matrice utilisée a un diamètre de 10 mm, et la quantité de poudre introduite est de 0,4 grammes.

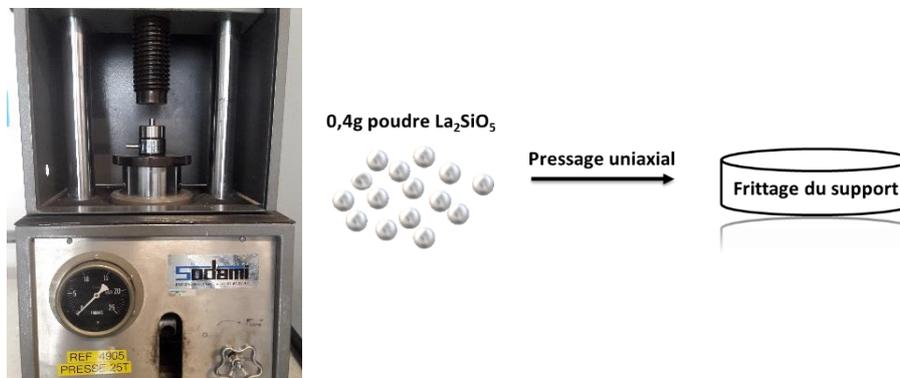


Figure III-15. Presse uniaxiale utilisée pour mettre en forme les substrats La_2SiO_5

III.2.2 Caractérisation des supports La_2SiO_5

Les supports de La_2SiO_5 ont été préparés à partir d'une poudre pré-calcinée à 1000°C et suivant le protocole de synthèse décrit au **chapitre II** (en utilisant de la silice colloïdale). La réaction n'étant pas totale à cette température de synthèse, ces supports sont ensuite pré-frittés à différentes températures pour avoir un taux de pureté de la phase La_2SiO_5 similaire à celui de la poudre utilisée pour le coulage en bande, mais aussi pour réduire la proportion de La_2O_3 résiduel, néfaste à la tenue mécanique des supports.

*Remarque : La notation utilisée pour ces supports est la suivante : **p** = poudre et **S** = support, la température de synthèse est précisée pour ces deux données (les paliers sont systématiquement de 10h). Exemple : p1000-S1200 correspond à une poudre de La_2SiO_5 synthétisée à $1000^\circ\text{C}/10\text{h}$, mise en forme par pressage, puis frittée à $1200^\circ\text{C}/10\text{h}$.*

Une analyse DRX est réalisée sur chacun de ces supports. Elle montre qu'un support mis en forme par pressage uniaxial à partir de la poudre calcinée à 1000°C pendant 10 heures, puis traité à 1200°C (**Figure III-16**, échantillon p1000_S1200) réduit considérablement les traces de La_2O_3 par rapport à un échantillon réalisé à partir du mélange brut des réactifs et fritté directement à 1200°C (**Figure III-16**,

échantillon pbrute_S1200). Le support p1000_S1200 est stable dans l'air, et la phase La_2SiO_5 est bien majoritaire.

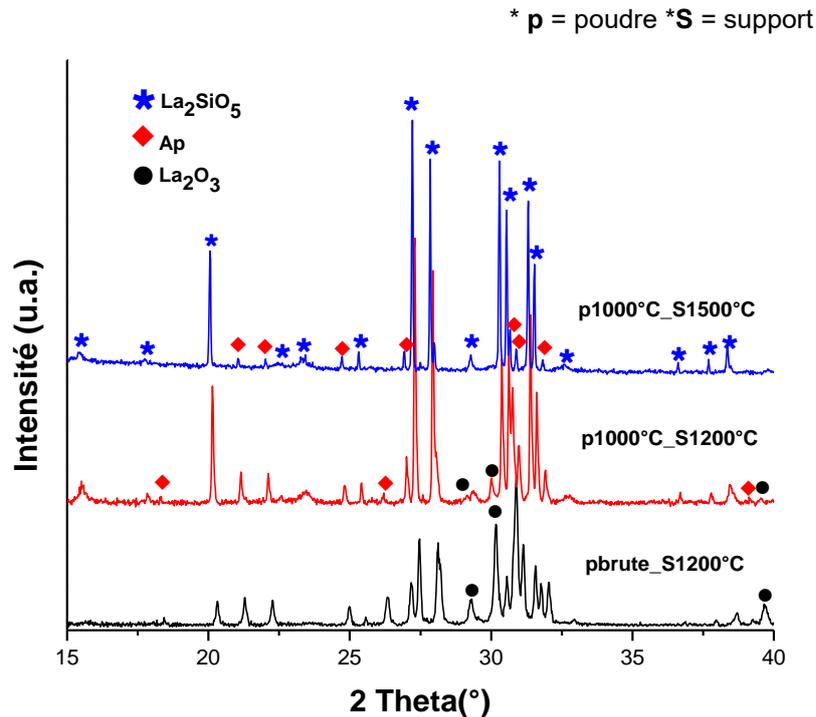


Figure III–16. Diffractogrammes DRX des substrats après frittage

Une analyse dilatométrique a été effectuée sur un échantillon obtenu par pressage uniaxial, et réalisé avec la poudre calcinée à 1000°C (Figure III–17) afin de valider deux températures de pré-frittage, et faire suffisamment varier le taux de porosité de cette couche support. Les analyses ont été faites sous air jusqu'à la température de 1550°C à une vitesse de montée et descente de 5°C/min.

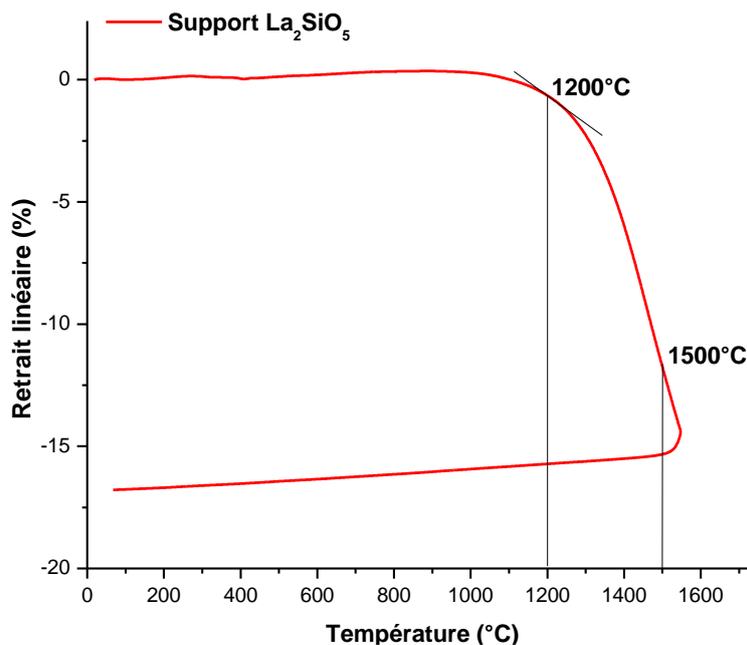


Figure III–17. Courbe de dilatométrie des mélanges $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ pour la synthèse de La_2SiO_5 calcinées à 1000°C

La **Figure III-17** montre que le retrait de l'échantillon débute dès 1200°C , et le pourcentage de retrait linéaire est d'environ 17%. À partir de ces données, deux températures de pré-frittage sont sélectionnées : $1200^\circ\text{C}/10\text{h}$ (début du frittage), et $1500^\circ\text{C}/10\text{h}$. L'analyse DRX du support pré-fritté à $1500^\circ\text{C}/10\text{h}$ est également présentée dans la **Figure III-16** (p1000_S1500). Ce substrat est libre d'oxyde de lanthane résiduel, et la proportion de la phase apatite a considérablement réduit en comparaison du support pré-fritté à 1200°C .

Ces supports pré-frittés à 1200°C et 1500°C sont observés au MEB (**Figure III-18**), et leur taux de porosité ouverte et leur masse volumique apparente sont mesurés par la méthode de la poussée d'Archimède (**Tableau III-5**).

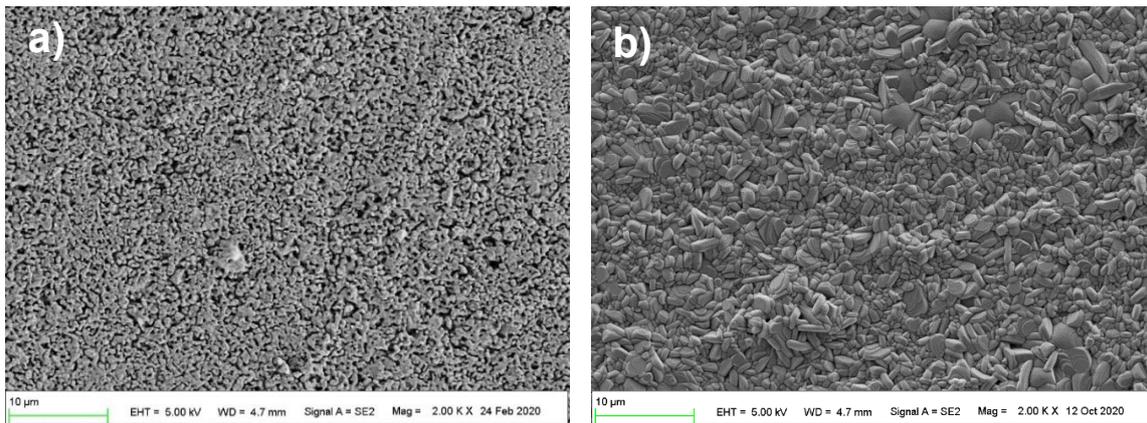


Figure III-18. Images MEB de la surface des supports La_2SiO_5 a) après frittage à 1200°C 10h (échantillon p1000_S1200°C) et b) après frittage à 1500°C 10h (échantillon p1000_S1500°C)

Tableau III-5. Caractéristiques des supports La_2SiO_5 (pressage uniaxial) par la poussée d'Archimède

Échantillon	Porosité ouverte (%)	Masse volumique apparente (g/cm^3)	Taux de densification (%)
p1000_S1200	40	3,21	60
p1000_S1500	22	4,21	78

La microstructure des supports pré-frittés à 1200°C (**Figure III-18 (a)**), montre que dans ce cas la croissance des grains est négligeable et conserve une taille proche du micron, très proche de la taille des poudres de départ. L'image montre un grand nombre de pores répartis de manière homogène, qui corrobore la valeur de porosité ouverte mesurée sur cet échantillon (40%, **Tableau III-5**). Au contraire, pour les substrats pré-frittés à 1500°C , le taux de porosité ouverte est réduit (22%) et la croissance des grains est plus marquée (**Figure III-18 (b)**). On peut noter que les taux de densification mesurés sur les bandes coulées de La_2SiO_5 après traitement thermique à 1200°C **Tableau III-2** ou 1500°C **Tableau III-3**, sont très proches de ceux mesurés sur les supports du même composé, réalisés par pressage uniaxial et frittés aux mêmes températures **Tableau III-5**.

Comme dans le cas des bandes coulées de La_2SiO_5 , une analyse DRX de ces deux supports a été faite après un recuit à $1500^\circ\text{C}/10\text{h}$ pour s'assurer de la stabilité de la phase La_2SiO_5 à cette température (**Figure III-19**).

La **Figure III–19** montre que dans ce cas, il n'y a pas d'évolution nette des pics d'apatite par rapport aux diffractogrammes de la **Figure III–16**, ce qui montre que la phase La_2SiO_5 est plus stable à cette température de recuit et dans ces conditions de mise en forme. Dans le cas du support (p1000_S1200), les pics de La_2O_3 ont disparu, ce qui indique que ce traitement thermique supplémentaire permet de finaliser l'étape de synthèse de la phase désirée.

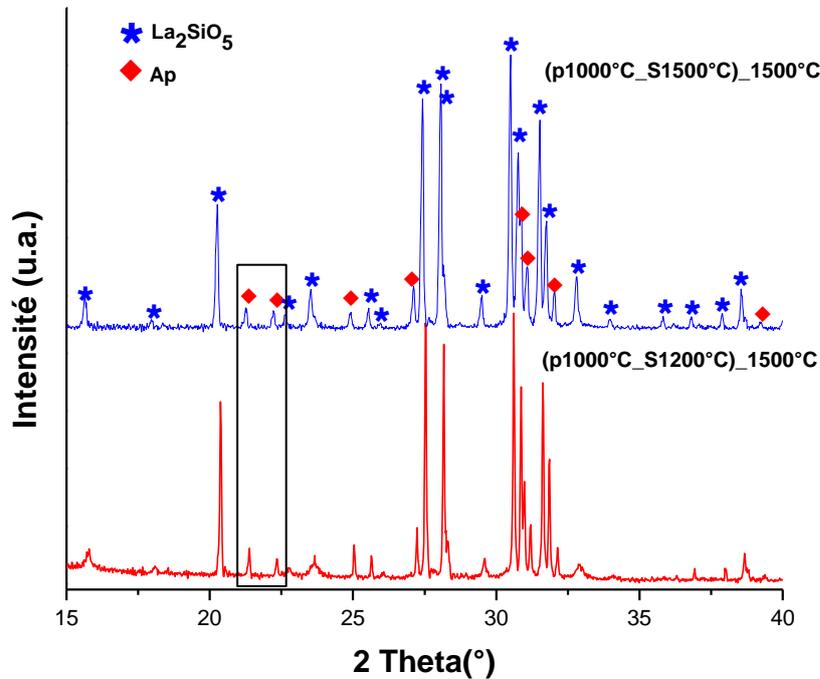


Figure III–19. Stabilité à haute température (1500°C) des substrats La_2SiO_5 fabriqués par pressage uniaxial

III.3.3 Dépôt d'une suspension de SiO_2 sur les substrats en La_2SiO_5

Après avoir caractérisé les deux supports de La_2SiO_5 , une suspension de silice est déposée sur leur surface. Cette suspension est préparée à partir de 0,3g de la poudre C400 (Sq1, taille de particule moyenne de 1 μm), caractérisée au **chapitre II (Tableau 2-II)**. Cette poudre est dispersée dans 2 mL d'éthanol, à l'aide d'une sonotrode Vibra-Cell T.M. (Bioblock Scientific Co, Ltd, Illkirch, France). Le cycle de dispersion est le suivant : cycles de 10 secondes « On » et de 5 secondes d'arrêt pendant 2 minutes, avec une amplitude de 20%.

Les bicouches $\text{La}_2\text{SiO}_5(\text{support}) / \text{SiO}_2(\text{suspension})$ (**Figure III–20**) sont ensuite placés sur des fils de platine afin de limiter leur réactivité avec le réfractaire support. Ils subissent un frittage réactif à une température de 1500°C ou 1600°C (rampes de 10°C/min, traitement sous air) pour étudier également l'influence de la température et du temps de palier du frittage réactif, sur la réactivité du bicouche. Les résultats obtenus seront présentés dans le **chapitre IV**.



Figure III-20. Dépôt d'une suspension de SiO_2 sur les substrats en La_2SiO_5

III.3 Fabrication de bicouches $\text{SiO}_2(\text{support}) / \text{La}_2\text{SiO}_5(\text{suspension})$ par électrophorèse.

Comme pour les bicouches $\text{La}_2\text{SiO}_5(\text{support}) / \text{SiO}_2(\text{suspension})$, cette partie a pour objectif de présenter les procédés et paramètres retenus pour l'étude de la diffusion du lanthane dans des supports de silice. Les supports de silice ont été élaborés par le procédé d'électrophorèse, puis frittés à différentes températures. L'ajustement des conditions de frittage a permis d'obtenir des supports avec différents taux de porosité, mais aussi différentes variétés cristallines de silice (changement de phase allotropique), dont le rôle reste à déterminer dans le mécanisme de germination/croissance des cristaux d'apatite. En parallèle, ces travaux nous ont permis de tester la faisabilité du procédé d'électrophorèse pour obtenir des couches fines supports de réactifs, sans ajout de produits organiques (liants, plastifiants, etc.), contrairement au procédé de coulage en bande. Les paramètres optimisés pour la préparation des suspensions et l'obtention de dépôts de silice sont présentés dans les paragraphes suivants.

La caractérisation de ces supports en fonction de la température de frittage est également présentée dans ce chapitre, pour avoir des éléments de référence sur la réactivité intrinsèque de ces supports en température. Ces supports frittés sont par la suite recouverts d'une suspension de poudre de La_2SiO_5 , puis traités thermiquement (frittage réactif). La caractérisation de ces bicouches $\text{SiO}_2(\text{support}) / \text{La}_2\text{SiO}_5(\text{suspension})$ après frittage réactif est présentée dans le dernier chapitre de thèse.

III.3.1 Principe et paramètres du procédé d'électrophorèse

Le procédé d'électrophorèse repose sur le déplacement de particules solides chargées, sous l'application d'un champ électrique externe, pour former un dépôt dense sur un substrat conducteur. La compaction progressive des particules est gouvernée par la théorie DLVO. En effet, sous l'effet du champ E , la double couche du colloïde se distend. Les ions en périphérie sont attirés par l'électrode de polarité inverse, et réciproquement pour les contre-ions. La charge de surface au niveau du plan de glissement n'est donc plus uniforme, rendant prépondérantes les interactions attractives de Van der

Waals à courtes distances, sur certaines régions du colloïde. Les particules s'agglomèrent ainsi au niveau de l'électrode.

La poudre à déposer doit ainsi être mise en suspension et placée sous agitation pour assurer une bonne dispersion et homogénéité du système. Deux électrodes, l'une en cuivre et l'autre en carbone (Papyex N998 Mersen ®), sont plongées dans cette suspension (**Figure III–21 (a)**). Le pôle de l'électrode de dépôt dépendra de la charge de surface (potentiel zêta ξ) des particules à déposer. Enfin, afin d'avoir une meilleure reproductibilité des dépôts, un support a été conçu pour placer ces deux électrodes à une distance constante (**Figure III–21 (b)**).

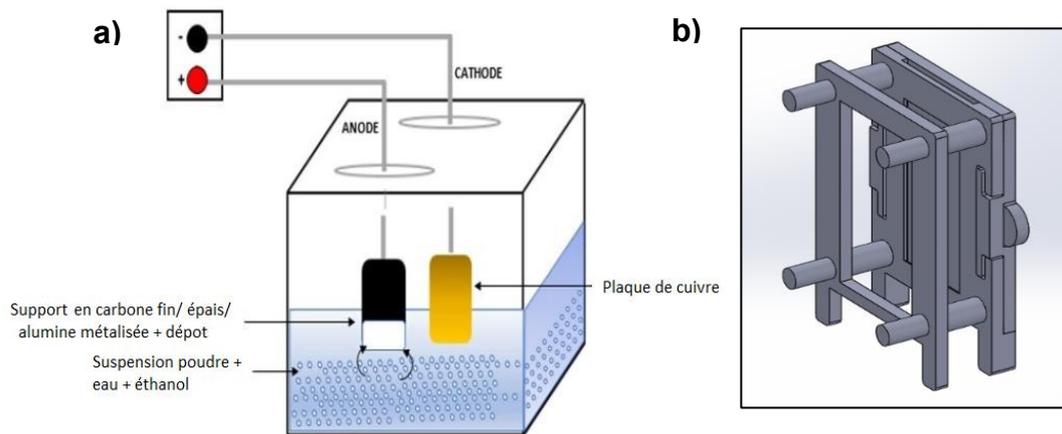


Figure III–21. a) Schéma du montage d'électrophorèse utilisé, et b) support conçu par impression 3D pour maintenir les électrodes

La relation de Hamaker permet de relier les différents paramètres expérimentaux à l'épaisseur ou la masse de dépôt obtenu (**Équation III–1**). Cette formule donne une estimation de la masse m (g) du dépôt obtenu en fonction de : la concentration massique en phase solide de la suspension N_p (g/cm³), la conductivité de la suspension σ (S/cm), la mobilité électrophorétique μ_p (cm²/(V.s)), l'intensité du courant électrique I et le temps d'application du champ électrique t (s) [202].

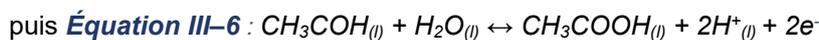
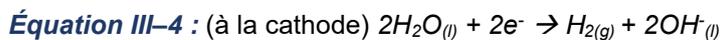
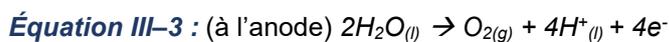
$$\text{Équation III-1 : } m = \frac{N_p * \mu_p}{\sigma} * I * t$$

La mobilité électrophorétique μ_p peut être calculée à partir du potentiel zêta ζ , via l'équation de Henry (**Équation III–2**) [202]. Celle-ci fait intervenir, en plus du potentiel zêta (V), la permittivité du milieu ϵ (F/m), la fonction de Henry f qui dépend du rayon a de la particule (m) et de la longueur de Debye κ^{-1} (m), et de la viscosité du solvant η (Pa.s)

$$\text{Équation III-2 : } \mu_p = \frac{2 * \epsilon * \xi * f(\kappa a)}{3 * \eta} \text{ Avec } f(\kappa a) = 1 \text{ si } \kappa a \ll 1 \text{ et } f(\kappa a) = 1,5 \text{ si } \kappa a > 1$$

Les paramètres ajustables de ce procédé sont l'intensité du courant, et le temps d'application du champ électrique. L'intensité a été fixée dans cette étude à 5, 10 ou 15 mA et les temps de dépôts varient de 2 à 6 minutes maximum, pour avoir un dépôt de quelques millimètres d'épaisseur.

La concentration massique en phase solide dans la suspension est directement déterminée par la formulation de la suspension, qui est décrite plus en détail dans les paragraphes suivants. La conductivité dépend de la nature du solvant utilisé, qui joue également un rôle sur les réactions aux électrodes (Équation III-3 à 6). En effet, des réactions d'oxydo-réduction se produisent aux électrodes, et l'emploi d'eau comme solvant peut amener à un dégagement d'oxygène (à l'anode, Équation III-3) et d'hydrogène (à la cathode, Équation III-4) selon la tension appliquée. Ces dégagements gazeux ne sont pas favorables à l'obtention d'un dépôt dense et homogène, en provoquant la formation de microfissures dans le dépôt (Figure III-22). Un ajout d'éthanol dans la suspension permet d'éviter ce phénomène à l'anode, *via* une oxydation préférentielle de ce composé en éthanal et acide acétique (Équation III-5 et Équation III-6). Cet ajout permet également de réduire la conductivité de la suspension, et ainsi d'obtenir un dépôt de meilleure qualité avec des temps de dépôt plus courts.



100% eau



70% eau / 30% éthanol



50% eau / 50% éthanol

Figure III-22. Dépôt de silice obtenus à partir de suspension aqueuse (100% eau) et après ajout d'éthanol (rapport massique eau/éthanol : 70/30 et 50/50).

Le pourcentage d'éthanol est ajusté à une valeur minimale pour obtenir un dépôt de qualité (non fissuré), tout en tenant compte de son caractère non écologique, inflammable, et de son coût. La valeur retenue suite aux différents essais réalisés (Figure III-22) est de 30% massique par rapport à la quantité d'eau dans la suspension.

Une fois le dépôt formé, il est séché avec son électrode à l'air libre, puis détaché de l'électrode en papiex avant d'être traité thermiquement.

III.3.2 Préparation des suspensions de silice pour la réalisation des dépôts par électrophorèse

III.3.2.1 Optimisation du broyage et du taux de charge de la silice dans la suspension

La poudre de silice C400 cristallisée (Sq₁₂) est soumise à une étape de broyage, afin de réduire la taille des grains autour de 1 μ m, et ainsi assurer une meilleure stabilité et homogénéité de la suspension, tout comme dans le procédé de coulage en bande. La taille des grains a également une influence directe sur la mobilité électrophorétique des particules et donc sur les propriétés des dépôts (aspect, densité, épaisseur). Pour ce faire la suspension, la silice C400 a donc été broyée par attrition en voie liquide dans un broyeur de type Emax (Retsch) pendant une durée totale de 20 minutes, dans de l'eau, avec des billes de zircone de 1 mm de diamètre. Le rapport volumique entre les différents éléments est de : 1/3 de billes (156 g), 1/3 de solvant (31,5 g d'eau), et 1/3 de poudre (55 g). Le régime de broyeur a été réglé à 1700 tour/min, et la température limite de fonctionnement haute à 70°C.

Le suivi granulométrique de la suspension en fonction de la durée du broyage a été réalisé avec le granulomètre Mastersizer 2000 en voie humide (**Figure III-23**).

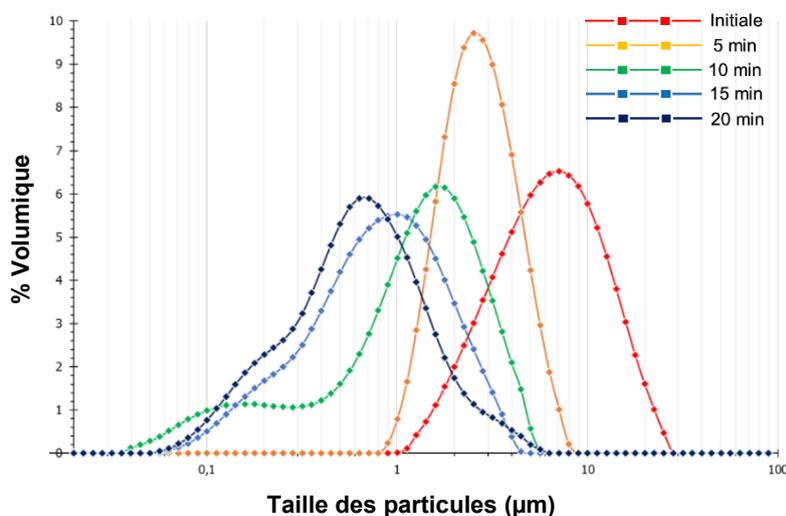


Figure III-23. Suivi granulométrique de la poudre de silice broyée à l'Emax en fonction du temps de broyage (0 à 20 min)

Le suivi granulométrique au cours du broyage (**Figure III-23**) confirme qu'un broyage de 20 minutes permet d'obtenir une poudre dont le D₅₀ est inférieur à 1 μ m. Pour un même résultat, l'Emax permet d'effectuer des broyages relativement courts en comparaison avec l'attriteur classique utilisé pour le coulage en bande (2h30 de broyage), cependant la taille des jarres ne permet pas de broyer de grandes quantités de matière, nécessaire pour la réalisation des bandes coulées. Cette suspension est ensuite passée au tamis pour récupérer les billes d'attrition. L'éthanol est ajouté à la suspension, à la

fin du broyage pour éviter sa volatilisation et tout risque lié à son échauffement dans le broyeur, en respectant un rapport massique eau/éthanol de : 70%/30%.

Des dépôts par électrophorèse ont été réalisés avec différents taux de charge en poudre (25, 40 et 55% massique - le seuil de 55 m.% en poudre est la valeur maximale conditionnée par les jarres de broyage de l'Emax). Ces résultats, présentés sur la **Figure III-24**, montrent que l'augmentation du taux de charge de la suspension améliore nettement la qualité du dépôt, en réduisant le nombre de fissures et en améliorant la cohésion et la tenue mécanique.

Taux de charge de la poudre : 25%w



40%w



55%w



Figure III-24. Dépôt de silice obtenus à partir de suspension (70% eau – 30% éthanol) en fonction du taux de charge pondérale de la poudre (25%, 40% et 55%)

Au bilan, le taux de charge en silice est fixé à 55% massique de poudre, avec un rapport massique pour le solvant : eau/éthanol = 70/30.

III.3.2.2 Étude de la stabilité de la suspension

La qualité du dépôt électrophorétique dépend de la stabilité préalable de la suspension. En effet, avant de migrer vers l'électrode, les particules ne doivent pas s'agglomérer ou sédimenter au fond du réservoir. Grâce à l'étape de broyage, la granulométrie de la silice a été diminuée, et les agglomérats de départ ont été éliminés, ce qui est favorable à une bonne stabilité de la suspension.

Le point de charge nulle (PCN) de la silice étant au voisinage de 2-3 [203], à pH neutre (proche de 7) en suspension aqueuse, les particules doivent présenter théoriquement une majorité de groupements hydroxyles déprotonés, et sont donc globalement chargées négativement. Afin de s'en assurer, la valeur du potentiel zêta a été mesurée avec un zétamètre Malvern Zetasizer Nano ZS, par la technique d'électrophorèse, sur des échantillons dilués à 0,1 m%. Pour une suspension de référence (dans de l'eau uniquement), le potentiel zêta est de -45 mV pour un pH de 5,7 (**Tableau III-6**). Afin d'augmenter le potentiel zêta des particules, et compenser l'introduction d'éthanol dans la suspension, le pH est augmenté à 9 par le biais d'un ajout d'ammoniaque (NH_4OH , 1M). En effet, le moment dipolaire de l'éthanol (1,66 debye) étant plus faible que celui de l'eau (1,83 debye), ce dernier n'hydrate pas aussi efficacement les particules, provoquant alors une baisse de la charge de surface.

Le **Tableau III-6** montre que le potentiel zêta augmente légèrement avec l'ajout de NH_4OH , en passant à -49 mV (sans éthanol), et chute à -14 mV lorsque l'éthanol est introduit en proportion massique

eau/éthanol = 70/30. La valeur de conductivité de ces suspensions, mesurée à l'aide d'un conductimètre (Eutech instruments), diminue très légèrement : de 120 $\mu S/cm$ à 88 $\mu S/cm$ avec l'ajout d'ammoniaque et d'éthanol dans la suspension, mais il pourra être compensé par une augmentation de la durée ou de l'intensité appliquées lors du processus d'électrophorèse.

Tableau III-6. Valeurs de conductivité, potentiel zêta et pH pour la suspension de silice (55%w) selon la nature du solvant et l'ajout de NH_4OH

Nature du solvant dans la suspension (%massique)	pH	Potentiel zêta (mV)	Conductivité ($\mu S/cm$)
100% eau	5,7	-45,5	120
100% eau + NH_4OH	9,1	-48,9	Non mesuré
70%eau + 30% éthanol + NH_4OH	9	-14,1	88

Afin de compléter les mesures de potentiel zêta et d'analyser l'effet du solvant et de l'ajout de NH_4OH sur la dispersion de la silice, des tests de sédimentation ont été réalisés. Après 1 jour, les suspensions ont un même niveau, très bas, de sédiment, et il n'y a pas de différence notable de stabilité entre la référence (100% eau), et celles avec ajout d'ammoniaque (avec ou sans éthanol) au-delà de quelques heures, ce qui correspond aux conditions de mise en œuvre de l'électrophorèse.

Les suspensions sont laissées au repos pendant 1 semaine, et la **Figure III-25** permet d'observer la hauteur de sédiment à l'issue de cette phase de sédimentation. L'observation de la hauteur de dépôt permet de confirmer que l'ajout d'ammoniaque, avec ou sans éthanol, permet d'assurer une meilleure stabilité de la suspension : la hauteur de dépôt y est plus faible que dans l'eau uniquement, traduisant une sédimentation plus lente, et permettant une meilleure compacité du dépôt *via* des possibilités de réarrangement des particules entre elles.

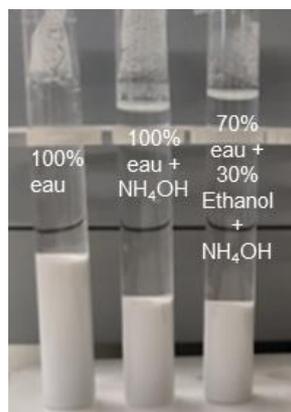


Figure III-25. Tests de sédimentation selon la nature du solvant (100% ou 70%eau + 30%Ethanol) et l'ajout de NH_4OH au bout d'une semaine de repos

III.3.2.3 Paramètres retenus pour l'élaboration de dépôts de silice par le procédé d'électrophorèse

La poudre de silice est mise en suspension dans de l'eau et broyée à l'Emax pendant 20 minutes. À l'issue de ce broyage, les billes en zircone sont récupérées dans un tamis et un ajout d'éthanol est réalisé pour obtenir un rapport massique eau/éthanol = 70/30 et un taux de charge de 55%w de poudre. De l'ammoniaque concentrée (28%) (quelques gouttes sous contrôle au pH-mètre) est également introduite sous agitation magnétique pour amener le pH à 9, et maintenir une bonne dispersion de cette suspension. Le temps et l'intensité du procédé d'électrophorèse sont ajustés en fonction de l'épaisseur de dépôt souhaitée. Les valeurs retenues sont : $I = 10 \text{ mA}$, temps = 2 minutes, pour avoir un dépôt de quelques millimètres d'épaisseur (**Figure III-24**).

Les suspensions sont utilisées dans la journée pour réaliser une série de dépôts. Ces derniers sont décollés du support après quelques minutes de séchage puis stockés. Ils subissent ensuite un traitement thermique afin d'être frittés, puis caractérisés avant de déposer et faire réagir à leur surface une suspension de La_2SiO_5 .

III.3.3 Caractérisation des dépôts de silice

Les dépôts obtenus directement après leur mise en forme par électrophorèse, dans les conditions optimales décrites plus haut, sont observés par microscopie électronique à balayage (MEB) (**Figure III-26**). Aucune fissure n'est observée, et les grains ont bien une taille submicronique, comme l'indiquaient les mesures granulométriques à l'issue du broyage. La répartition en taille des particules de silice est nettement plus homogène que dans le cas du support en cru coulé (**Figure III-10**), confirmant l'efficacité du broyage à l'Emax malgré un temps court de broyage (20 min). L'empilement des particules est très compact, ce qui permet d'expliquer une bonne tenue mécanique en cru du dépôt (manipulation aisée, échantillons peu fragiles).

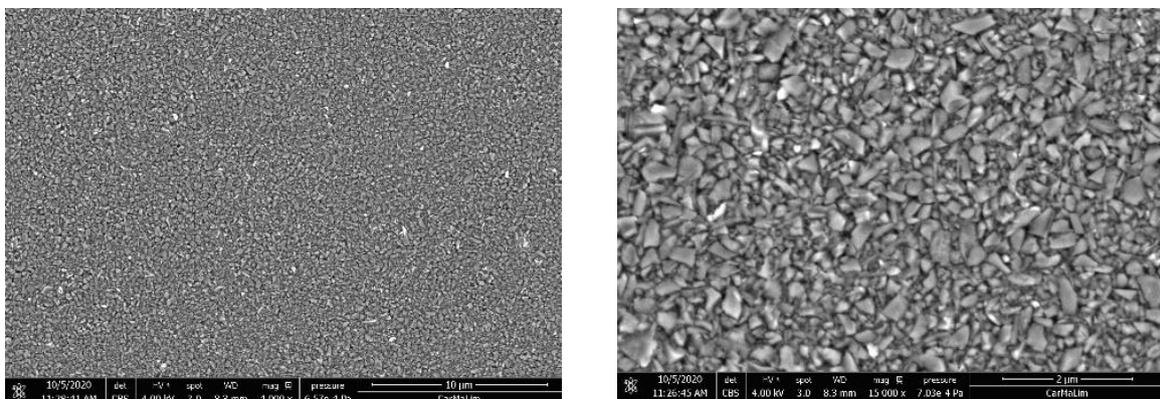


Figure III-26. Micrographies MEB des dépôts de silice en cru

Une analyse dilatométrique d'un dépôt en cru est réalisée afin d'identifier la plage de température optimale pour la densification de ces supports. Dans le cas de la silice, ces traitements thermiques

auront un effet à la fois sur la densification du support (taux de porosité) mais aussi sur la variété cristalline majoritaire (**Figure III–28**), au moment du dépôt de la suspension de La_2SiO_5 .

L'analyse dilatométrique (**Figure III–27**) est réalisée sous air, avec une rampe de montée puis de descente en température de $20^\circ\text{C}/\text{min}$, jusqu'à 1600°C (sans palier) :

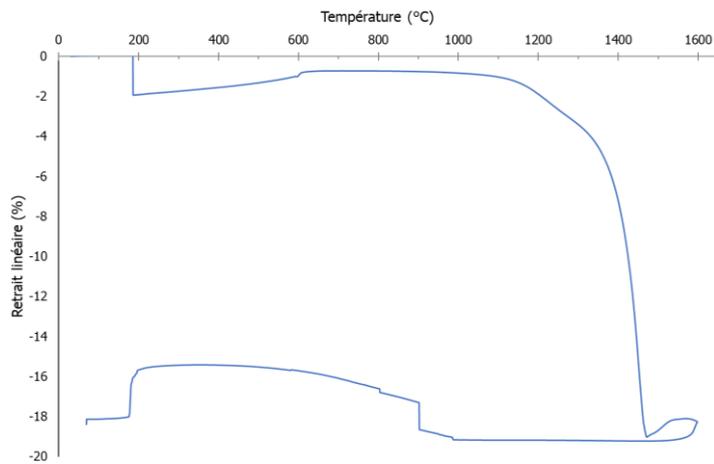


Figure III–27. Analyse dilatométrique du dépôt de silice cru

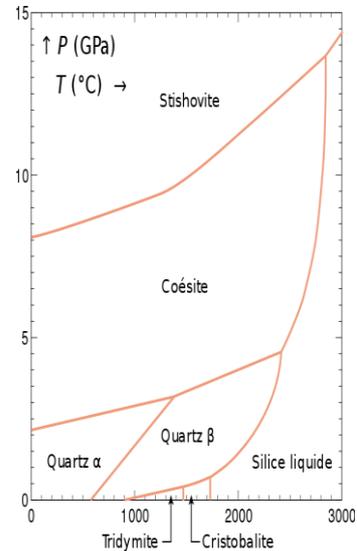


Figure III–28. Diagramme de phase Température-Pression de la silice quartz [204]

Cette courbe est relativement similaire à celle obtenue sur la couche de silice élaborée par coulage en bande (**Figure III–11**). Cependant, de nombreux artefacts sont observés et rendent difficile l'interprétation des différentes transformations subites par la silice en température. Un premier retrait est observé au début de la montée en température, dès 200°C , et est vraisemblablement dû à la présence d'une petite quantité de cristobalite dans la silice C400 utilisée [201]. Une deuxième transformation est également détectée à la montée (autour de 573°C) il s'agit du « point quartz » dû à la transformation $\alpha \leftrightarrow \beta$ de la variété quartz, majoritaire dans la silice C400 [195]. Cette transformation du quartz provoque un changement de volume important et parfois des micro-fissurations du matériau. L'allongement des cristaux dans certaines directions cristallographiques peuvent engendrer une dilatation de volume pouvant aller jusqu'à 4%, et qui est généralement observée entre 550°C et 600°C pour le quartz. Comme la silice quartz se transforme en β -cristobalite lorsqu'elle est portée à haute température, lors de la redescende (autour vraisemblablement de 200°C) une dernière transformation est détectée, correspondant au passage de β -cristobalite à α -cristobalite, qui est la variété cristalline de la cristobalite à température ambiante. Le début du frittage est observé aux alentours de 1200°C avec un retrait linéaire total de 18%. Un changement de pente est observé en montée en température aux alentours de 1470°C , et pourrait être lié à la transformation de la phase quartz majoritaire en cristobalite (**Figure III–28**), provoquant également une dilatation importante de la maille cristalline, couplée au retrait et frittage du matériau. L'expansion de volume qui en résulte est cependant nettement moins élevée que celle observée sur les bandes coulées (**Figure III–11**). Les différences de comportement

observées entre cette courbe et celle enregistrée sur la bande coulée, peuvent provenir du changement de mode de broyage (plus énergétique avec l'Emax), mais aussi du fait que la bande coulée a subi un déliantage et pré-frittage avant d'être analysée thermiquement.

Cette première analyse permet de définir la plage de température optimale pour le retrait et frittage des dépôts de silice, entre 1200 et 1500°C. Les dépôts obtenus sont calcinés à 1200, 1300, 1400 et 1500°C pendant 4 heures (rampes de 10°C/min), sur un creuset en platine, afin d'obtenir des supports frittés présentant différents taux de porosité. Les supports de silice frittés sont analysés en DRX (**Figure III-29**), observés au microscope à balayage (**Figure III-30**) et caractérisés par la méthode de la poussée d'Archimède et la pycnométrie à hélium (**Tableau III-7**).

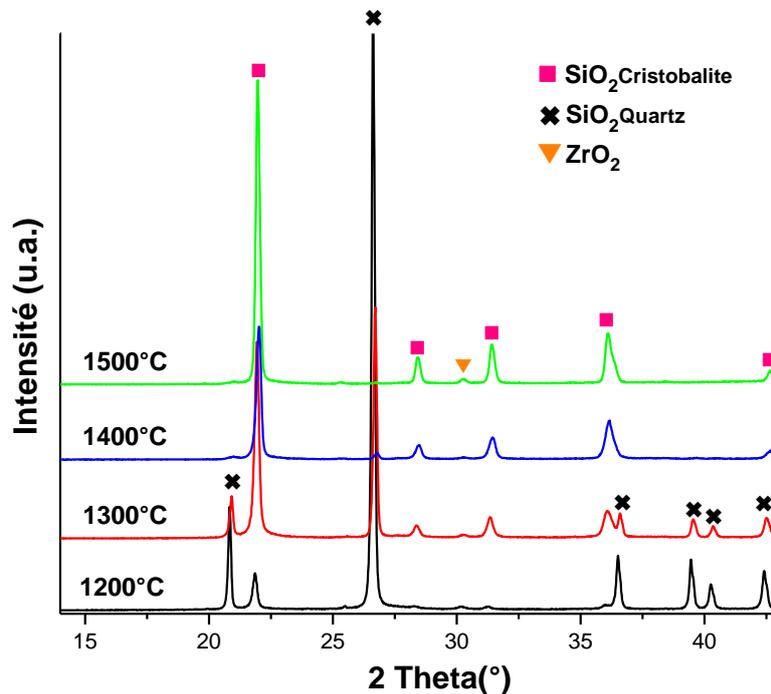


Figure III-29. Diffractogrammes de rayons X des supports de SiO₂ frittés entre 1200 et 1500°C/4h

Les diffractogrammes (**Figure III-29**) permettent de confirmer la transformation progressive du quartz en cristobalite, dès 1300°C. La variété cristobalite est la seule détectée au-delà de 1400°C. La phase tridymite, qui devrait être la variété la plus stable entre 870°C et 1470°C, n'est cependant pas observée, ce qui peut être lié à la présence d'impuretés/fondants dans la silice utilisée qui vont jouer un rôle sur les transformations polymorphiques [201], [205].

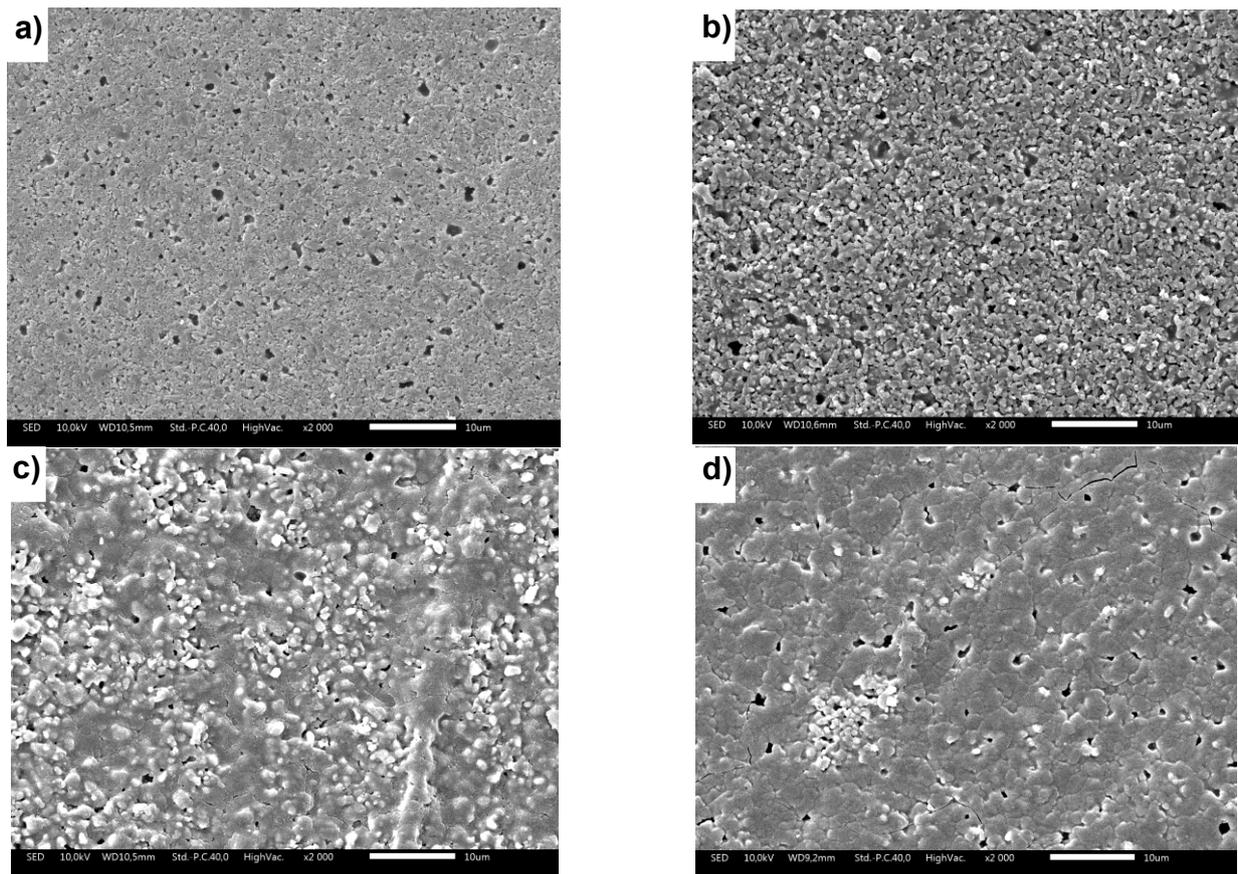


Figure III-30. Micrographies MEB des dépôts de silice frittés 4h à : (a) 1200°C, (b) 1300°C, (c) 1400°C, (d) 1500°C

Les images MEB (Figure III-30) associées aux mesures de la porosité ouverte (poussée d'Archimède) et des masses volumiques apparentes (la pycnométrie à hélium) (Tableau III-7) montrent l'évolution de la microstructure et la densification du dépôt selon la température de frittage.

Tableau III-7. Caractéristiques des supports SiO_2 (électrophorèse)

T° frittage du support SiO_2	Porosité ouverte (%)	Masse volumique apparente (g/cm^3)	Taux de densification (%)
1200	34	1,72	66
1300	30	1,75	67
1400	15	1,96	75
1500	2	2,20	85

Les micrographies obtenues au MEB permettent également de constater une légère augmentation de la taille des grains de silice associée à un changement notable de microstructure, autour de 1400°C. Tout comme pour les dépôts réalisés par coulage en bande (Figure III-12 et Figure III-13), les grains semblent se décomposer en surface en une phase vitreuse (Figure III-30 (c)), qui peut être liée à la transformation polymorphique du quartz en cristobalite. Kazemi et al. [201], qui a étudié l'impact de la cristallisation de la cristobalite sur les propriétés mécanique et chimique de moule d'injection céramique à base de silice, note que cette phase cristallise à la surface de grains fondus de silice-quartz aux environ de 1380°C. Les micrographies MEB et DRX confirment l'apparition d'une phase vitreuse, au

cours de la montée en température (entre 1300 et 1400°C), au moment de cette transformation chimique. D'autres études confirment également que la transformation du quartz en cristobalite se produit en présence d'une phase amorphe intermédiaire [197]–[200], et que ce phénomène est exacerbé en présence d'alumine et/ou autres fondants, souvent présents sous forme de traces dans la silice. Ils notent également qu'au cours de cette transformation, la densification du matériau est plus difficile. Cela pourrait expliquer le changement de pente observé sur la courbe dilatométrique **Figure III–27**, et les difficultés de densification observées nettement sur l'analyse des bandes coulées.

Au bilan, il est important de noter que le retrait et les changements de phase de la silice en température semblent fortement dépendants des caractéristiques de la silice employée (pureté, taille de grains, surface spécifique, etc.). La présence de traces d'alumine (0,66%mol), d'oxyde de fer (0,09%), ou de fondants tels que CaO (0,03%) et K_2O (0,49%) dans la poudre commerciale C400 pourraient à la fois favoriser l'apparition d'une phase liquide/vitreuse, qui va modifier l'étape de frittage/consolidation des dépôts de silice, et également faciliter la transition de phase quartz ↔ cristobalite, généralement attendue à 1470°C (et observée aux alentours de 1400°C dans notre étude). En effet, la phase liquide n'est généralement attendue qu'à partir de 1625°C (température de fusion), pour une poudre pure de silice. L'apparition prématurée de cette phase visqueuse permettrait d'expliquer l'aspect « fondu » en surface des grains de silice dans les différentes micrographies MEB des supports frittés, et les observations faites sur la courbe dilatométrique, à partir de 1400°C, aussi bien pour les bandes coulées que pour les supports réalisés par électrophorèse. **Cette phase liquide pourrait alors jouer un rôle non négligeable dans la diffusion et les mécanismes de germination et de croissance des phases silicatées au lanthane, et devra être considérée lors des tests de réactivité des supports de silice recouverts d'une suspension de La_2SiO_5 .**

III.3.4 Dépôt d'une suspension de La_2SiO_5 sur les substrats en silice

Après avoir caractérisé et optimisé la préparation des supports de silice, les bicouches SiO_2 (support) / La_2SiO_5 (suspension) ont été préparés. Les supports de silice, sélectionnés pour les tests de réactivité, sont ceux frittés à 1200 et 1500°C/4h. Ces supports présentent une microstructure (porosité, état de surface, etc.) et variété cristalline de silice qui diffèrent nettement (cristobalite et/ou quartz). Ils sont recouverts d'une suspension de poudre La_2SiO_5 . Cette suspension a été préparée à partir de 0,3g de la poudre utilisée pour la fabrication des bandes coulées (poudre synthétisée à 1500°C/10h) et broyée pour obtenir une granulométrie resserrée autour du micron (1 μm) (**Figure III–4 (a)**). La poudre est dispersée dans 2 mL d'éthanol, à l'aide d'une sonotrode Vibra-Cell T.M. (Bioblock Scientific Co, Ltd, Illkirch, France). Le cycle de dispersion est le même que pour la préparation de la suspension de silice dans les bicouches La_2SiO_5 (support) / SiO_2 (suspension) : cycles de 10 secondes « On » et de 5 secondes d'arrêt pendant 2 minutes, avec une amplitude de 20%.

Ces bicouches (**Figure III-31**) sont ensuite déposés sur des fils de platine afin de limiter leur réactivité avec le réfractaire. Comme pour les bicouches $\text{La}_2\text{SiO}_5(\text{support}) / \text{SiO}_2(\text{suspension})$, ils subissent un frittage réactif à 1500°C ou 1600°C (rampes de 10°C/min, traitement sous air) pour étudier l'influence de la température et du temps de palier du frittage réactif.



Figure III-31. Dépôt d'une suspension de La_2SiO_5 sur les substrats en SiO_2

III.4 Bilan

Ce chapitre a été consacré à la présentation des différents procédés utilisés (coulage en bande, pressage uniaxial et électrophorèse) pour la fabrication d'architectures multicouches et bicouches.

Il semble que l'utilisation de composés organiques, dans le cas de coulage en bande, rende difficile la densification des supports à haute température, notamment dans le cas de la silice. En effet, malgré un frittage des bandes de silice à 1600°C, leur taux de densification est à peine de 63% ce qui pourrait avoir des effets sur la morphologie et la densité de la couche d'apatite formée à l'interface de ces assemblages. Les supports de silice, fabriqués par le procédé d'électrophorèse (sans utilisation de produits organiques) et après frittage à 1500°C, présentent un taux de densification beaucoup plus élevé (85%), ce qui indique que cette méthode est efficace pour obtenir des couches très denses de précurseurs, si ce paramètre doit être ajusté. Concernant les bandes coulées et les supports fabriqués par pressage uniaxial du précurseur La_2SiO_5 , leur taux de densification est similaire à une température donnée, quel que soit le procédé de mise en forme employée.

Les caractérisations isolées des deux couches de précurseurs serviront de référence. Elles montrent que la composition et la morphologie de ces composés évoluent en température. Il a été noté que les bandes coulées de la phase La_2SiO_5 tendent à se décomposer en phase apatite à haute température (autour de 1400°C). En ce qui concerne la silice, les différents changements de phases polymorphiques vont amener à des modifications importantes de la microstructure (aspect, porosité, taille de grains).

Dans le chapitre suivant, les architectures multicouches obtenues par coulage en bande seront caractérisées pour évaluer si ce procédé de mise en forme permet d'ouvrir une nouvelle voie de production industrielle de matériaux d'oxyapatites texturées. Les structures bicouches modèles, serviront à étudier les phénomènes se produisant à l'interface $\text{La}_2\text{SiO}_5 / \text{SiO}_2$, et dans les deux couches de précurseurs, lors du frittage réactif, en comparaison des données de référence obtenues dans ce chapitre. L'ensemble de ces résultats seront présentés dans le **chapitre IV**, et permettront de mieux comprendre les mécanismes de germination-croissance des cristaux d'oxyapatite et les paramètres restant à ajuster.

Chapitre IV

Étude de la réactivité dans les architectures multicouches et bicouches La_2SiO_5 / SiO_2





4

Étude de la réactivité dans les architectures multicouches et bicouches $\text{La}_2\text{SiO}_5 / \text{SiO}_2$

L'étude bibliographique présentée dans le **chapitre I** a montré l'intérêt des matériaux d'oxyapatites de terre rare pour des applications dans le domaine des électrolytes pour PAC, en particulier lorsque leur microstructure est optimisée. Différents procédés visant à fabriquer des matériaux texturés ont été rapportés dans la littérature. La technique proposée par Fukuda et *al.*, de diffusion réactive entre deux couches de composés du diagramme de phase $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, a retenu notre attention en raison de sa simplicité de mise en œuvre. Le couple de diffusion choisi pour cette étude est $\text{La}_2\text{SiO}_5\text{-SiO}_2$, et les différents procédés de mise en forme de ces architectures sont décrits dans le **chapitre III**. Le but de ce chapitre est de déterminer les paramètres clés et les mécanismes de germination/croissance des cristaux d'apatite aux interfaces de ces assemblages, et en parallèle de proposer un procédé fiable et reproductible pour la réalisation de couches denses et texturées d'apatite.

La première partie de ce chapitre fait un état de l'art des travaux et des observations rapportées dans la littérature sur la réactivité de différents couples de diffusion du diagramme de phase $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Une seconde partie est dédiée à la caractérisation des architectures multicouches $\text{La}_2\text{SiO}_5\text{-SiO}_2$, obtenues par la technique de coulage en bande. Cette seconde partie vise à déterminer l'impact de ce procédé sur la formation et l'orientation de la couche d'apatite attendue aux interfaces, et ainsi statuer sur la faisabilité de l'élaboration d'apatite texturée à partir cette technique de mise en forme. La troisième partie de ce chapitre est dédiée à la caractérisation d'architectures bicouches, similaires à celles étudiées par Fukuda et *al.* Cette partie vise à compléter les observations faites sur les matériaux multicouches, afin de proposer un bilan sur les mécanismes réactionnels mis en jeu lors de la formation des cristaux d'oxyapatite orientés. Sur la base de ces travaux et résultats, une dernière partie sera consacrée à des pistes d'améliorations possibles pour optimiser l'élaboration de ces couches d'apatite texturées.

IV.1 État de l'art sur les mécanismes de diffusion entre couches de réactifs du diagramme de phases $La_2O_3-SiO_2$

Fukuda et al. [90], [107], [150]–[152], [161], ont réalisé des tests de réactivité à 1600°C pendant plusieurs heures (25-100h) sur des bicouches ou couples de diffusion, obtenus par co-pressage, en alternant les phases riches en lanthane (Exemple : La_2SiO_5), et riches en silice ($La_2Si_2O_7$), comme montré dans la **Figure IV–1 (a)**. Cette micrographie montre la formation de deux sous-couches d'apatite notées I et II à l'interface $La_2SiO_5/La_2Si_2O_7$. L'échantillon est ensuite poli aux deux extrémités (suppression de l'excès de réactifs) et la surface obtenue est caractérisée par diffraction des rayons X (**Figure IV–1 (b)**). La comparaison avec un diffractogramme de rayons X réalisé sur un matériau d'apatite non orienté (**Figure IV–1 (c)**), confirme l'orientation des cristallites d'apatite, dans la direction désirée (i.e. le long des canaux de conduction). En effet, il note une augmentation marquée de l'intensité des pics de diffraction de la famille de plans 00l ($l = 2, 4$ et 6) et une extinction des autres raies de diffraction, et notamment du pic de plus forte intensité 211 ($2\theta \approx 30,7^\circ$).

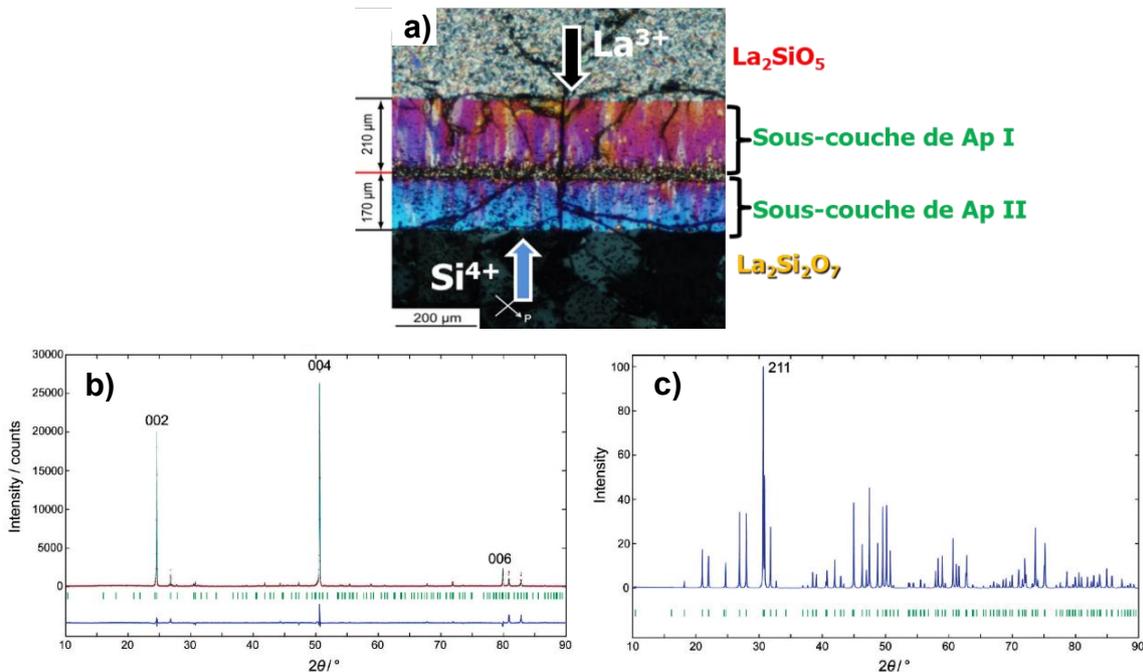


Figure IV–1. a) Micrographie optique du bicouche $La_2SiO_5 / La_2Si_2O_7$ après frittage réactif à 1600°C/25h. b) Diffractogramme DRX de la couche d'apatite orientée le long de l'axe c après frittage réactif à 1600°C/25h. c) Diffractogramme DRX simulé pour un polycristal d'apatite isotrope ou sans une orientation préférentielle des cristaux

Pour déterminer le degré d'orientation de ces cristaux d'oxyapatite, le facteur de Lotgering (f_{00l}) a été calculé à partir de l'Équation IV–1 :

$$\text{Équation IV–1 : } f_{00l} = (P_{00l} - P_0) / (1 - P_0)$$

$$\text{Avec } P_{00l} = (\sum I_{00l}) / (\sum I_{hkl}) \quad \text{et} \quad P_0 = (\sum I_{00l^0}) / (\sum I_{hkl^0})$$

Où I_{hkl} et I_{hkl}^0 sont respectivement les intensités des pics hkl pour l'échantillon texturé et pour l'échantillon orienté de manière aléatoire [206], [207]. Pour le calcul de P_0 , l'auteur a utilisé un spectre simulé sur un matériau non orienté d'apatite de composition $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$.

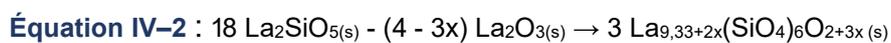
Ce facteur de Lotgering varie entre 0 à 1, la valeur 1 correspondant à un échantillon entièrement orienté, et 0 pour un échantillon non texturé. La valeur obtenue sur l'échantillon présenté à la **Figure IV-1 (c)** est de **0,81**.

Ces travaux, sur le système $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7 / \text{La}_2\text{SiO}_5$, ont abouti à une proposition de mécanismes réactionnels pour expliquer la formation de cristaux d'apatite orientés. L'auteur émet l'hypothèse d'une diffusion en phase solide du silicium et du lanthane à travers la couche d'apatite entre les couches de réactifs. La germination et croissance des cristallites d'apatite découleraient du flux de Si^{4+} et La^{3+} perpendiculaire à l'interface du bicouche, comme décrit ci-dessous.

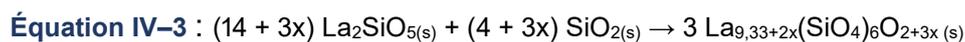
- **Formation de la sous-couche I (Figure IV-1 (a))**, dans la zone riche en lanthane (cas de La_2SiO_5) :

Deux équations d'inter-diffusion sont proposées pour expliquer la formation d'une apatite de type $\text{La}_{9,33+2x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x}$, dont la valeur x de la composition chimique varierait entre : $0,06 \leq x \leq 0,13$ (calculée expérimentalement par affinement de Rietveld), à l'approche de l'équilibre.

La première repose sur une diffusion du lanthane (sous forme d'oxyde) de la phase La_2SiO_5 vers la couche de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (**Équation IV-2**)



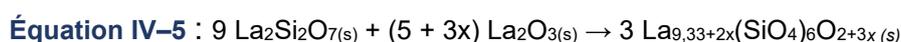
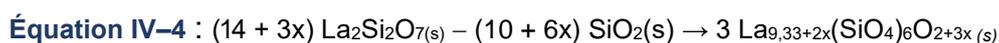
La seconde repose sur une diffusion du silicium (sous forme d'oxyde) de la couche de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ vers la couche de La_2SiO_5 (**Équation IV-3**)



- **Formation de sous-couche II, (Figure IV-1 (a))**, dans la zone riche en silice (cas de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) :

Comme pour la sous-couche I, deux équations d'inter-diffusion sont proposées pour expliquer la formation de la sous-couche II, où la phase apatite voit sa composition x évoluer entre $0,01 \leq x \leq 0,06$.

La perte de silice et l'apport d'oxyde de lanthane dans la couche de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ mènent à la formation d'une couche d'apatite selon les équations suivantes :



Les travaux de Fukuda et *al.* ont montré que la croissance de la couche d'oxyapatite suit une loi de croissance parabolique, de sorte que l'épaisseur (X, en microns), est proportionnelle à la racine carrée du temps (t, en secondes) selon l'**Équation IV-6**. Ce type de comportement semble confirmer

l'hypothèse d'une diffusion en volume des espèces, contrôlant la croissance de la couche d'oxyapatite à l'interface, et à des températures élevées (1500°C-1600°C) [208]–[210].

Équation IV-6 : $X = K (t/t_0)^n$ avec $n=0,5$

Au bilan, seuls des mécanismes en voie solide sont envisageables dans ces études, avec une inter-diffusion potentiellement contrôlée par l'espèce la moins mobile entre Si^{4+} ou La^{3+} dans les différents silicates de lanthane formés, à l'interface des couples de diffusion. En outre, Fukuda et *al.* supposent que le silicium est l'élément qui contrôle la cinétique de diffusion en volume, et précisent que la contribution du flux de lanthane est négligeable [108], [151]–[153]. Par conséquent, les principales réactions qui seraient mises en jeu lors de la croissance de l'apatite sont l'Équation IV-3 et l'Équation IV-4. Le flux de charges positives, apportées par la diffusion de Si^{4+} , seraient alors compensées par la diffusion d'ions oxygène O^{2-} , associée à un flux de lacunes d'oxygène, provenant du côté le plus riche en silice. Ce phénomène peut se traduire par un effet kirkendall [108], [150]–[152] qui se manifeste par la présence d'une porosité importante dans la sous-couche II d'apatite (côté riche en silice, **Figure IV-1 (a)**).

D'autres auteurs, qui ont travaillé sur des thématiques connexes telles que la réactivité de barrières thermiques / chimiques contenant différents disilicates ou zirconates de terres rares (REO_2 - $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$), montrent une diffusion importante de la terre rare lorsque ces composés sont en contact avec des cendres volcaniques riches en silice (appelées CMAS : CaO , MgO , Al_2O_3 et SiO_2). La diffusion de la terre rare vers le CMAS est facilitée par la transformation du verre en un flux visqueux en température (1300°C) [114], [181], [211]. Sakao et *al.* [145], qui ont étudié des systèmes bicouches $\text{La}_2\text{SiO}_5 / \text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ obtenues par pulvérisation cathodique (**Figure IV-2**), ont également constaté une diffusion importante de la terre rare dans le milieu, notamment dans les joints de grains.

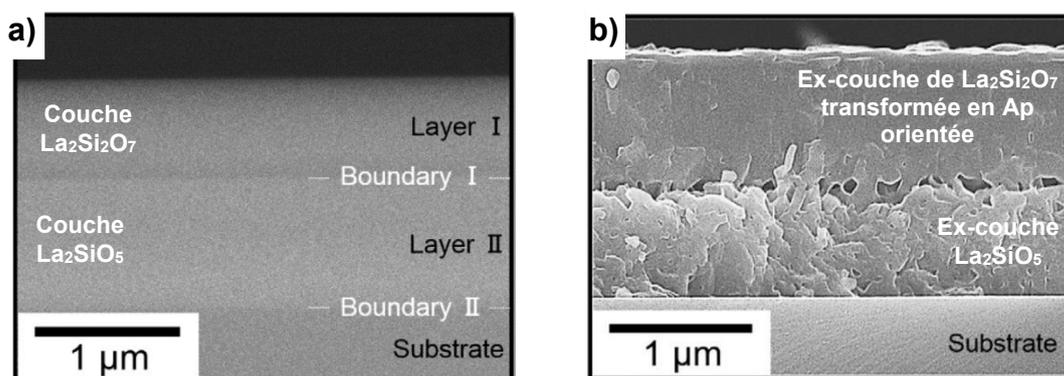


Figure IV-2. Micrographie MEB de la section transversale de la fracture du bicouche $\text{La}_2\text{SiO}_5 / \text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ en utilisant la technique de pulvérisation cathodique a) avant frittage réactif et b) après frittage réactif à 1100°C / 1h (Ap : apatite) [145]

Contrairement aux observations et conclusions émises par Fukuda et *al.*, l'auteur précise, que dans ce cas c'est le lanthane qui diffuse de la couche de La_2SiO_5 (formation d'une porosité *via* l'effet Kirkendall) vers la couche de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ pour former une couche d'apatite dense et orientée. La présence de cette couche d'oxyapatite orientée, formée dans l'ancienne couche $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, pourrait dans ce cas s'expliquer par les mécanismes proposés dans l'Équation IV-2 et l'Équation IV-5. Le flux d'ions

oxygène (que l'on notera O^{II}) doit être associé à un flux de lanthane (que l'on notera La^{III}) dans la même direction de diffusion pour conserver l'électroneutralité du système. Ce flux O^{II} , est associé à un flux inverse de lacunes d'oxygène, conduisant à la création d'une porosité importante dans l'ex-couche de La_2SiO_5 , qui est devenue une couche de phase apatite polycristalline mais non texturée (**Figure IV-2**).

Ces observations sont donc contradictoires vis-à-vis des conclusions établies par Fukuda et al. [90], [107], [150]–[152], [161]. Nous supposons que ces résultats apparemment contradictoires peuvent être attribués à des différences dans les conditions expérimentales telles que la température du frittage réactif [145] ou dans le procédé de fabrication du bicouche. Les mécanismes de diffusion à l'origine de la croissance des cristaux d'apatite entre les bicouches restent donc à clarifier pour mieux comprendre et maîtriser l'orientation des cristaux d'apatite.

Des travaux ont également été menés par Fukuda et al., où la phase riche en silice $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ est remplacée par le composé SiO sous forme gazeuse $[\text{SiO}_{(\text{g})} / \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{g})}]$ et associé au composé La_2SiO_5 [110]. La couche dense de La_2SiO_5 (98% de densité relative) a été préparée en compactant et frittant une poudre fine (valeur non renseignée précisément dans l'article) de ce composé par SPS. Le frittage réactif est réalisé sous un flux de $\text{SiO}_{(\text{g})}$ à 1600°C pendant 10h. À l'issue de ce traitement thermique, la pastille de La_2SiO_5 est totalement transformée en oxyapatite, néanmoins la pastille présente une microporosité élevée (**Figure IV-3**). Il observe également que le degré d'orientation calculé dans ce cas est inférieur ($f_{001} = 0,59$) à celui obtenu par la technique de co-pressage du couple $\text{La}_2\text{SiO}_5 / \text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ($f_{001} = 0,81$). Sur une fine couche externe de la pastille, une phase amorphe riche en silice est détectée qui serait la conséquence d'une concentration élevée de $\text{SiO}_{(\text{g})}$ dans l'atmosphère. Il suppose à nouveau que la diffusion du silicium (l'espèce la plus mobile) est à l'origine de la formation de cristallites d'oxyapatite orientées, selon le mécanisme à l'**Équation IV-7**, bien que l'on observe l'apparition d'une porosité importante dans la pastille de La_2SiO_5 :

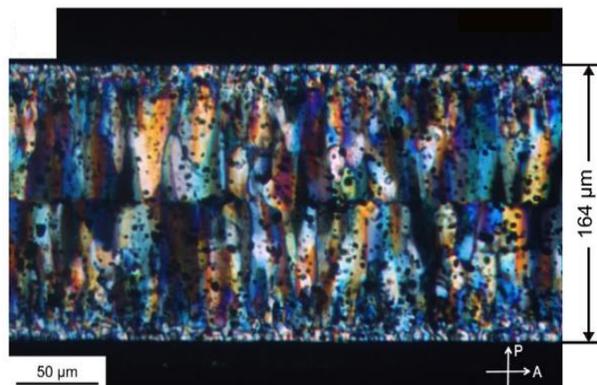
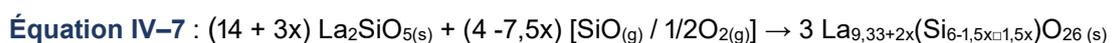


Figure IV-3. Micrographie optique du produit de réaction formé par la diffusion réactive entre La_2SiO_5 et du gaz $[\text{SiO} + \frac{1}{2}\text{O}_2]$ à $1600^\circ\text{C} / 10\text{h}$. Les petits points noirs sont des porosités

Dans le cadre de cette étude, nous avons choisi de remplacer la phase $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, non commercialisée et difficilement synthétisable en laboratoire, par une poudre commerciale de silice. La phase La_2SiO_5 a été conservée et synthétisée au laboratoire, comme décrit dans le **chapitre II**. En effet,

le remplacement de cette dernière par de l'oxyde de lanthane commerciale est plus difficile compte tenu de son fort caractère hygroscopique, qui nuit fortement à la tenue mécanique des échantillons. Le système $\text{La}_2\text{SiO}_5/\text{SiO}_2$ présente l'avantage de pouvoir mettre en évidence plus facilement une diffusion de la terre rare dans le système multicouche (la couche de silice étant par définition sans lanthane), et donc de clarifier les controverses présentées dans la littérature sur les mécanismes d'inter-diffusion.

IV.2 Techniques expérimentales pour la caractérisation des multicouches et bicouches

Des techniques de caractérisation spécifiques ont été employées afin de caractériser finement la nature des couches et leur évolution au cours du frittage réactif en fonction des différentes conditions expérimentales testées, et ainsi identifier et comprendre les mécanismes mis en jeu.

IV.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse DRX a été réalisée à l'aide du Bruker D8 Advance Da Vinci. Il permet de caractériser les phases formées lors des tests de réactivité des multicouches et bicouches $\text{La}_2\text{SiO}_5/\text{SiO}_2$. L'acquisition est réalisée dans la gamme 2θ comprise entre 10° et 60° pendant 30 minutes (pas: $0,02^\circ$, et temps de pause : 0,64s). L'analyse des diffractogrammes est réalisée à l'aide du logiciel *Eva*. L'analyse des diffractogrammes obtenus permet également de déterminer le facteur de Lotgering (f_{001}) (Équation IV-1) et donc d'avoir une information sur le degré d'orientation des cristaux d'apatite dans la couche formée. Pour ce calcul, on utilise la fiche n°00-049-0443 de la base de données PDF-4, supportée par l'ICDD, correspondant à l'oxyapatite de structure $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$. La notation Ap est utilisée sur les DRX pour indiquer la présence d'une phase oxyapatite dont la stœchiométrie exacte en oxygène n'est pas connue.

IV.2.2 Spectroscopie Raman

Les échantillons réalisés dans cette étude ont été caractérisés par spectroscopie de diffusion Raman à l'aide d'une spectromètre InViaReflex (Renishaw). Ce spectromètre est équipé d'un microscope confocal, associé à deux types de laser (532 nm ou 785 nm). Il permet d'analyser un point de l'échantillon, mais aussi de réaliser une cartographie de zone. Ce dernier mode d'analyse a été utilisé pour la caractérisation chimique des multicouches et bicouches. Il consiste à faire une analyse point par point, dont le pas de déplacement est fixé, dans une zone de l'échantillon permettant donc la détection des différentes phases, initiales ou formées lors du frittage, ce qui permet de compléter les analyses EDS réalisées sur nos échantillons.

Des cartographies Raman sur la tranche des multicouches et bicouches ont été réalisées avec la source laser de 532 nm. L'acquisition des spectres a été faite en utilisant un objectif de 100x, avec un pas de 5 μm , et un temps d'intégration de 5 s sur une gamme spectrale de 100-1300 cm^{-1} . Le nombre de spectre pour chaque échantillon est environ 1500, et le temps d'acquisition varie de 2h30 à 3h en fonction de la taille de la zone analysée.

L'interprétation des résultats a été faite à l'aide du logiciel Wire (Renishaw) par analyse multivariée de type DCLS (Direct Classical Least Squares). Cette méthode nécessite des spectres de référence de tous les composants chimiques purs de l'échantillon analysé, on dit alors que c'est une méthode chimométrique supervisée. Dans cette étude, les spectres de référence (La_2O_3 , SiO_2 cristobalite, La_2SiO_5 , $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et Ap) (**Figure IV-4**) ont donc été obtenus en balayant les composants purs à l'aide du même instrument d'imagerie. Cette méthode d'analyse de données va conduire à une combinaison linéaire des données de références pour l'ensemble des spectres du jeu de données de la cartographies Raman, permettent ainsi de visualiser la distribution des composants dans la zone d'étude. L'analyse étant sur la totalité de la gamme spectrale cela permet de créer des cartes de distribution chimique avec une excellente précision qui sera majoritairement lié au pas de mesure choisi pour l'acquisition des données de la cartographie.

L'ensemble du jeu de données a été au préalable corrigé des rayons cosmiques et de la ligne de base (linéaire).

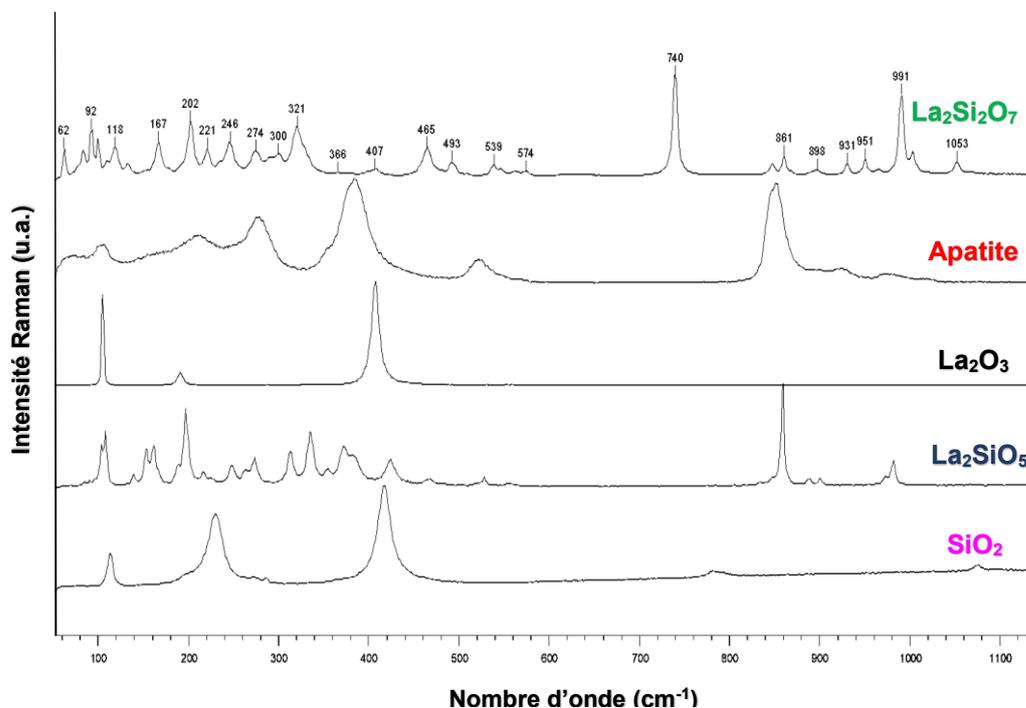


Figure IV-4. Spectres Raman de référence pour l'analyse multivariée DCLS (Direct Classical Least Squares)

IV.2.3 Microscopie électronique à balayage et EDS

Le microscope électronique à balayage (MEB) utilisé est un microscope LEO 1530 VP. Il permet d'observer, après frittage réactif, la croissance ou non d'apatite perpendiculairement aux interfaces des couches de réactifs. Si les cristaux d'apatite formés sont orientés le long de l'axe c, ils présentent une morphologie hexagonale comme sur la **Figure IV-5**. Les échantillons sont déposés sur un film carbone adhésif et métallisés par pulvérisation d'une fine couche de carbone.

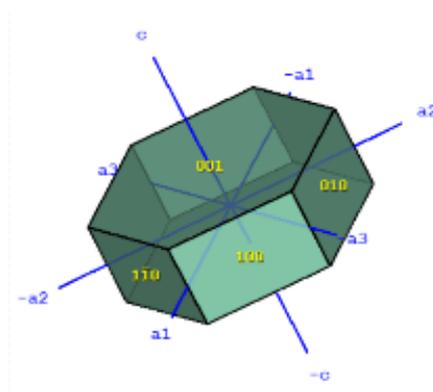


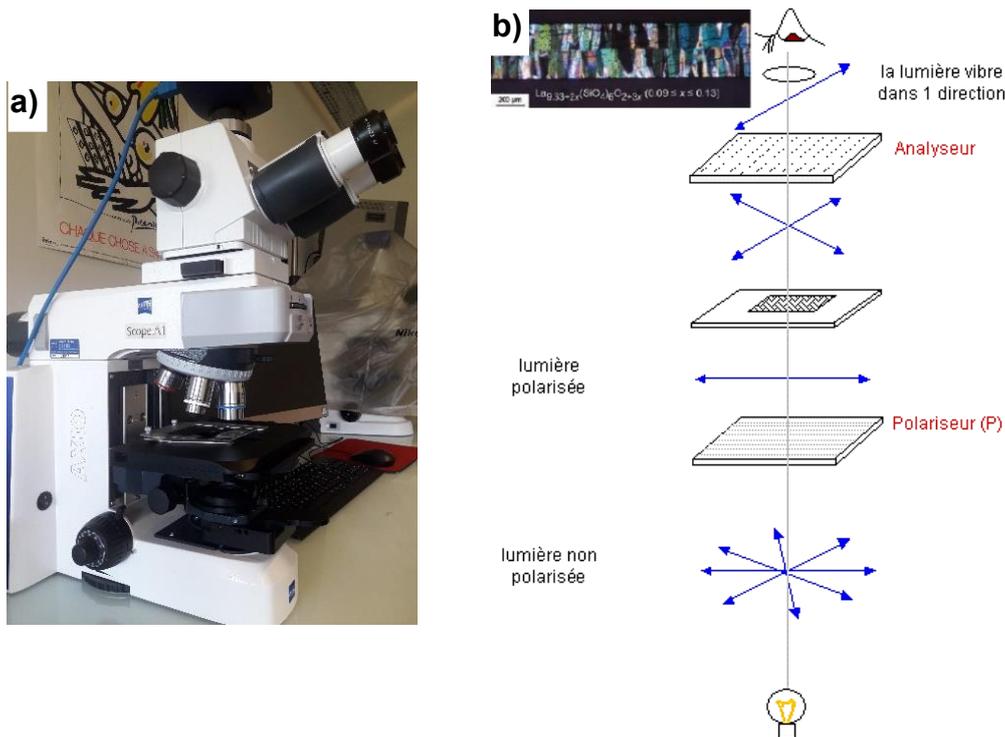
Figure IV-5. Illustration d'un monocristal de structure hexagonale et de groupe d'espace $P 6_3/m$

Cette technique de caractérisation peut être couplée à une méthode de spectroscopie par dispersion d'énergie (EDS) afin d'analyser qualitativement et semi-quantitativement les éléments présents dans l'échantillon. Cela permet par calcul du pourcentage molaire d'éléments présents, d'identifier les phases dans le matériau multicouche.

IV.2.4 Microscopie optique en lumière polarisée

Après frittage réactif des architectures multicouches et bicouches, la section transversale des échantillons a également été étudiée par microscopie optique en lumière polarisée à l'aide d'un microscope Zeiss Axio Scope.A1 présenté dans la **Figure IV-6 (a)**, qui permet d'obtenir des informations sur l'orientation des cristaux d'apatite, et l'épaisseur de la couche réagie.

Le principe de fonctionnement de cette technique est présenté dans la **Figure IV-6 (b)**. La lumière naturelle ou artificielle est une onde électromagnétique qui vibre dans toutes les directions dans un plan perpendiculaire au trajet de propagation. Lorsque cette lumière traverse un premier filtre polarisant, placé entre la source de lumière et l'échantillon, elle ne vibre alors plus que dans une seule direction de l'espace. Cette lumière est appelée lumière polarisée. Un deuxième polarisateur, appelé analyseur est placé perpendiculairement au premier. Cette configuration évite le passage de la lumière vers l'oculaire du microscope en l'absence de lame mince.



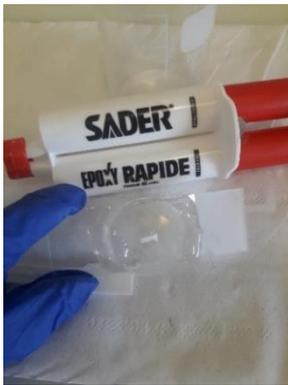
En plaçant un matériau biréfringent, c'est-à-dire présentant une double réfraction (caractéristique d'un matériau à structure anisotrope) entre les deux filtres polarisants, une perturbation du faisceau lumineux est générée en raison de phénomènes d'interférences (les matériaux polarisent la lumière selon des caractéristiques qui lui sont propres). En fonction de la transformation subie par la lumière, on obtiendra ainsi une image colorée (couleurs d'interférence) dans les oculaires du microscope. Une variation maximale des couleurs sera observée suivant un angle de 45° , entre la position d'illumination la plus faible appelée position d'extinction, et la position d'illumination maximale. Dans le cas où un matériau de nature isotrope (comme les matériaux à structure cubique) est placé entre les deux polarisateurs, il n'y aura aucune perturbation du faisceau lumineux et une image complètement noire sera observée à travers les oculaires, quel que soit l'angle entre les filtres polarisants. Cette technique permet ainsi de vérifier si les cristaux d'apatite formés entre les couches de La_2SiO_5 et SiO_2 présentent une orientation ou non le long de l'axe c de leur structure. Pour l'observation d'un matériau en lumière polarisée, il faut préparer une lame mince d'environ 40 micromètres pour que la lumière puisse la traverser. Les étapes de la préparation des échantillons sont schématisées dans la **Figure IV-7**.



1. Découpe de l'échantillon avec une scie à fil



2. Enrobage dans une résine époxy



5. Collage de l'échantillon sur la lame de verre à l'aide de résine époxy



4. Tronçonnage d'une tranche fine



3. Polissage de l'échantillon sur papier SiC et disque diamant



6. Polissage de la lame mince pour obtenir une épaisseur d'environ 40 μm



Lame mince obtenue

Figure IV-7. Protocole de préparation de lames minces.

IV.3 Caractérisations des architectures multicouches obtenues par coulage en bande

Plusieurs configurations d'architectures multicouches ont été réalisées au cours de cette étude, présentant des épaisseurs et un nombre de couches variables. Étant donné que les résultats obtenus, quel que soit le type d'empilement sont très similaires, seuls quelques exemples particulièrement représentatifs seront présentés afin d'illustrer les principales tendances observées au cours de cette étude. La **Figure IV-8** montre ainsi un schéma des différentes configurations ou architectures multicouches étudiées dans la suite de ce chapitre.

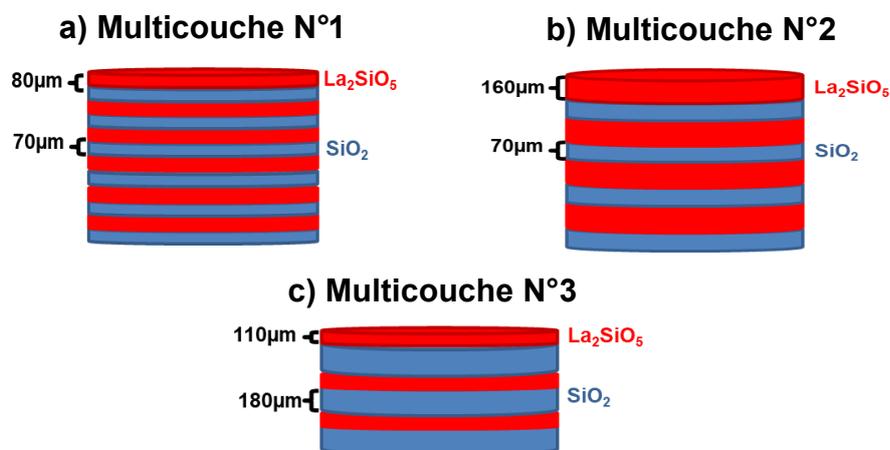


Figure IV-8. Schéma des architectures multicouches élaborées par coulage en bande et étudiées dans ce chapitre

IV.3.1 Essais de frittage réactif à 1500°C / 10h

Pour cet essai de frittage à 1500°C / 10h, les caractéristiques du multicouche noté « multicouche N°1 » (**Figure IV-8 (a)**), alternant des couches de La_2SiO_5 de 80 μm d'épaisseur, et SiO_2 de 70 μm d'épaisseur, sont présentées.

Après frittage réactif, la surface de ce multicouche a été analysée par diffraction des rayons X (**Figure IV-9**) et par microscopie à balayage (**Figure IV-10**). Ces analyses montrent que la couche La_2SiO_5 à la surface s'est totalement transformée en une phase d'apatite orientée de façon aléatoire. Cette transformation peut être due à la réaction avec la silice lors du frittage réactif. Cependant, le phénomène de déstabilisation des bandes coulées de La_2SiO_5 à haute température, tel que discuté dans la **section III.1.4** du **chapitre III**, pourrait être également être à l'origine de cette transformation. Les observations MEB permettent de noter la présence de quelques germes d'apatite qui semblent croître dans la direction recherchée (présence de strates dans le zoom réalisé sur la **Figure IV-10**).

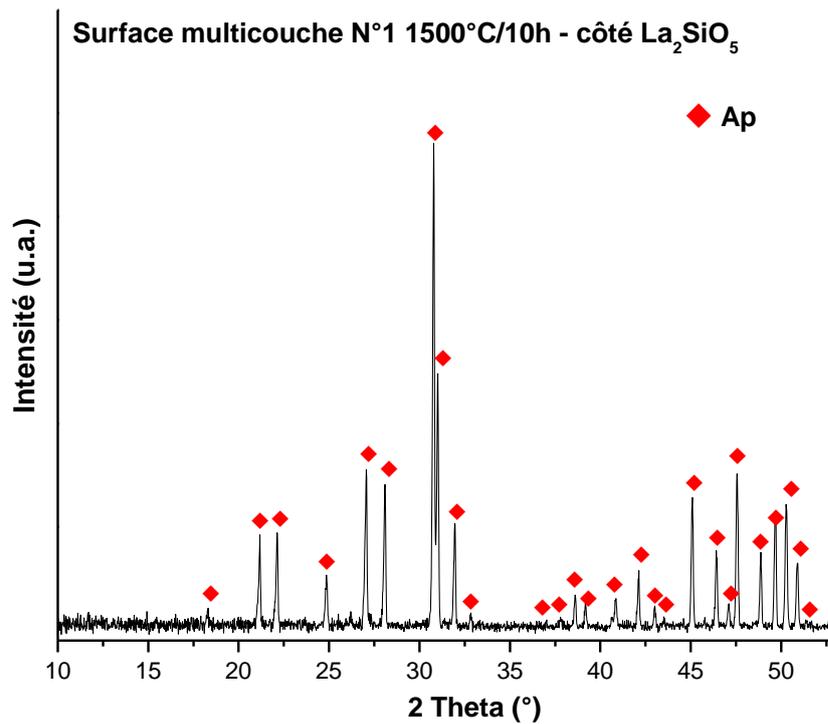


Figure IV–9. Diffractogramme DRX de la surface du multicouche N°1 après frittage réactif à 1500°C/10h.

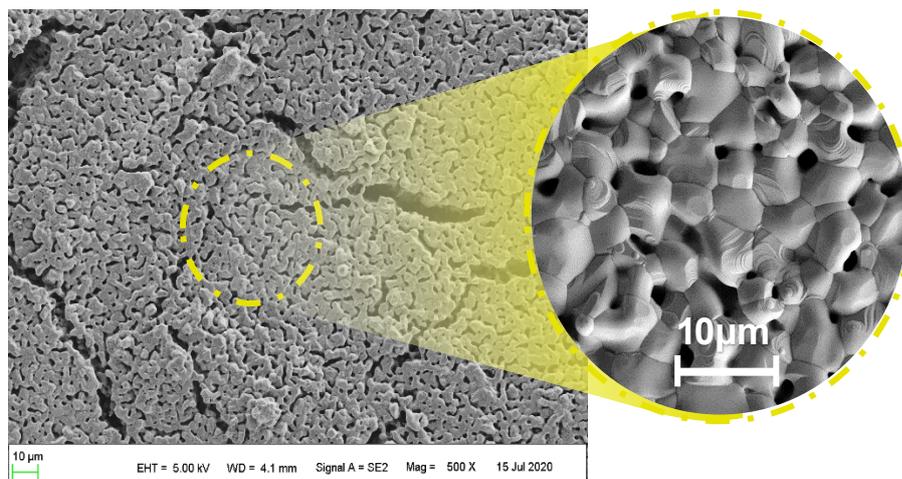


Figure IV–10. Observations MEB de la surface du multicouche N°1 après frittage réactif à 1500°C / 10h.

Afin d'avoir des informations sur la réactivité des différentes interfaces à l'intérieur du multicouche, une observation en lame mince de la tranche du multicouche N°1 est réalisée (Figure IV–11). Dans cette figure, les flèches blanches indiquent les orientations vibratoires du polariseur (P) et de l'analyseur (A) du microscope. Cette polarisation de la lumière montre la présence de très fines couches colorées (environ 8 µm d'épaisseur et correspondant probablement à des cristaux d'oxyapatite) formées à toutes les interfaces $\text{La}_2\text{SiO}_5 / \text{SiO}_2$ (zoom réalisé sur la Figure IV–11). Ces cristaux semblent être orientés perpendiculairement à la surface des couches de réactifs. D'autres zones colorées sont également détectées à l'intérieur des anciennes couches de La_2SiO_5 (zones plus sombres sur la micrographie optique). Il pourrait s'agir de cristaux d'oxyapatite orientés de façon aléatoire, comme ceux observés à

la surface du multicouche par MEB et DRX. La couche de silice (zones plus claires sur la micrographie optique) semble avoir peu réagi.

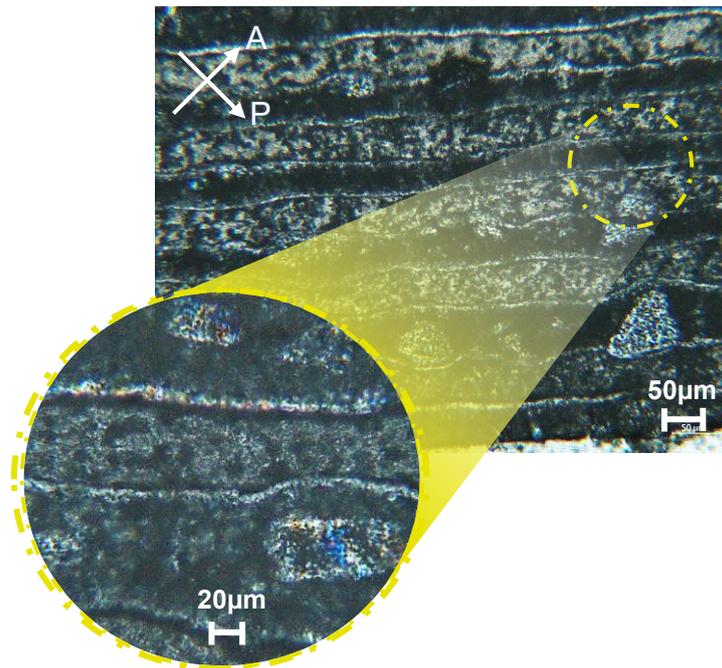


Figure IV–11. a) Micrographie optique en lumière polarisée du multicouche N°1 après frittage réactif à 1500°C / 10h.

La lame mince obtenue a également été observée par microscopie électronique à balayage (**Figure IV–12**). Des pointés EDS ont été réalisés dans différentes zones de cette tranche pour déterminer les rapports molaires (La : Si) et mieux évaluer la teneur des phases formées sur la tranche de l'empilement. Les résultats sont présentés dans le tableau inclus dans la **Figure IV–12**. Sur la micrographie par électrons rétrodiffusés BSE (back-scattered electrons), les zones sombres, incluant le point 5, correspondent bien uniquement à de la silice, qui n'a pas réagi pendant le frittage. Les zones plus claires sont constituées à la fois de cristaux d'apatite et du réactif La_2SiO_5 (le contraste chimique est très faible entre ces deux phases de composition proche). Une forte porosité est détectée dans cette ex-couche de La_2SiO_5 et corrobore les observations MEB de la surface de ce multicouche. La présence de fissures, observées dans la **Figure IV–10**, pourrait être induite par la différence dans les valeurs de retrait entre les bandes de réactifs (discutées au **chapitre III** dans la **section II.1.4**). Enfin, les analyses EDS réalisées au plus proche des interfaces (points 1, 4, 6 et 9) indiquent la présence d'une phase riche en silice avec un rapport La : Si = 1, attribuable à la formation de la phase $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Cette phase sépare la couche de silice de la fine couche d'apatite supposée orientée, et correspondrait à la couche noire, sur le zoom de la micrographie optique de la **Figure IV–11**.

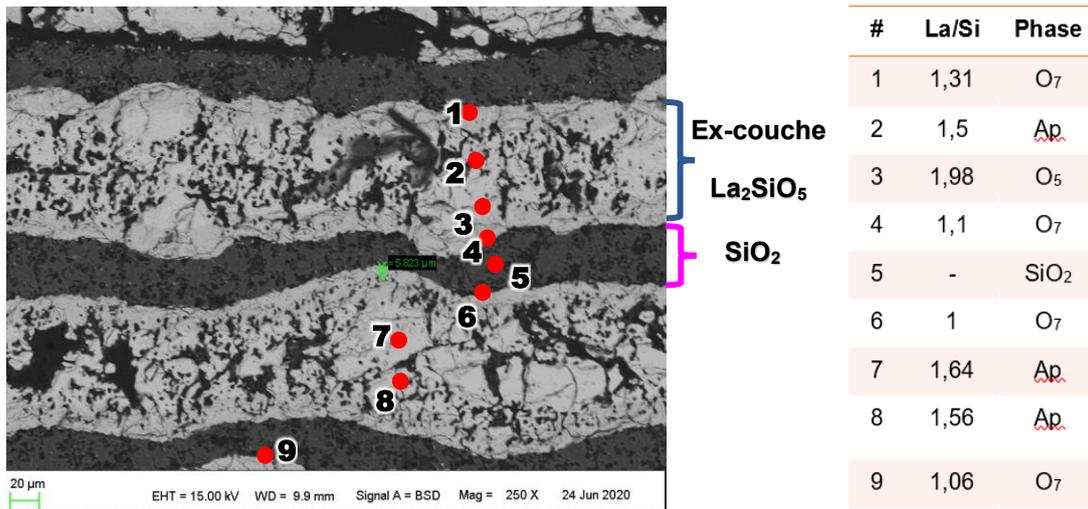


Figure IV-12. Observation MEB (Electrons rétrodiffusés) de la lame mince du multicouche N°1 après frittage réactif à 1500°C / 10h couplée à une analyse EDS.

Les différents essais réalisés à cette température de frittage réactif (1500°C / 10h), mais aussi sur d'autres architectures, amènent aux mêmes observations, à savoir :

- formation d'une couche fine supposée d'apatite, séparée de la couche de silice par une fine couche de phase $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ à chacune des interfaces,
- présence d'une forte porosité dans l'ex-couche de La_2SiO_5 , couplée à une transformation quasi-totale de cette phase en cristaux d'apatite dont l'orientation reste à clarifier,
- et enfin une quantité importante de silice qui n'a pas réagi.

Au bilan, il semble qu'un traitement à 1500°C d'un empilement multicouches $\text{La}_2\text{SiO}_5 / \text{SiO}_2$ pendant plusieurs heures n'est pas suffisant pour obtenir un matériau d'apatite totalement dense, pur et orienté.

IV.3.2 Essais de frittage réactif à 1600°C / 10h

De nouvelles architectures ont été réalisées et soumises à un frittage réactif à une température plus élevée de 1600°C pendant 10h, température maximale de notre four au laboratoire sur des paliers de longue durée. Parmi les différents tests réalisés, le multicouche N°2 (Figure IV-8 b)) alternant deux bandes de La_2SiO_5 de 80 μm (160 μm au total), et une bande de silice de 70 μm , a été retenu pour présenter les caractéristiques générales observées à cette température. L'épaisseur de couche de La_2SiO_5 a été doublée du fait de la faible réactivité de la silice qui se trouvait en excès dans la configuration du multicouche N°1.

La surface du multicouche N°2 a été analysée par diffraction des rayons X (Figure IV-13) et par microscopie à balayage (Figure IV-14) après l'étape de frittage. Les analyses DRX montrent que, comme dans le cas du multicouche N°1, la couche La_2SiO_5 à la surface s'est totalement transformée en une phase d'apatite orientée de façon aléatoire. Cependant, dans ce cas, on observe que les raies caractéristiques des plans cristallins perpendiculaires à l'axe c de la structure apatite (0 0 2) ($2\theta \approx 24,7^\circ$)

et (0 0 4) ($2\theta \approx 50,9^\circ$), présentent des intensités légèrement plus élevées que celles attendues sur une apatite polycristalline non texturée **Figure IV-1 (c)**.

La microstructure de la surface du multicouche N°2, présentée dans la **Figure IV-14**, révèle une meilleure densification et diminution importante du nombre de fissures en comparaison des observations faites sur le multicouche N°1, fritté à 1500°C . Il est également à noter une augmentation nette de la taille des grains, dont la valeur moyenne est proche de $10\ \mu\text{m}$ ($5\ \mu\text{m}$ environ sur le multicouche N°1) qui est le fait vraisemblablement d'une élévation de la température de traitement thermique. De petites strates, aboutissant à la formation de cristaux hexagonaux, caractéristiques d'une phase apatite en cours d'orientation, sont également détectées.

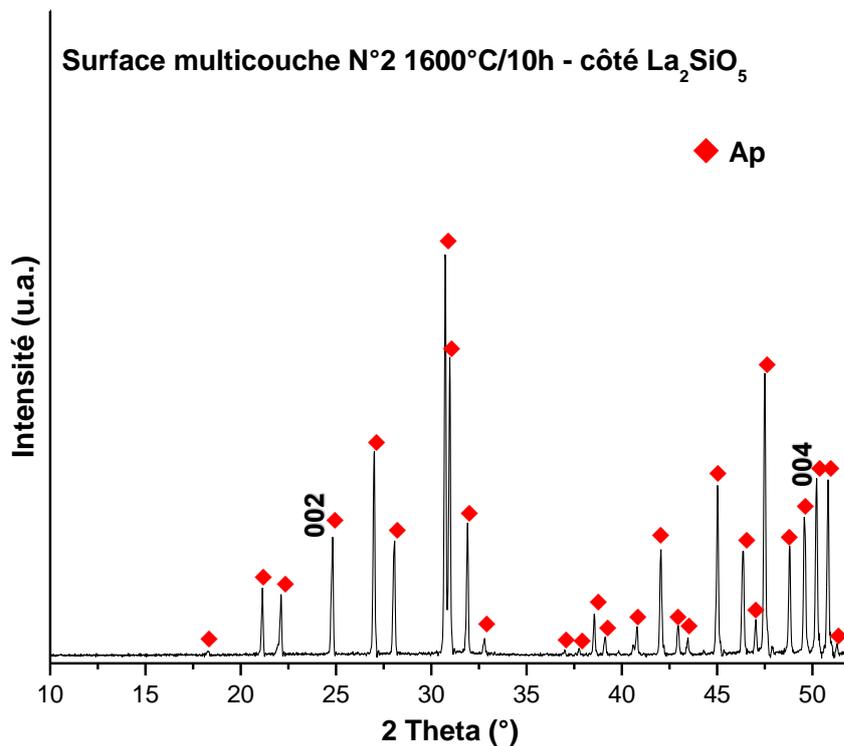


Figure IV-13. Diffractogramme DRX de la surface du multicouche N°2 après frittage réactif à $1600^\circ\text{C} / 10\text{h}$

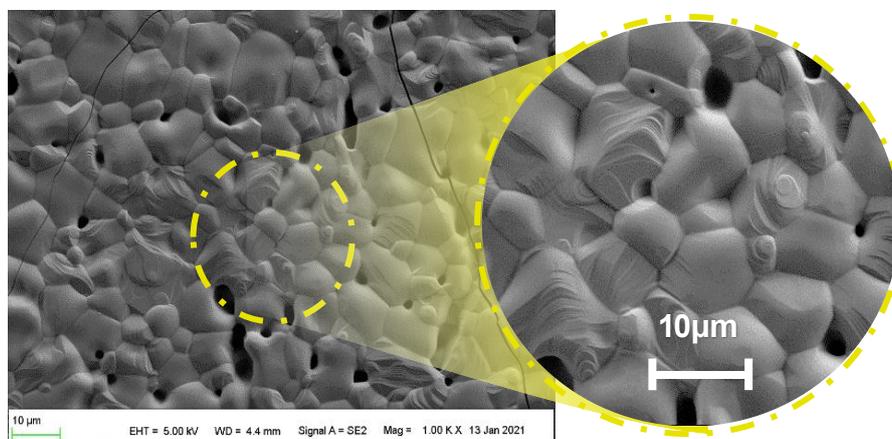


Figure IV-14. Observations MEB de la surface du multicouche N°2 après frittage réactif à $1600^\circ\text{C} / 10\text{h}$.

L'observation par microscopie optique en lumière polarisée de la section transversale du multicouche N°2 est présentée dans la **Figure IV-15 (a)**. Dans ce cas, l'analyse des phases a été réalisée à partir des données vibrationnelles obtenues par spectroscopie Raman, le long de la zone matérialisée par des pointillées sur la **Figure IV-15 (b)**, du bord de l'échantillon vers le cœur. Cette cartographie permet d'identifier plus précisément les phases présentes. L'analyse des réponses obtenues sur les spectres Raman indique la présence de trois phases à l'issue du frittage réactif : l'apatite, $La_2Si_2O_7$ et SiO_2 non réagi. L'alternance de ces phases est très similaire à celle observée sur le multicouche N°1 (**Figure IV-11 (a)**). Cependant, dans ce cas, les ex-couches de La_2SiO_5 sont totalement consommées et transformées en gros cristaux d'apatite non orientés (zones rouges sur la cartographie Raman). Les interfaces sont également caractérisées par une très fine couche colorée, confirmée comme étant une phase apatite vraisemblablement orientée. Une seconde fine couche de phase $La_2Si_2O_7$ (zones en vert sur les cartographies Raman) sépare les cristaux d'apatite de la couche de silice (zones en mauve).

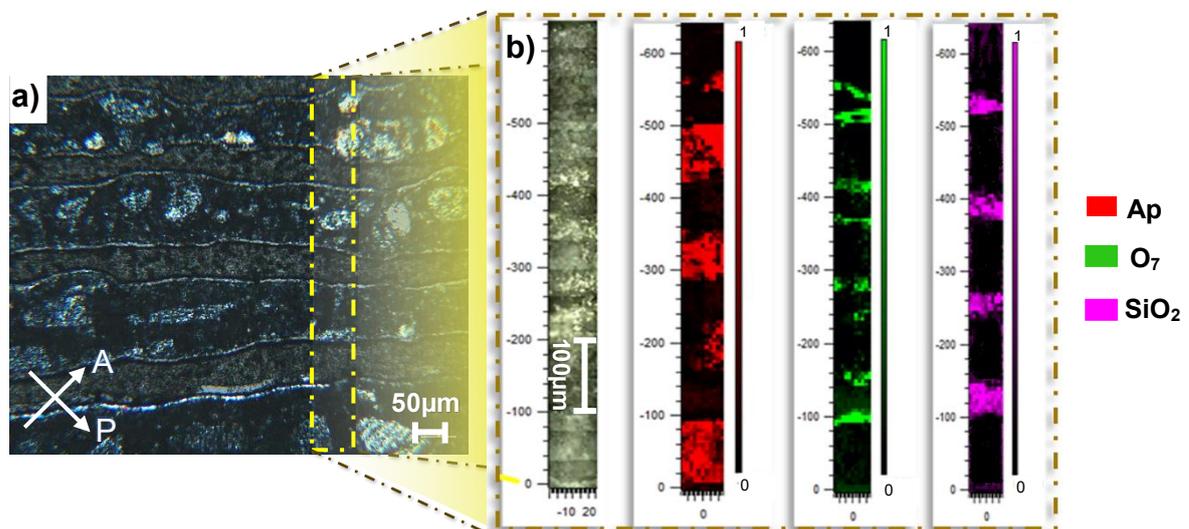


Figure IV-15. a) Schéma de l'architecture multicouche N°2. b) Micrographie optique en lumière polarisée du multicouche N°2 après frittage réactif à 1600°C / 10h. c) Analyses vibrationnelles par spectroscopie Raman de la zone en pointillé du multicouche N°2.

Le fait d'augmenter la température du frittage réactif permet d'aboutir à une transformation complète, bien que non maîtrisée, de la phase La_2SiO_5 en apatite. Cependant, il est difficile de déterminer si l'origine de cette transformation est due au frittage réactif, à l'instabilité des bandes coulées de La_2SiO_5 à haute température ou aux deux phénomènes. La formation de cristaux d'apatite orientés semble également être observée, bien que l'épaisseur de cette couche reste très limitée dans le massif et augmente peu, comme pour les essais réalisés à 1500°C/10h. À nouveau, il est possible de constater la faible réactivité de la silice dans ces systèmes multicouches, car une grande partie de ce réactif n'est pas consommée, et est séparée de la couche d'apatite orientée par une fine épaisseur de la phase intermédiaire $La_2Si_2O_7$, dont le rôle reste à déterminer.

Afin d'exacerber et de mieux étudier la formation et le rôle de la phase intermédiaire $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, un troisième multicouche (multicouche N°3, **Figure IV-8 (c)**), avec une couche de silice plus épaisse (180 μm) par rapport à la couche de La_2SiO_5 (110 μm), a également été fritté à 1600°C pendant 10 heures.

L'analyse par microscopie optique en lumière polarisée révèle que la couche colorée, caractéristique de l'apatite, n'est observée que sur la couche externe du multicouche (**Figure IV-16**). Les couches internes de silice et de La_2SiO_5 ont peu évolué lors du frittage réactif, et semblent relativement denses.

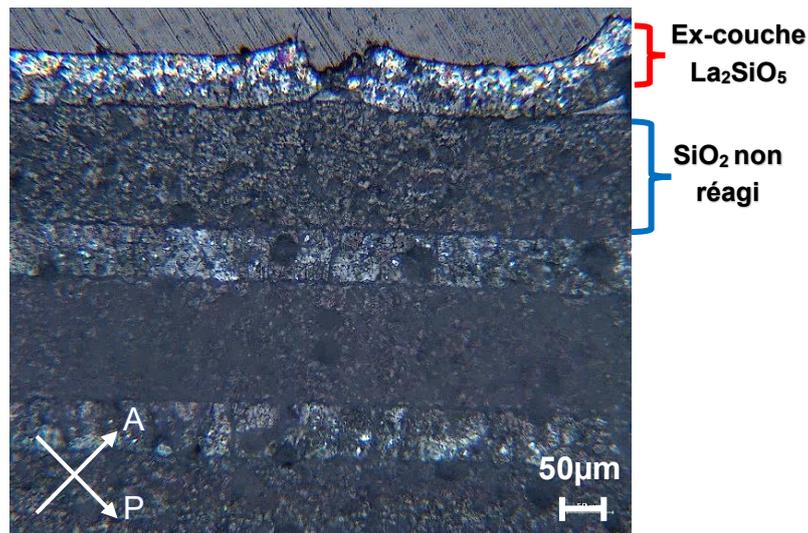


Figure IV-16. Micrographie optique en lumière polarisée du multicouche N°3 après frittage réactif à 1600°C/10h.

La couche d'apatite, fortement fissurée à la surface, s'est rapidement détachée au niveau de la première interface de l'échantillon, mais a néanmoins pu être analysée par DRX et MEB. L'interface $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7 / \text{La}_2\text{SiO}_5$ a ensuite pu être dévoilée et également caractérisée. Les diffractogrammes de rayons X réalisés à la surface, puis à cette interface, sont présentés à la **Figure IV-17**. Dans les deux cas, ils montrent une disparition complète de la phase initiale de surface La_2SiO_5 , au profit d'une phase apatite, et de traces de la phase intermédiaire $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. La formation de ces deux phases à l'interface laisse présager de futures difficultés pour dissocier la formation de ces deux composés lors du frittage réactif. Les diffractogrammes révèlent également qu'en surface du multicouche N°3, les cristaux d'apatite formés présentent une orientation aléatoire. A l'interface $\text{La}_2\text{SiO}_5 / \text{SiO}_2$, le rapport des intensités des raies de diffraction correspondante aux plans (0 0 2) ($2\theta \approx 24,7^\circ$) et (0 0 4) ($2\theta \approx 50,9^\circ$), est quant à lui totalement modifié. La valeur du facteur de Lotgering ainsi calculé est de $f_{00l} = 0,27$, indiquant un léger degré d'orientation de ces cristaux dans cette zone.

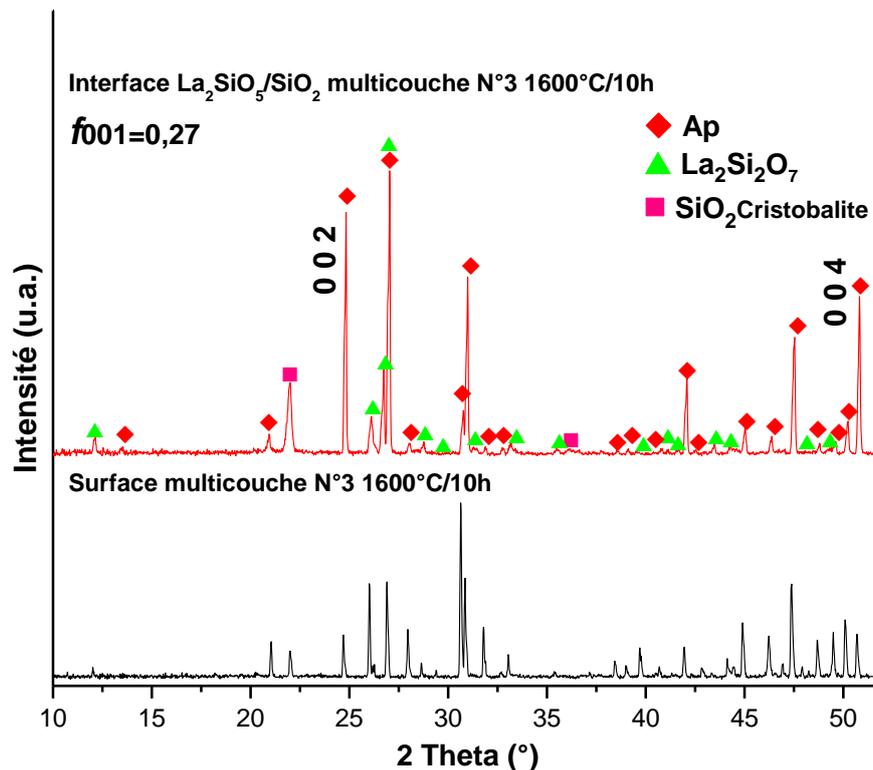


Figure IV-17. Diffractogrammes DRX de la surface et de l'interface $\text{La}_2\text{SiO}_5 / \text{SiO}_2$ du multicouche N°3 après frittage réactif à 1600°C / 10h

Les micrographies MEB des deux zones de l'échantillon sont présentées à la Figure IV-18. La surface du multicouche N°3 (Figure IV-18 (a)) présente une microstructure très similaire à celle obtenue sur le multicouche N°2 dans la Figure IV-14, également fritté à 1600°C. Des cristaux d'oxyapatite orientés de façon aléatoire sont observés et confirment les observations précédentes. En ce qui concerne l'analyse de la zone située à l'interface (Figure IV-18 (b)), l'observation de nombreuses strates et germes de cristaux d'apatite avec une forme hexagonale corrobore le facteur de Lotgering déterminé précédemment.

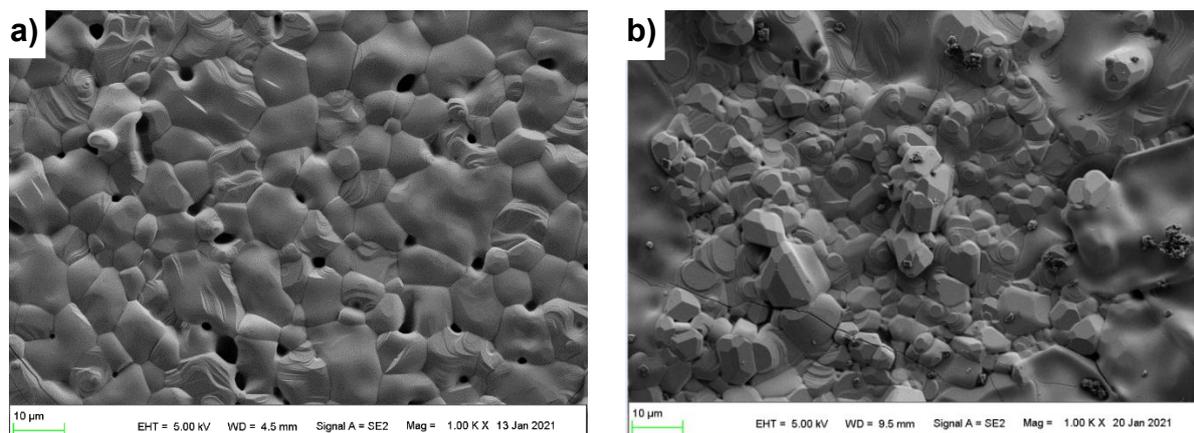


Figure IV-18. Observations MEB du multicouche N°3 a) à la surface ; b) au niveau de l'interface $\text{La}_2\text{SiO}_5 / \text{SiO}_2$ après frittage réactif à 1600°C / 10h.

Ces cristaux semblent croître sur une couche très dense et lisse qui pourrait provenir du refroidissement d'une phase visqueuse à la surface de la couche initiale de silice.

Des clichés MEB (**Figure IV–19**) couplés à des analyses EDS ont été réalisés à l'interface en complément. La micrographie à la **Figure IV–19 (a)** montre la présence de petits cristaux de silice placés au cœur d'une zone « vitreuse » de couleur foncée. Cela semble indiquer qu'une phase liquide s'est formée en température, et qu'elle ait progressé préférentiellement dans les joints de grains des composés en présence. Dans la zone étudiée à la **Figure IV–19 (b)**, les grains de silice ont totalement disparu et sont recouverts de cette même nappe dense et homogène. Les analyses EDS, réalisées dans cette zone, ont permis de déterminer que cette nappe est constituée d'une phase silicatée contenant du lanthane, avec un rapport molaire La : Si proche de 1. Il s'agirait alors de la fine couche de disilicate de lanthane $La_2Si_2O_7$, détectée sur les différentes architectures multicouches. La surface de ce composé semble être le siège de la germination-croissance de cristaux hexagonaux d'oxyapatite. Dans un même temps, sa présence ne permet pas d'exacerber et favoriser la formation d'une couche épaisse orientée d'apatite dans le multicouche n°3.

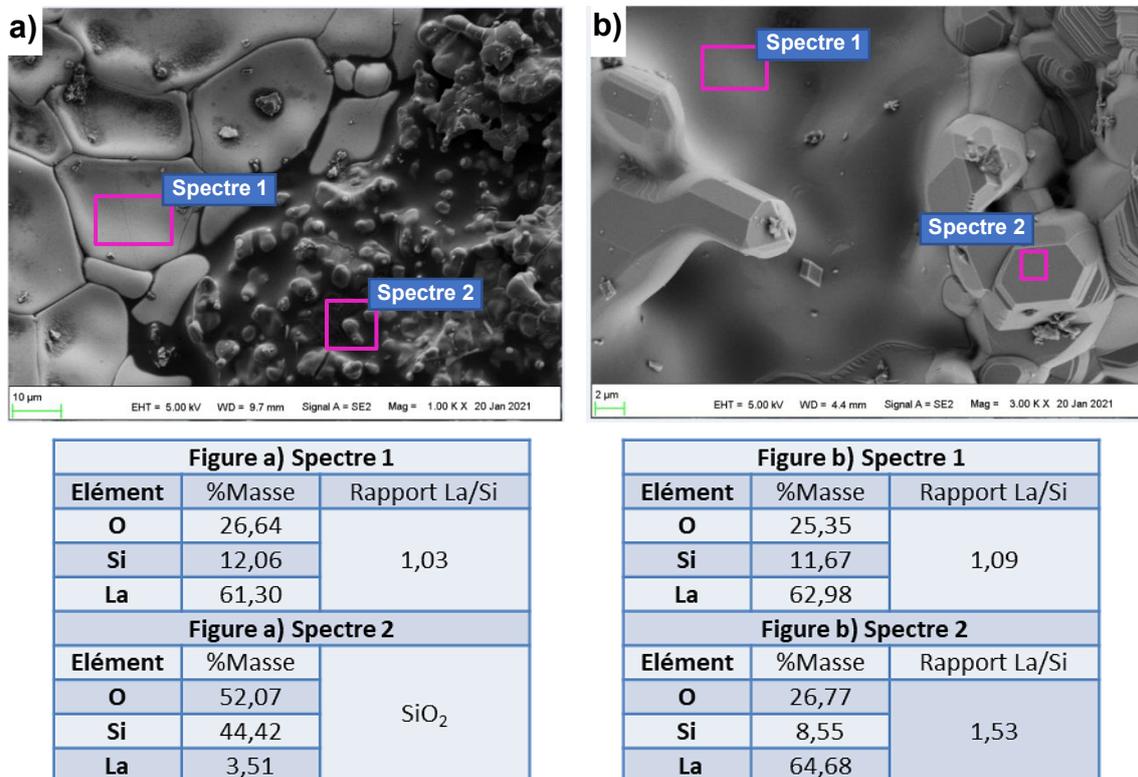


Figure IV–19. Observations MEB couplées à des analyses EDS des différentes zones à l'interface La_2SiO_5/SiO_2 du multicouche N°3 a) transformation de la silice (spectre 2) en disilicate de lanthane (spectre 1), b) Croissance de cristaux d'oxyapatite (spectre 2) sur une couche de $La_2Si_2O_7$ (spectre 1)

L'apparition d'une phase vitreuse en température est possible du fait de la présence de quelques traces d'impuretés et/ou fondants ($CaO=0,03\%$; $K_2O=0,49\%$; $Fe_2O_3=0,09\%$ et $Al_2O_3=0,66\%$) dans la poudre de silice d'origine, mais pourrait également provenir de la transformation du quartz en cristobalite, caractérisée au **chapitre III** dans la **section III.1.4**. Selon divers auteurs [195], [200], [201],

[205] et selon nos observations sur les bandes de silice avant assemblage, cette transformation provoque la formation d'une phase vitreuse à la surface des grains de silice, dès 1450°C.

IV.3.3 Bilan sur la réactivité dans les multicouches $\text{La}_2\text{SiO}_5 / \text{SiO}_2$

Malgré les nombreux essais réalisés, aucun n'a abouti à l'obtention d'une phase d'oxyapatite pure, dense et orientée dans l'ensemble du multicouche $\text{La}_2\text{SiO}_5\text{-SiO}_2$ par coulage en bande. La couche constituée de la phase La_2SiO_5 est vite transformée en apatite, mais avec une croissance non maîtrisée des cristaux. Il est probable que la déstabilisation des bandes de La_2SiO_5 , conduisant à une présence accrue de la phase apatite aux interfaces, interfère dans le processus de croissance et d'orientation des cristaux d'apatite. Il semble également que la formation et l'orientation de cristaux d'apatite soient conditionnées par l'apparition d'une phase liquide, non considérée jusqu'alors, du côté de la couche de silice, et qui pourrait favoriser la diffusion des espèces à l'interface. La phase intermédiaire $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, également formée dans cette zone du multicouche, voit sa progression intimement liée à la germination-croissance des cristaux d'apatite. Au bilan, la réalisation de multicouches par coulage en bande semble être une voie difficile à envisager pour la réalisation d'une couche d'électrolyte homogène et orientée en apatite.

À partir de ces observations et de ces premières analyses, nous avons cherché à mieux cerner les mécanismes réactionnels mis en jeu. Cette étude s'est portée, cette fois-ci, sur des architectures bicouches plus simples, constituées d'une pièce massive d'un des réactifs (obtenue par pressage uniaxial ou électrophorèse, de porosité variable), recouverte par une fine couche d'une suspension du second réactif, afin d'accéder plus facilement à la caractérisation des phases formées à l'interface.

IV.4 Caractérisation des bicouches La_2SiO_5 et SiO_2

Dans cette partie, nous avons mené une étude de réactivité sur des bicouches $\text{La}_2\text{SiO}_5\text{-SiO}_2$. Les objectifs sont de déterminer le rôle des phases intermédiaires, susceptibles de se former à l'interface, et d'identifier et de clarifier les mécanismes de germination-croissance de la phase apatite, lors du frittage réactif. Ces bicouches sont réalisées à partir d'un massif d'un des réactifs, recouvert ensuite par une suspension du second réactif, pour faciliter la caractérisation de la tranche et de la surface/interface du sandwich.

Les procédés et architectures retenus sont les suivantes, tels qu'ils ont été décrits dans le **chapitre III** :

- Réalisation par pressage uniaxial d'un substrat de La_2SiO_5 pré-fritté à différentes températures, puis recouvert d'une suspension de silice commerciale (C400),
- Réalisation par électrophorèse d'un substrat de silice, également pré-fritté à différentes températures, puis recouvert d'une suspension de La_2SiO_5 .

L'objectif est ainsi de déterminer l'influence de certains paramètres, difficilement ajustables par coulage en bande, comme le taux de densification et le pré-frittage des couches, sur la germination-croissance des cristaux d'apatite de réactifs.

IV.4.1 Réactivité d'un substrat de La_2SiO_5 avec une suspension de SiO_2

Cette partie a pour objectif l'étude de la diffusion de la silice (et notamment de l'élément silicium) dans des supports de la phase La_2SiO_5 , préalablement caractérisés au **chapitre III**. Les couches ou substrats de La_2SiO_5 ont été préparés à partir d'une poudre pré-calcinée à 1000°C et suivant le protocole de synthèse décrit au **chapitre II**. Les effets des trois paramètres suivants sont étudiés par la suite :

- l'influence du temps de palier du frittage réactif à 1500°C ,
- l'influence de la porosité du support de La_2SiO_5 sur des essais de frittage réactif à $1600^\circ\text{C} / 10\text{h}$,
- l'influence de la température de frittage réactif.

IV.4.1.1 Essais de frittage réactif à 1500°C avec différents temps de paliers

Pour les premiers essais, nous avons cherché à obtenir un massif aux caractéristiques similaires à celles des bandes coulées, notamment en termes de porosité (ou taux de densification) et de pureté du substrat. La pastille de La_2SiO_5 a ainsi été pré-frittée à 1200°C pendant 10 heures et le taux de densification obtenue (60%) et de pureté est similaire à celui des bandes coulées. Cette pastille est ensuite recouverte d'une suspension de silice, avant de subir un frittage réactif à différents temps et température.

La **Figure IV-20** montre la section transversale du bicouche $\text{La}_2\text{SiO}_5\text{-SiO}_2$ après un frittage réactif à 1500°C pendant 10, 20 et 40 heures. Comme dans le cas des architectures multicouches, une cartographie est réalisée par spectroscopie Raman (**Figure IV-21**), de la surface vers l'intérieur de la tranche des bicouches calcinés pendant 10 et 40h, pour identifier les phases dans les différentes couches observées. Des analyses MEB et EDS (non présentées) ont également été réalisées pour compléter et valider les analyses de phases faites par spectroscopie Raman.

À l'issue de ces trois durées de traitements thermiques, trois couches distinctes sont observées de la surface (SiO_2) vers l'intérieur (La_2SiO_5) sur les micrographies optiques en lumière polarisée.

Il s'agit de :

- une couche sombre, qui correspond à de la silice résiduelle avec une très fine couche de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ qui la sépare de la couche suivante,
- une couche colorée d'apatite, qui est constituée de cristaux allongés verticalement par rapport à la surface de la couche de La_2SiO_5 ,
- et une dernière couche correspondant au résidu de substrat La_2SiO_5 , qui s'est partiellement transformé en cristaux d'apatite sans orientation définie.

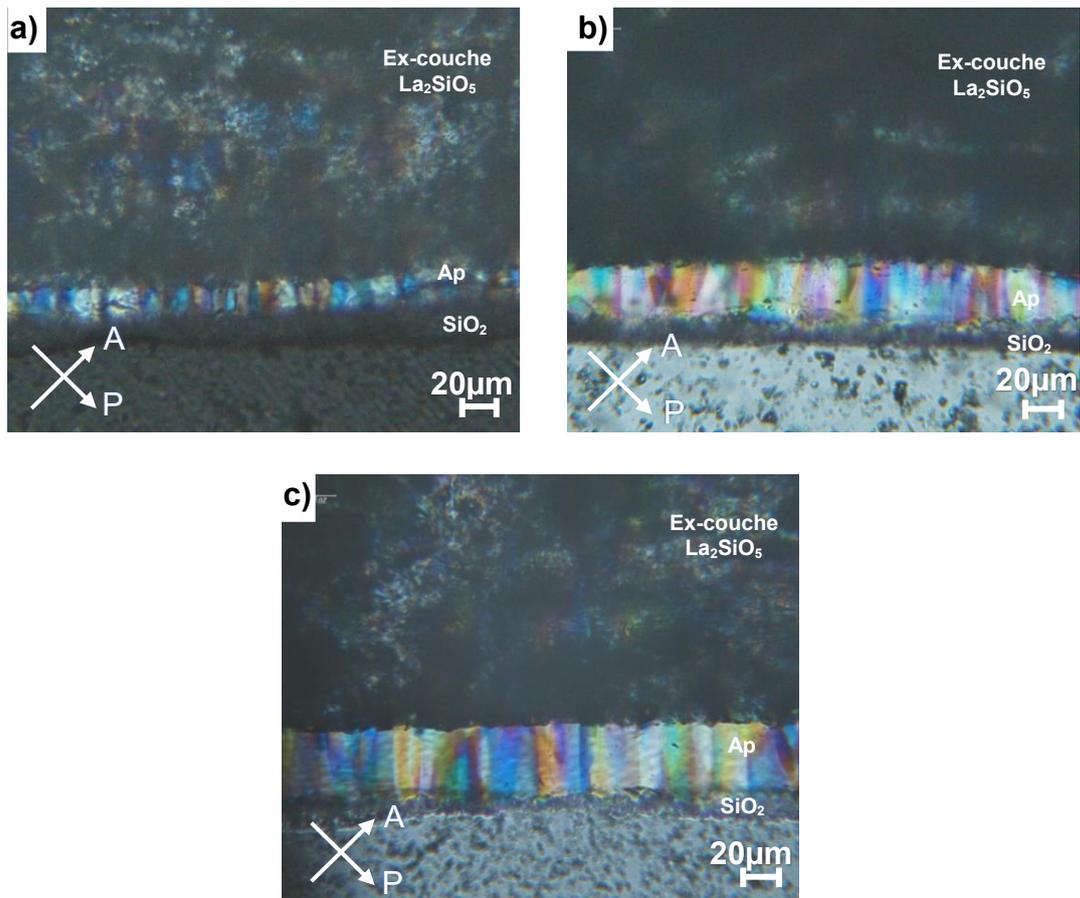


Figure IV-20. Micrographies optiques en lumière polarisée du bicouche $\text{La}_2\text{SiO}_5 / \text{SiO}_2$ après frittage réactif à 1500°C a) 10h, b) 20h et c) 40h.

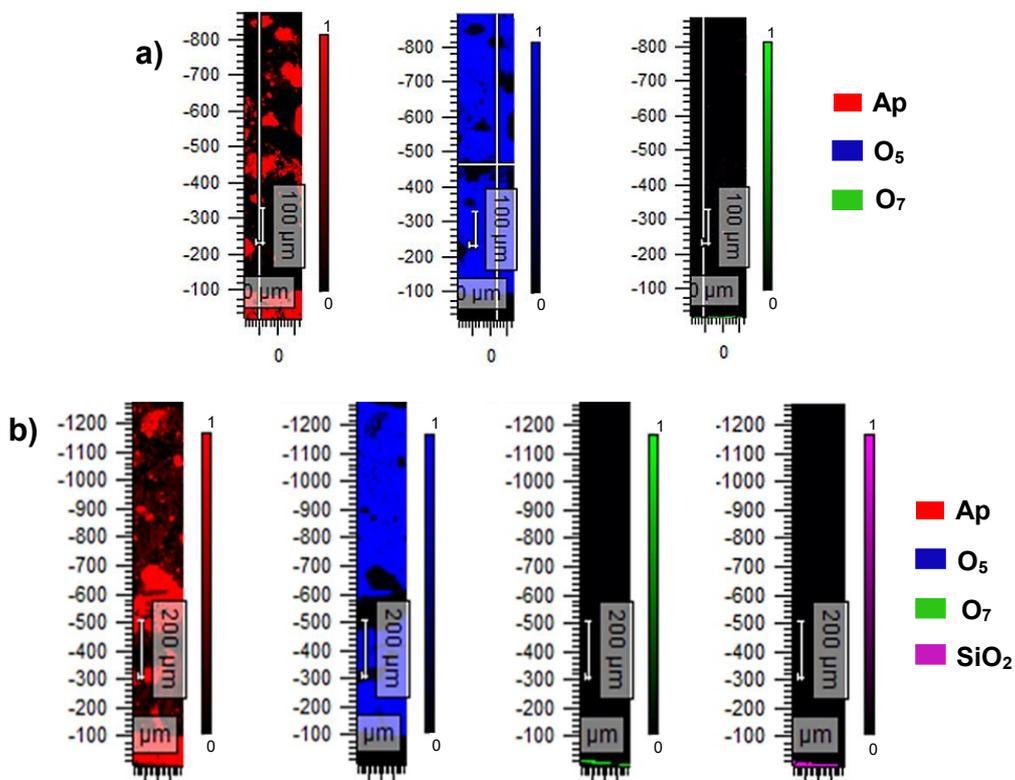


Figure IV-21. Cartographies Raman réalisées sur la tranche du bicouche $\text{La}_2\text{SiO}_5 / \text{SiO}_2$ après frittage réactif à 1500°C a) 10h et b) 40h

Les couches adhèrent très bien entre elles, même si une très fine couche de silice résiduelle se décolle de la surface après frittage réactif. Cette alternance de couches et phases est similaire à celle observée sur les architectures multicouches obtenues par coulage en bande. Les essais à différents temps de palier montrent que l'épaisseur de la couche d'apatite orientée formée varie de 18 μm (pour 10h de palier), 34 μm (pour 20h de palier) à 40 μm (pour 40h de palier), avec une faible évolution entre 20 et 40 heures. Cela montre que la cinétique de croissance des cristaux diminue considérablement avec le temps. Ces épaisseurs de couches d'apatite restent faibles, mais sont plus importantes, et mieux définies, que dans le cas des études sur multicouches. Une autre observation importante est que la couche de la phase $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ formée ne semble pas croître avec le temps de frittage réactif. Dans aucun des cas, l'épaisseur de cette couche n'excède la valeur de 10 μm .

Afin de caractériser la couche d'apatite orientée formée à l'interface, des analyses DRX (**Figure IV-22**) et observations au MEB (**Figure IV-23**) sont réalisées sur la surface des trois échantillons après frittage réactif à 1500°C (aux différents temps de palier 10h, 20h et 40h), et après élimination de la majeure partie de la couche de silice résiduelle retenue sur le substrat. Des traces de la phase $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et de silice résiduelle restent cependant détectées dans tous les cas.

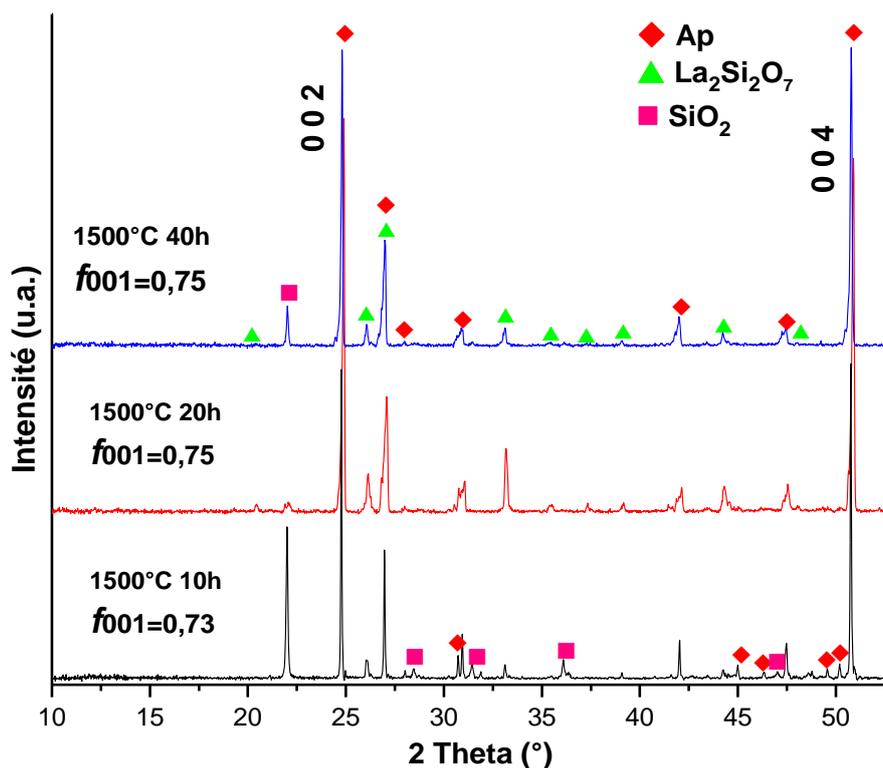


Figure IV-22. Diffractogrammes DRX de la surface du bicouches $\text{La}_2\text{SiO}_5 / \text{SiO}_2$ après frittage réactif à 1500°C pendant 10h, 20h et 40h

Les analyses DRX sur les bicouches (**Figure IV-22**) confirment la présence de cristaux d'apatite orientés dans la direction de l'axe c de la structure. Les valeurs du facteur d'orientation f_{001} obtenues pour les trois bicouches sont relativement proches et comprises entre 0,73 (palier de 10h) et 0,75 (palier de 20 et 40h). Ces valeurs sont supérieures à celles obtenues par l'équipe de Fukuda (0,59), pour le

couple de diffusion $\text{La}_2\text{SiO}_5 / \text{SiO}_2$ [110], où la source de silice utilisée se trouve sous forme gazeuse. Bien que ces valeurs soient inférieures à celles obtenues pour le couple de diffusion $\text{La}_2\text{SiO}_5 / \text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (0,81) étudié par la même équipe [90], elles se situent toujours dans une gamme favorable.

Les observations MEB **Figure IV–23** confirment la présence de cristaux hexagonaux liés à la texturation de la couche d'apatite formée, quel que soit le temps de palier. La taille moyenne des cristaux est comprise entre 5 et 10 μm . En outre, l'augmentation du temps de palier du frittage réactif modifie nettement la microstructure. La surface est très poreuse pour l'échantillon fritté pendant 10h (à 1500°C). L'allongement de la durée du palier à 1500°C favorise la densification du matériau, avec l'apparition d'un flux visqueux recouvrant la surface, pour une durée de palier de 40h. La morphologie observée sur la dernière micrographie (**Figure IV–23 (c)**) ressemble à celle obtenue à l'interface du multicouche N°3 (**Figure IV–18 (b)**), et confirme l'hypothèse d'une croissance des cristaux d'apatite sur une couche riche en silice, dense et étendue, qui aurait pour composition $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

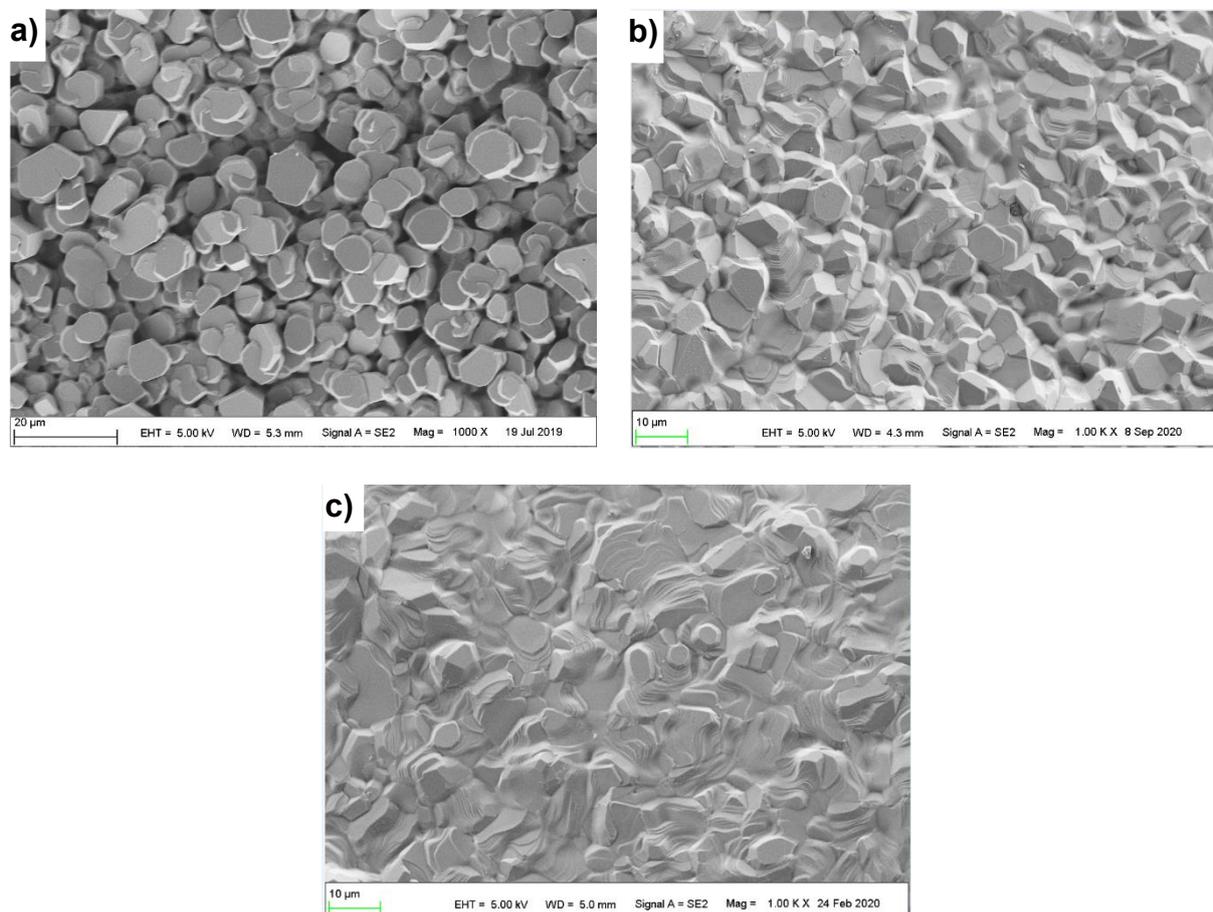


Figure IV–23. Micrographies MEB de la surface du bicouches $\text{La}_2\text{SiO}_5 / \text{SiO}_2$ après frittage réactif à 1500°C a) 10h, b) 20h et c) 40h

D'autres zones ont été observées dans le bicouche fritté pendant 10h à 1500°C (**Figure IV–24**), et confirment la présence d'une couche dense de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ du côté de l'interface riche en silice **Figure IV–24 (a)**. Cette phase intermédiaire a également été détectée dans les bicouches traités thermiquement pendant 20h et 40h. Elle forme une couche couvrante sur des cristaux d'oxyapatite texturée, comme observée à la **Figure IV–24 (b) et (c)**.

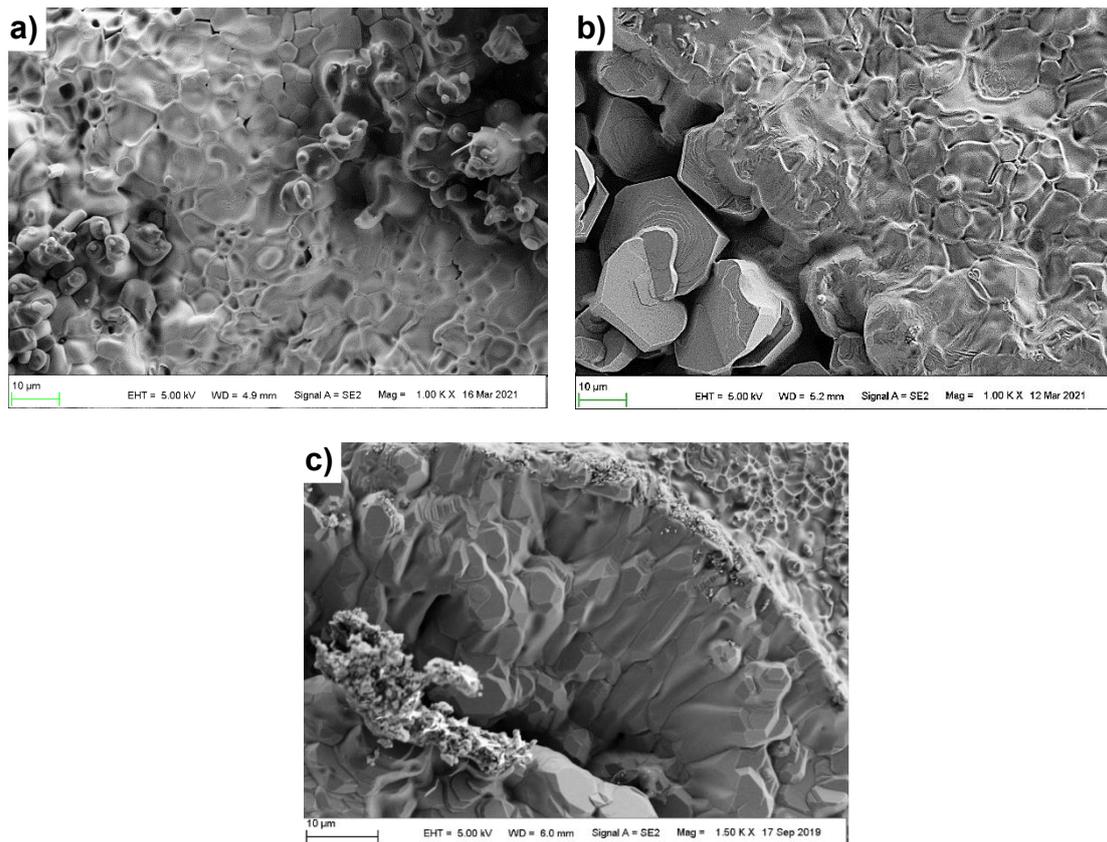


Figure IV-24. Observations MEB des différentes zones dans la surface de la bicouche $\text{La}_2\text{SiO}_5 / \text{SiO}_2$ après frittage réactif à $1500^\circ\text{C}/10\text{h}$. a) Formation d'une zone visqueuse autour des particules de silice qui s'enrichit en lanthane (formation de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$). b) Couche dense de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ recouvrant les cristaux d'oxyapatite. c) Croissance colonnaire des cristaux d'oxyapatite à l'interface

VI.4.1.2 Essais de frittage réactif à 1600°C avec différents taux de porosité du support

Pour ces essais, les supports de La_2SiO_5 ont été préalablement frittés :

- à $1200^\circ\text{C} / 10\text{h}$ pour conserver un taux de densification du support (60%) similaire aux essais précédents, et voir l'effet de l'augmentation de la température du frittage réactif de 1500°C à $1600^\circ\text{C} / 10\text{h}$,
- à $1500^\circ\text{C} / 10\text{h}$ pour augmenter le taux de densification du support (78%) et voir l'influence de ce paramètre sur la réactivité.

On parlera de température de pré-frittage pour préciser la température de frittage du support seul, et identifier les différents bicouches.

L'image de la lame mince de la section transversale du bicouche « pré-fritté à 1200°C » puis fritté à 1600°C pendant 10 heures (**Figure IV-25 (a)**) montre qu'il est plus efficace d'augmenter le traitement thermique de 100°C que de prolonger la durée de palier à 1500°C . L'épaisseur de la couche d'apatite orientée est plus importante ($42\ \mu\text{m}$) que celle observée après frittage réactif à 1500°C (**Figure IV-20 (a)**) pendant le même temps ($18\ \mu\text{m}$), très proche de celle obtenue pour un traitement de 40h à 1500°C ($40\ \mu\text{m}$) (**Figure IV-20 (c)**). La couche initiale de La_2SiO_5 est très majoritairement

transformée en apatite sur une épaisseur de près de 200 μm (**Figure IV–25 (a)**). Comme dans le cas des bicouches frittées à 1500°C, une fine couche de la phase $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ se forme entre la couche de silice résiduelle et la couche d'apatite orientée. À noter que malgré l'augmentation de la température de frittage réactif de 100°C, l'épaisseur de la couche de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ reste relativement constante, et ne dépasse pas 10 μm .

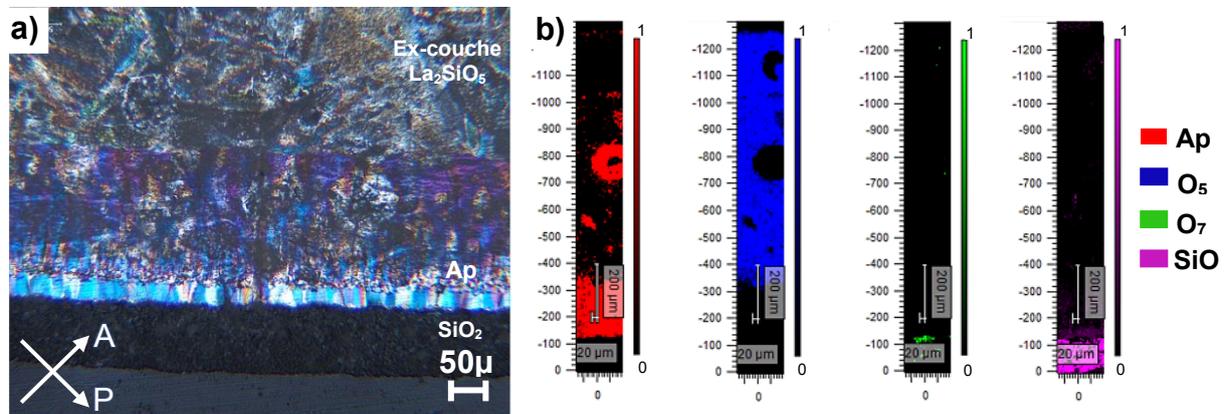


Figure IV–25. Analyses du bicouche $\text{La}_2\text{SiO}_5 / \text{SiO}_2$ (support La_2SiO_5 pré-fritté à 1200°C) après frittage réactif à 1600°C / 10h. a) Micrographie optique en lumière polarisée b) Cartographie Raman réalisée sur la tranche

La lame mince de la section transversale du bicouche « pré-fritté à 1500°C » et sa caractérisation par spectroscopie Raman sont respectivement présentées dans la **Figure IV–26 (a)** et **Figure IV–26 (b)**.

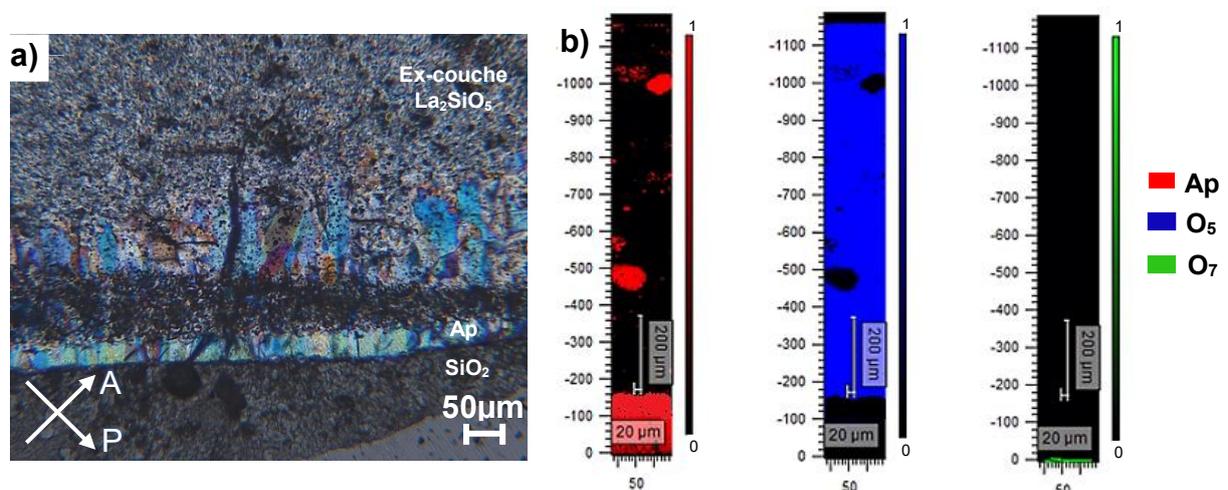


Figure IV–26. Analyses du bicouche $\text{La}_2\text{SiO}_5 / \text{SiO}_2$ (support La_2SiO_5 pré-fritté à 1500°C) après frittage réactif à 1600°C / 10h. a) Micrographie optique en lumière polarisée b) Cartographie Raman réalisée sur la tranche

L'image montre que l'augmentation du taux de densification du substrat n'a pas d'influence significative sur l'épaisseur de la couche d'apatite orientée obtenue (43 μm) en comparaison du substrat pré-fritté à 1200°C (42 μm). Il en est de même pour la fine couche de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ toujours détectée à l'interface SiO_2 / Ap orientée.

En complément, des analyses DRX (**Figure IV–27**) sont réalisées sur la surface des deux bicouches (substrat de La_2SiO_5 pré-fritté à 1200°C ou 1500°C) frittés à 1600°C / 10h. Des traces de la

phase $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et de silice résiduelle sont détectées. Ces analyses confirment la croissance des cristaux d'oxyapatite, dans la direction de l'axe c de la structure et perpendiculairement à l'interface. Le facteur d'orientation calculé à partir de ces diffractogrammes est très similaire ($f_{001} = 0,77-0,78$) quelle que soit la température de pré-frittage du substrat. Cette valeur est légèrement supérieure à celles mesurées sur les bicouches dont le frittage réactif est de 1500°C ($f_{001} = 0,73-0,75$ **Figure IV–22**).

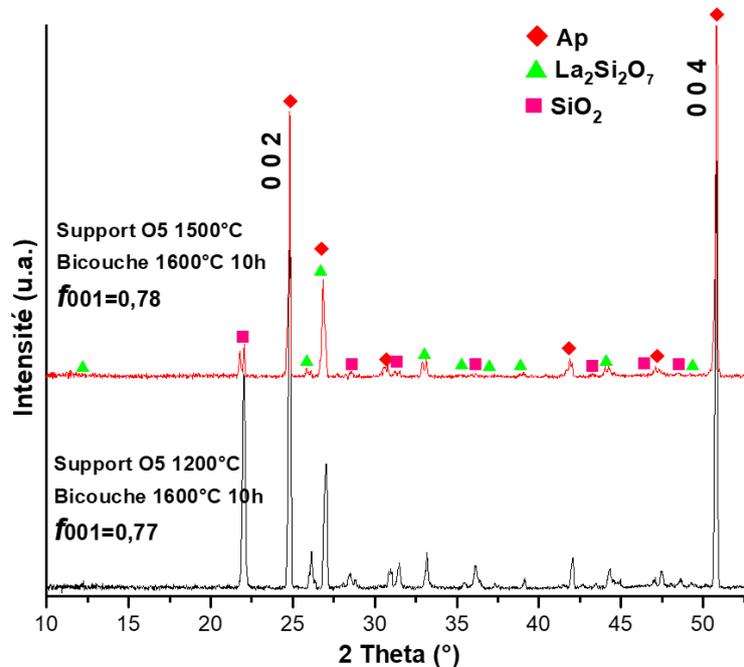


Figure IV–27. Diffractogrammes DRX de la surface des bicouches $\text{La}_2\text{SiO}_5 / \text{SiO}_2$ après frittage réactif à $1600^\circ\text{C} / 10\text{h}$ en utilisant un support La_2SiO_5 fritté à 1200°C et 1500°C

Les observations MEB de la

Figure IV–28 confirment la croissance/formation de cristaux hexagonaux d'apatite. La morphologie et taille de ces cristaux à la surface du bicouche (côté silice) sont les seuls paramètres qui semblent évoluer selon la densité du substrat.

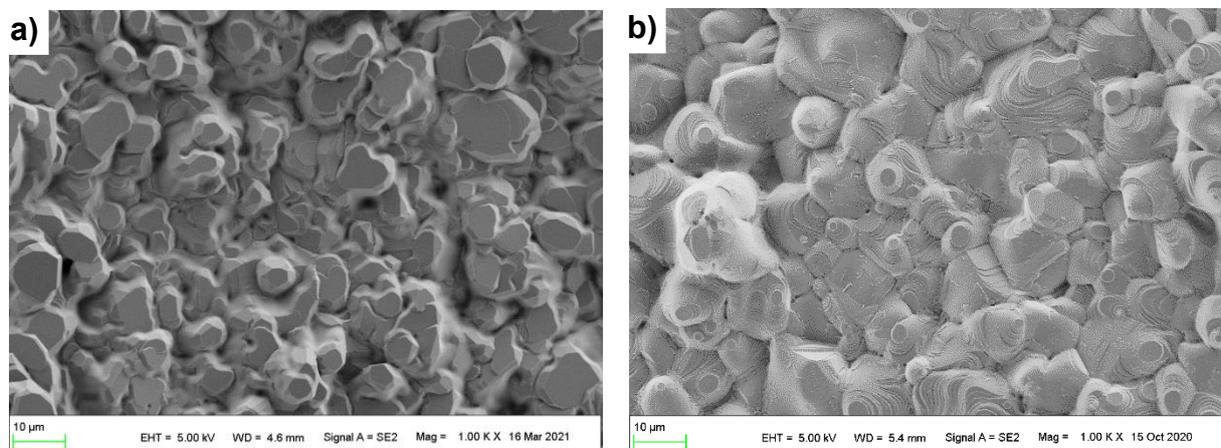


Figure IV–28. Micrographies MEB de la surface du bicouche $\text{La}_2\text{SiO}_5 / \text{SiO}_2$ après frittage réactif à $1600^\circ\text{C} / 10\text{h}$ a) support La_2SiO_5 pré-fritté à 1200°C et b) support La_2SiO_5 pré-fritté à 1500°C

VI.4.1.3 Bilan sur la réactivité d'un substrat de La_2SiO_5 avec une suspension de SiO_2

Les différentes caractérisations effectuées sur les bicouches composés d'un support densifié de La_2SiO_5 recouvert d'une suspension de SiO_2 , ont montré que la température du palier lors du traitement thermique a une influence très significative sur l'épaisseur de la couche d'oxyapatite orientée. Après frittage réactif du bicouche à 1600°C pendant 10h, l'épaisseur obtenue ($42\ \mu\text{m}$) est très similaire à celle obtenue sur les bicouches frittés à 1500°C mais pendant 40h ($40\ \mu\text{m}$). En outre, l'étude menée sur l'influence du temps de palier du frittage réactif a révélé que la cinétique de croissance de la couche d'oxyapatite ralentit au-delà de 10h heures de traitement à 1500°C . Le degré d'orientation de la couche d'apatite formée, déterminé *via* le calcul du facteur de Lotgerin, montre une augmentation très légère de cette valeur (atteignant la valeur maximale de 0,78) avec l'augmentation de la température du frittage réactif. L'analyse des bicouches frittés à $1600^\circ\text{C}/10\text{h}$ révèle également qu'une plus grande quantité de réactif La_2SiO_5 est transformée en gros cristaux d'apatite, par rapport aux tests réalisés à 1500°C , formant une seconde couche compacte (d'environ $200\ \mu\text{m}$) dont le degré d'orientation f_{001} reste à déterminer.

Concernant l'influence de la porosité initiale du substrat La_2SiO_5 sur sa réactivité, les tests réalisés avec deux températures de pré-frittage du support (1200 et $1500^\circ\text{C}/10\text{h}$, avec des taux de densification du support variant de 60% à 78% respectivement) n'ont pas montré d'influence significative sur l'épaisseur de la couche d'apatite obtenue, dans cette gamme de porosité. Les micrographies obtenues au MEB ont cependant montré que l'augmentation de la densité relative de la couche de La_2SiO_5 modifie la morphologie des grains d'oxyapatite observés à la surface, ce qui peut avoir une influence sur les propriétés finales du matériau.

Enfin, l'ensemble des analyses confirment la présence d'une très fine couche de la phase $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, séparant la couche de silice de la couche d'apatite orientée, et la coexistence de la phase La_2SiO_5 et de l'apatite au sein du précurseur de La_2SiO_5 . La formation de la couche de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ semble jouer un rôle dans les phénomènes de germination-croissance des cristaux d'apatite orientée. À ce stade de l'étude, il est difficile de statuer sur la nature des espèces diffusantes entre ces deux couches, à savoir s'il y a ou non une diffusion préférentielle de la silice vers la couche de La_2SiO_5 , comme proposé dans la littérature [90], [107], [150]–[152], [161]. Afin de compléter ces résultats, d'autres études ont été menées sur des bicouches, constitués d'un support en silice (fabriquée par électrophorèse) recouvert d'une suspension du composé La_2SiO_5 . Le frittage de ces bicouches sera effectué à $1600^\circ\text{C}/10\text{h}$, température qui semble favoriser le phénomène de germination/croissance de l'apatite.

IV.4.2 Réactivité d'un substrat de SiO_2 avec une suspension de La_2SiO_5

IV.4.2.1 Essais de frittage réactif à 1600°C avec différents taux de porosité

Cette partie a pour objectif l'étude de la diffusion de la phase La_2SiO_5 (et notamment de l'élément lanthane) dans des supports de silice (exempte de lanthane). Ces supports sont mis en œuvre par électrophorèse et préalablement caractérisés au [chapitre III](#). Comme pour les supports de La_2SiO_5 , l'influence de la porosité du support de silice a été étudiée et deux températures de pré-frittage préalable ont été sélectionnées : 1200°C / 4h et 1500°C / 4h. Ce changement de température de pré-frittage préalable conditionne à la fois la nature cristalline de la silice présente (quartz ou cristobalite), et le taux de densification de ces deux supports qui varie de 66% à 85%.

Ces supports sont ensuite recouverts d'une suspension contenant la poudre de La_2SiO_5 , synthétisée à 1500°C / 10h suivant le protocole optimisé au [chapitre II](#), et mise en suspension selon les paramètres indiqués au [chapitre III](#). Après séchage de cette suspension, les bicouches SiO_2 (support) / La_2SiO_5 (suspension) subissent un frittage-réactif à 1600°C / 10h, température qui a donné les résultats les plus probants dans les sections précédentes. La [Figure IV-29](#) montrent les micrographies optiques en lumière polarisée, et les observations MEB de la section transversale des deux supports testés après frittage-réactif à 1600°C / 10h.

Les différents tests montrent qu'à l'issue du frittage-réactif à 1600°C, la suspension de La_2SiO_5 forme une couche qui adhère mieux au support de silice que dans le cas de la configuration inverse (supports de La_2SiO_5). Cependant, malgré les précautions prises pour déposer de façon uniforme des gouttes de suspension sur les supports, il subsiste des hétérogénéités quant à la répartition de la poudre.

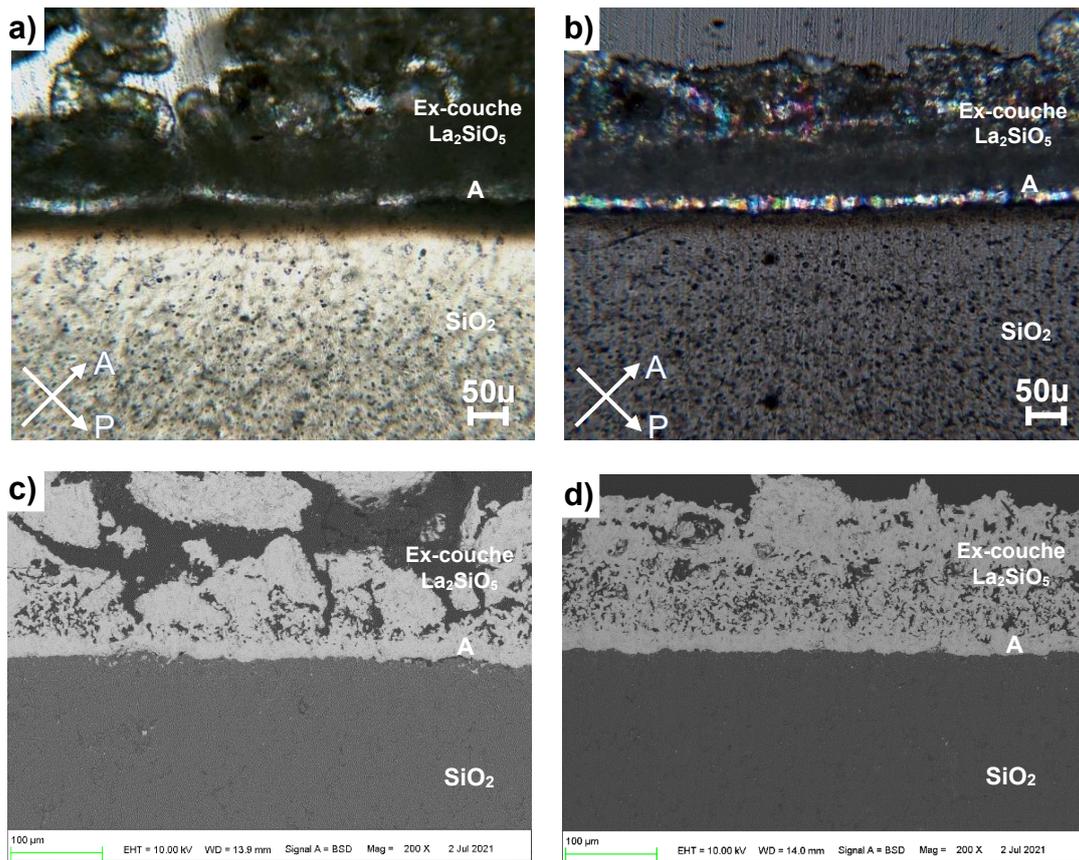


Figure IV–29. Micrographies optiques en lumière polarisée et observations MEB des lames minces des bicouches $\text{SiO}_2 / \text{La}_2\text{SiO}_5$ après frittage réactif à $1600^\circ\text{C} / 10\text{h}$. a) et c) support de silice pré-fritté à 1200°C , b) et d) support de silice pré-fritté à 1500°C

L'épaisseur de la couche d'apatite orientée obtenue varie peu (environ $18\ \mu\text{m}$) en fonction de la porosité du support de silice, et reste faible en comparaison des observations faites sur les bicouches précédentes, dont le frittage réactif a été effectué à la même température (**Figure IV–25 (a)** et **Figure IV–26 (a)**). Il est probable que la faible épaisseur de la couche de monosilicate de lanthane La_2SiO_5 déposée entraîne, dans ce cas, un épuisement rapide de la source de lanthane, de sorte que la croissance des cristaux d'apatite reste limitée. En outre, dans le cas du substrat de silice fritté à 1200°C (**Figure IV–29 (a)** et **(c)**), la couche d'apatite à l'interface est très difficile à caractériser par microscopie optique en lumière polarisée, ce qui peut s'expliquer par un faible degré d'orientation des cristaux d'apatite formés. En revanche, lorsque le substrat de silice a été préalablement fritté à 1500°C (**Figure IV–29 (b)** et **(d)**), la coloration et vraisemblablement l'orientation de la couche d'apatite formée sont plus prononcées.

À nouveau, les analyses EDS et Raman (non présentées), confirment la présence d'une fine couche dense, de couleur sombre et attribuable à la phase $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, séparant la couche de silice et la couche d'apatite orientée, sur les deux échantillons. Dans la zone de dépôt de La_2SiO_5 , la présence d'un grand nombre de cristaux caractéristiques de l'apatite, de par leur coloration en lumière polarisée, est également à noter. Enfin, la porosité du support de silice reste très homogène dans toute l'épaisseur (petits pores distribués uniformément dans le support) et ne semble pas augmenter au cours du frittage

réactif. L'analyse de la surface de ces deux bicouches $\text{SiO}_2 / \text{La}_2\text{SiO}_5$ (du côté de la suspension) donne les diffractogrammes (**Figure IV-30**) et micrographies MEB (**Figure IV-31**) suivants :

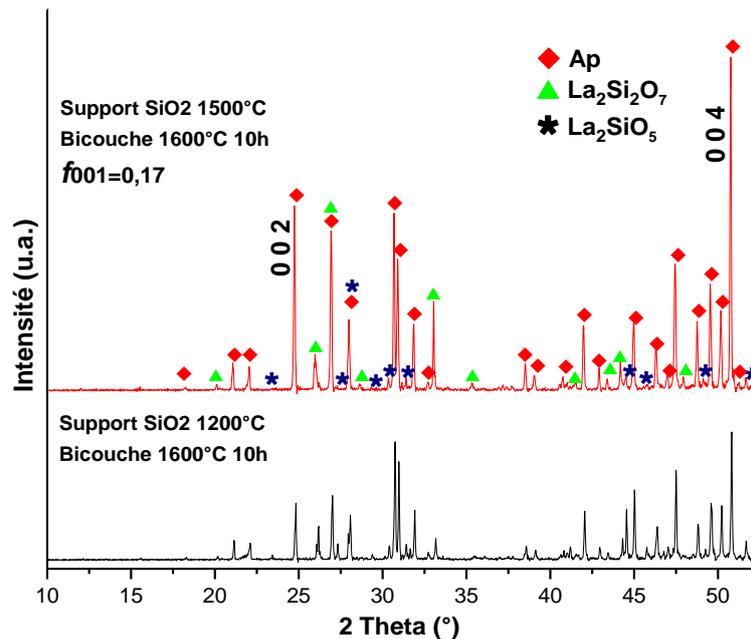


Figure IV-30. Diffractogrammes DRX de la surface des bicouches $\text{SiO}_2 / \text{La}_2\text{SiO}_5$ après frittage réactif à $1600^\circ\text{C} / 10\text{h}$ en utilisant un support de silice préalablement fritté à 1200°C ou 1500°C

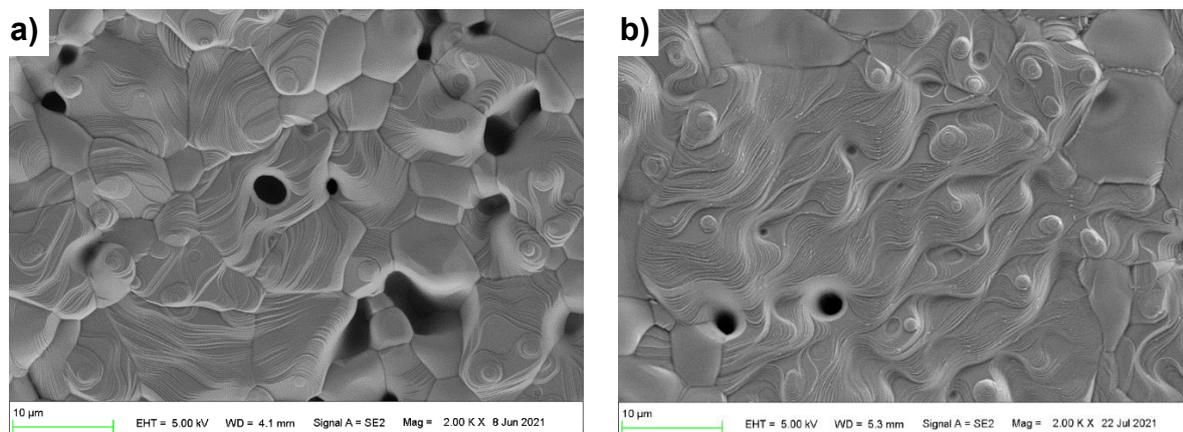


Figure IV-31. Micrographies MEB de la surface des bicouches $\text{SiO}_2 / \text{La}_2\text{SiO}_5$ après frittage réactif à $1600^\circ\text{C} / 10\text{h}$ en utilisant un support de silice fritté a) 1200°C et b) 1500°C .

Les analyses DRX montrent la présence d'une quantité importante d'oxyapatite et de quelques traces de la phase La_2SiO_5 (qui n'a pas réagi) à la surface des échantillons (notamment lorsque le support de silice est préalablement fritté à $1200^\circ\text{C}/4\text{h}$). Dans les deux cas, le degré d'orientation des cristaux d'apatite est faible ($f_{001} < 0,17$) et il est difficile à interpréter, car il subsiste une quantité non négligeable de suspension à la surface. Quelques germes de cristaux hexagonaux sont observés sur les micrographies MEB (**Figure IV-31**) réalisées sur cette même surface. Pour l'échantillon réalisé à partir du substrat fritté à 1500°C (**Figure IV-31 (b)**), de gros grains (plusieurs dizaines de microns) correspondant à la phase $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, forment une couche dense (détectée en grande quantité par DRX), recouverte de germes de cristaux d'apatite. La croissance de ces germes d'apatite est dirigée dans la

direction perpendiculaire à l'interface, aussi bien vers l'extérieur ou l'intérieur de la couche support de $La_2Si_2O_7$. La taille de ces germes d'apatite varie de la taille micrométrique à nanométrique selon cette même direction de croissance. La couche d'apatite, et sa couche supporte $La_2Si_2O_7$, sont suffisamment épaisses pour masquer les pics de la silice utilisée comme support.

Comme dans les cas précédents, des images MEB ont été prises dans différentes zones de la surface du bicouche. L'image centrale de la **Figure IV-32** montre les diverses morphologies observables et zooms associés entre la couche de suspension résiduelle et le support en silice du bicouche.

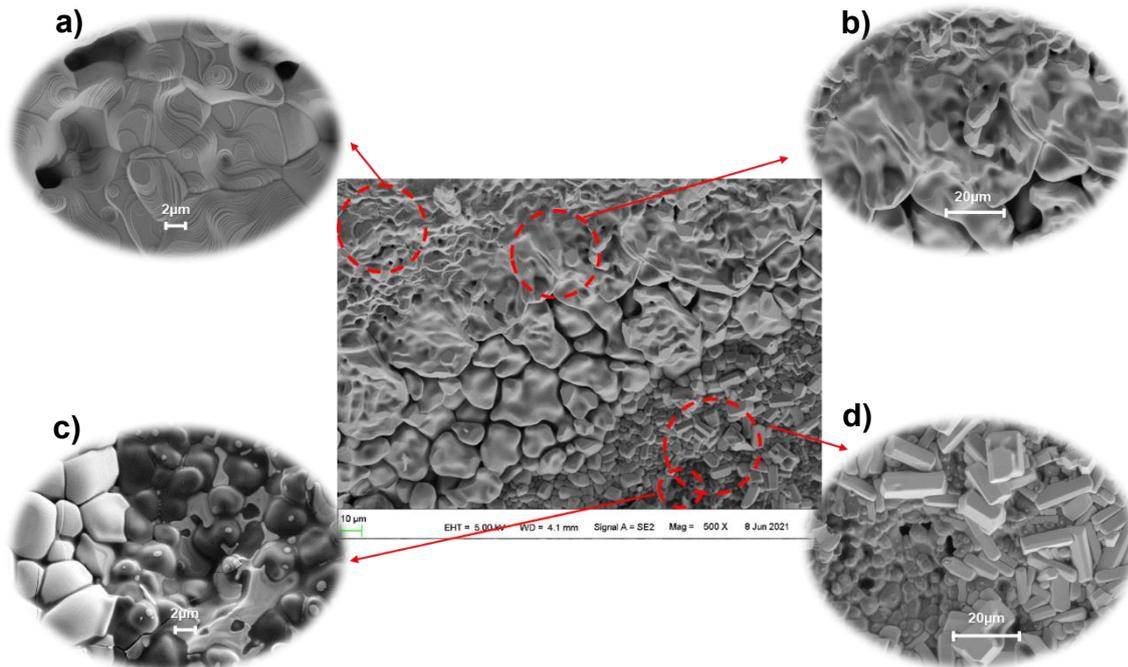


Figure IV-32. Observations MEB des différentes zones dans la surface du bicouche SiO_2 / La_2SiO_5 après frittage réactif à $1600^\circ C / 10h$ en utilisant un support de silice fritté $1200^\circ C$ a) et b) zone riche en lanthane c) et d) zone riche en silice.

La **Figure IV-32 (a)**, montre la morphologie de la surface de ces bicouches déjà présentée dans la **Figure IV-31**. La **Figure IV-32 (b)**, montre une zone intermédiaire entre une phase vitreuse riche en silice et les premiers germes d'apatite observés dans la **Figure IV-32 (a)**. Dans les régions où le support en silice est exposé (**Figure IV-32 (c)**), une diffusion élevée du lanthane vers la silice est observée, et confirmée par l'analyse EDS (**Figure IV-33**). La diffusion du lanthane est caractérisée par de petites taches blanches, parsemées à la surface des grains fondus de silice (de couleur sombre) et dans les joints de grains.

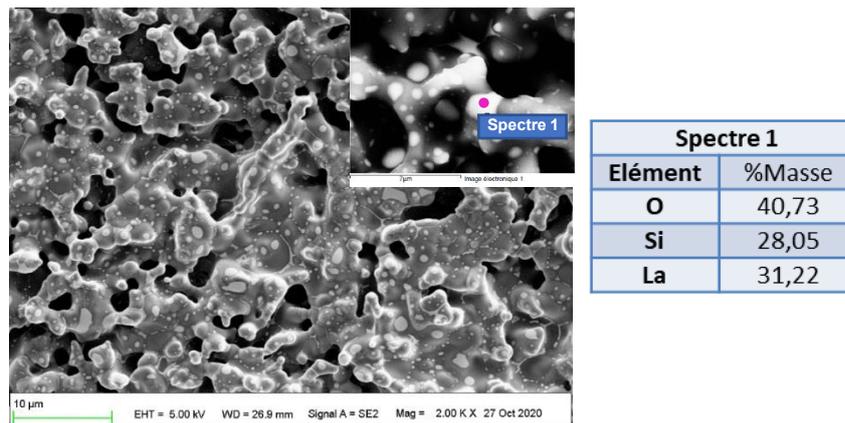


Figure IV–33. Observation MEB du support de silice après frittage réactif avec La_2SiO_5 à $1600^{\circ}C/10/h$ couplée à une analyse EDS

Enfin, la formation de grands prismes allongés (quelques microns de long) caractéristiques du disilicate de lanthane $La_2Si_2O_7$ est observée à la **Figure IV–32 (d)**. En effet, la phase $La_2Si_2O_7$ cristallise dans un réseau monoclinique, de groupe d'espace $P2_1/c$ dont la forme prismatique, illustrée à la **Figure IV–34**, est proche de celle observée sur les cristaux formés, à la surface du bicouche, et confirmée par EDS et DRX.

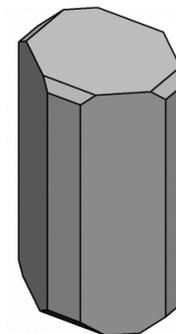


Figure IV–34. Illustration d'un monocristal de structure monoclinique et de groupe d'espace $P2_1/c$.

À noter que cette phase, observée à l'interface entre la silice et une couche d'apatite, ne semble pas limiter la diffusion du lanthane dans le support de silice. En effet, des traces de l'élément lanthane ont été observées dans toute l'épaisseur du support de silice (principalement au niveau des joints de grains).

Cette migration importante du lanthane dans la silice pourrait être favorisée par la formation d'une phase liquide à la surface et aux joints de grains de ce précurseur, lors de la transformation allotropique du quartz en cristobalite. En effet, l'étude du frittage des supports de silice, faite au **chapitre III**, a confirmé que la présence d'impuretés dans la silice conduit à une modification notable des températures des différentes transformations polymorphiques attendues, entre 1300 et $1400^{\circ}C$. L'apparition d'un flux visqueux peut donc favoriser certaines réactions aux interfaces.

IV.4.2.2 Bilan sur la réactivité d'un substrat de SiO_2 avec une suspension de La_2SiO_5

Dans le cas d'empilements $\text{SiO}_2(\text{support}) / \text{La}_2\text{SiO}_5(\text{suspension})$, l'apparition d'une couche dense et orientée d'apatite est favorisée lorsque le support en silice présente le taux de densification le plus élevé. La réactivité de ces empilements est cependant plus faible par rapport à celle des empilements $\text{La}_2\text{SiO}_5(\text{support}) / \text{SiO}_2(\text{suspension})$. À partir de ces résultats, il a été constaté que dans ce système il y a une diffusion importante de l'élément lanthane dans la silice. Cette diffusion est favorisée par la formation d'une phase vitreuse à la surface de la couche de silice associée à la transformation allotropique du quartz en cristobalite, qui aide à la diffusion-dissolution du lanthane principalement au niveau des joints de grains. Il a également été confirmé la formation de gros cristaux de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ qui semblent précipiter au sein de cette phase liquide enrichie en lanthane et aboutit à la création d'une couche dense et lisse qui pourrait être à l'origine de la croissance des cristaux d'apatite orientés.

Ces observations ont permis d'établir un bilan et propositions sur les mécanismes réactionnels mis en jeu dans le couple de diffusion $\text{La}_2\text{SiO}_5 / \text{SiO}_2$, présentés ci-après.

IV.5 Mécanismes réactionnels dans un couple de diffusion $\text{La}_2\text{SiO}_5 / \text{SiO}_2$

Sur la base de l'ensemble des résultats obtenus sur les multicouches et bicouches, nous avons établi les principales étapes du processus réactionnel, mis en jeu dans le couple de diffusion $\text{La}_2\text{SiO}_5 / \text{SiO}_2$, lors du frittage réactif.

La formation de la couche d'oxyapatite orientée semble s'effectuer selon un mécanisme s'opérant en quatre étapes clés, schématisées à la **Figure IV–35**, et décrites dans la suite de ce manuscrit.

Ces quatre étapes sont listées ci-dessous :

1. transformation de la couche de La_2SiO_5 en apatite,
2. diffusion du lanthane dans la couche de silice, formation d'une phase liquide et d'une couche de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$,
3. formation et croissance de la couche orientée d'apatite,
4. apparitions de porosité avec un système évoluant vers un régime stationnaire.

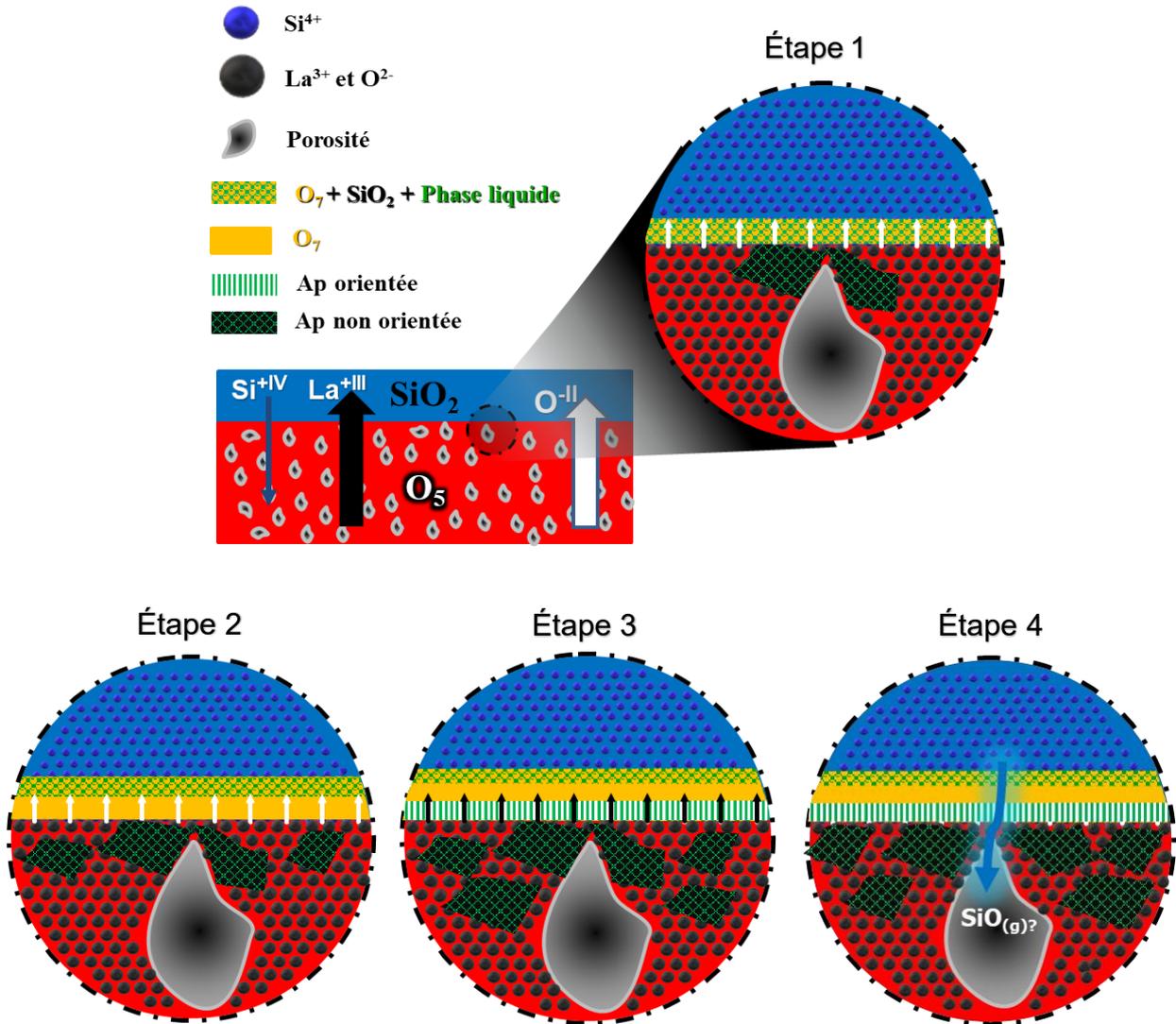
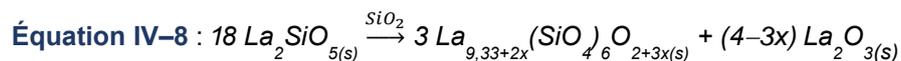


Figure IV-35. Schéma du mécanisme réactionnel proposé lors du frittage réactif entre un couple de diffusion La_2SiO_5 / SiO_2 à haute température.

IV.5.1 Étape 1 : Transformation de la couche de La_2SiO_5 en apatite

Les observations précédentes montrent que le composé La_2SiO_5 en contact avec une couche de silice se transforme rapidement, en température, pour former une phase oxyapatite non orientée. En parallèle, le monosilicate de lanthane libère donc du La_2O_3 en accord avec l'équilibre présenté à l'Équation IV-8.



Cette réaction pourrait s'expliquer par un phénomène d'inter-diffusion aux interfaces La_2SiO_5 / SiO_2 des éléments La^{III} et O^{II} . La phase oxyapatite étant connue pour ces propriétés de conduction anionique [19], [105], la migration de l'oxygène (indiqué dans la Figure IV-35 avec une flèche blanche)

doit donc être associée à la migration du lanthane (pour la conservation de l'électroneutralité du système). Partant de cette hypothèse, la **Figure IV-36** résume les différents phénomènes qui se produisent au début du frittage réactif et qui entraînent la migration des espèces La^{+III} et O^{-II} . Dans ce cas, la force motrice de la diffusion de La^{+III} (indiqué dans la **Figure IV-35** avec une flèche noire) vers la couche de silice, est liée au gradient de potentiel chimique du lanthane entre les deux composés présents au début du frittage réactif (couple La_2SiO_5 / SiO_2). L'origine de la force motrice de migration de l'oxygène découle quant à elle de la formation d'un champ électrique \vec{E} à l'interface, et non d'une différence de potentiel chimique de l'oxygène à travers l'interface.

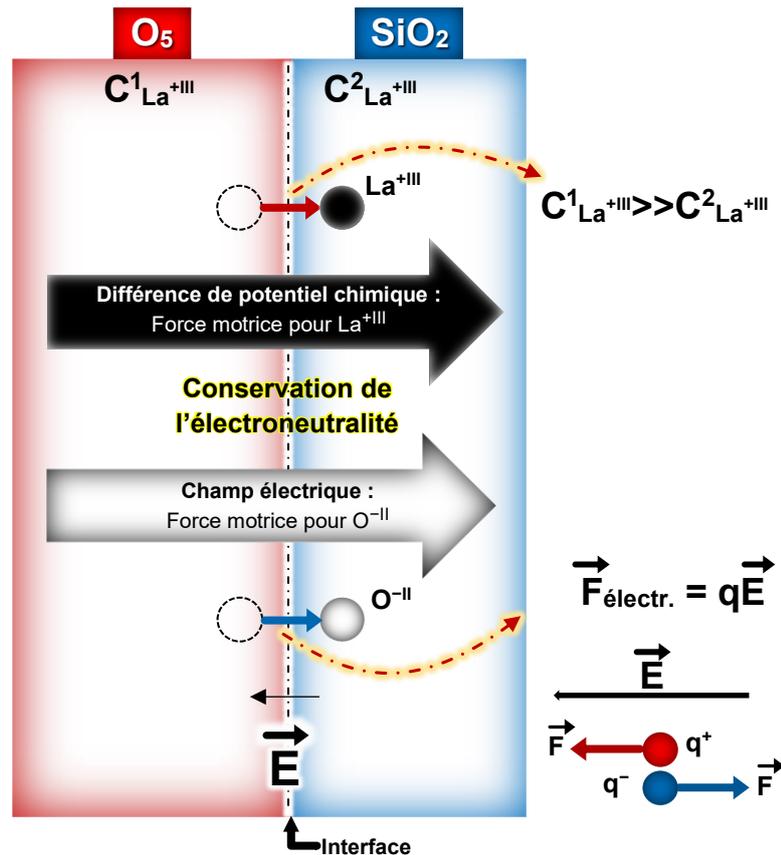


Figure IV-36. Phénomènes se produisant au début du frittage réactif d'un couple de diffusion $La_2SiO_5-SiO_2$ qui entraînent la migration des espèces La^{+III} et O^{-II}

IV.5.2 Étape 2 : Diffusion de l'élément lanthane dans la couche de silice et formation de $La_2Si_2O_7$

Les observations MEB (**Figure IV-37**) et EDS (**Figure IV-33**) réalisées du côté de la couche de silice ont confirmé une diffusion importante du lanthane au travers de cette dernière. Cette diffusion se fait préférentiellement au niveau des joints de grains de la silice, et conduit à la formation d'une phase liquide/amorphe qui progresse à la surface des grains de silice.

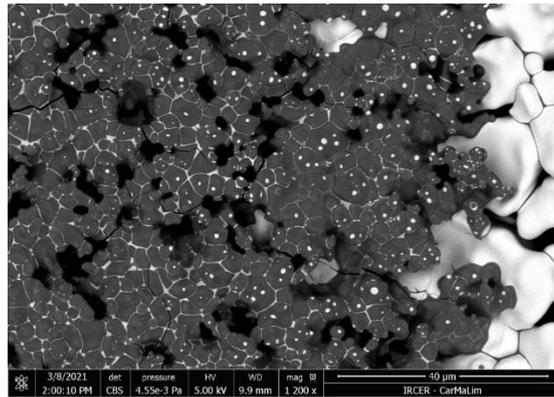
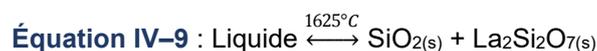


Figure IV–37. Diffusion du lanthane dans la couche de silice.

Ce flux visqueux, en surface des grains de silice, semble être consécutif à la transformation allotropique du quartz en cristobalite aux alentours de 1400°C. Ce phénomène est a priori favorable à la diffusion de la terre-rare à l'interface La_2SiO_5 / SiO_2 . L'étude du système β - $Yb_2Si_2O_7$, en contact avec un mélange d'oxydes de type CMAS (CaO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2), constitué majoritairement de silice, confirme la formation d'une phase vitreuse qui s'infiltré préférentiellement par les joints de grains de la céramique, et qui autorise la diffusion/dissolution de la terre-rare [212], [213]. Les récents travaux de F. Perrudin [211], [214], [215], portant sur la dissolution de différents oxydes de terre-rare RE_2O_3 , piégés dans un verre de CAS, confirment la forte réactivité de ces systèmes. Ces études montrent que la cinétique de dissolution de la terre rare dans la matrice du CAS augmente avec le rayon ionique croissant de la terre-rare RE, pour former différents silicates de lanthane, dont la phase apatite ou le composé $La_2Si_2O_7$ font partie. Elles soulignent aussi que la solubilité des terres rares augmente selon la basicité de l'oxyde correspondant (nature de la force de la liaison RE-O et capacité à libérer l'ion O^{2-}). En effet, la force du champ cationique (Z/r^2), est fonction du rapport entre la charge effective (Z) et le rayon ionique (r). Il convient donc de rappeler que le rayon ionique du lanthane est le plus grand parmi les terres rares, expliquant sa plus grande capacité de dissolution au contact d'un milieu acide, tel que la silice.

En outre, l'étude du diagramme de phase La_2O_3 - SiO_2 (**Figure I–1 (b)**) montre que le lanthane (sous forme d'oxyde ou de silicate), en présence d'une grande quantité de silice, tend vers un équilibre eutectique (à 1625°C). Cet équilibre met en jeu une phase liquide, qui devrait faciliter la diffusion/dissolution du lanthane du milieu (**Équation IV–9**) :



Ce liquide serait à l'origine de la précipitation de la phase intermédiaire $La_2Si_2O_7$, sous la forme d'une couche dense, observée à l'interface de tous les empilements étudiés dans ce travail de thèse. La température de cet équilibre est proche de la température de frittage réactif utilisée dans ce travail de thèse et dans les travaux de Fukuda (1600°C sur de longs paliers), ce qui explique les différences de réactivité entre les architectures frittées à 1500 et 1600°C. Cependant, la présence d'impuretés ou le changement de phase allotropique $Q \rightarrow C$ peuvent modifier cet équilibre.

À partir du diagramme de phase $La_2O_3-SiO_2$ (**Figure I-1 (b)**) et des résultats de la littérature, il semblerait cohérent que la première phase silicatée au lanthane formée du côté de la couche de silice soit le disilicate de lanthane $La_2Si_2O_7$. Cette phase doit vraisemblablement cristalliser progressivement par diffusion/dissolution privilégiée des espèces La^{+III} et O^{II} à la surface des grains de silice (portée notamment par un gradient important de potentiel chimique sur l'élément lanthane à l'interface $La_2SiO_5-SiO_2$, **Figure IV-36**). Les observations MEB à la **Figure IV-38** confirment cette germination, puis la croissance progressive des cristaux de $La_2Si_2O_7$ à la surface de la silice, qui semble portée par un flux visqueux. Ces hypothèses permettraient d'expliquer la présence et l'observation finale d'une couche dense, lisse et couvrante de disilicate dans les architectures multicouches et bicouches à toutes les interfaces $La_2SiO_5-SiO_2$.

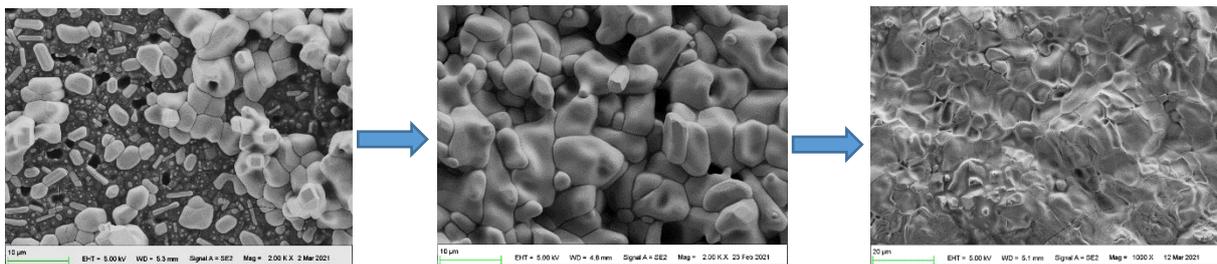


Figure IV-38. Évolution de la croissance des cristaux de $La_2Si_2O_7$

IV.5.3 Étape 3 : Formation de la couche orientée d'oxyapatite

D'après les équilibres précédents, on suppose que le lanthane (sous forme La^{+III} et O^{II}), qui pourrait être apporté par la décomposition de la phase La_2SiO_5 , décrite à l'étape 1 avec l'**Équation IV-8**) est progressivement et préférentiellement dissoute dans un flux visqueux, riche en silice, pour former une couche dense de $La_2Si_2O_7$ (décrite à l'étape 2). Cette couche intermédiaire, selon les observations MEB de nos échantillons (**Figure IV-39**), semble servir de support à la germination/croissance de cristaux d'apatite perpendiculairement à l'interface (et aux flux La^{+III} et O^{II}).

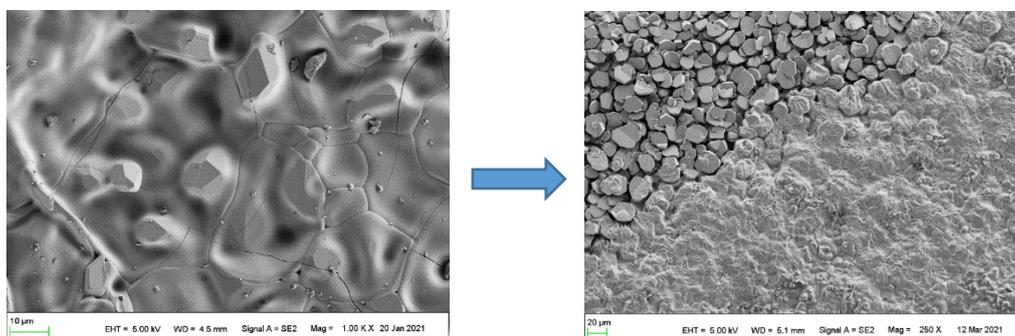
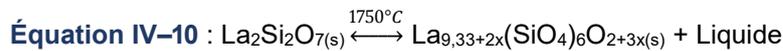


Figure IV-39. Début de la croissance des cristaux d'apatite

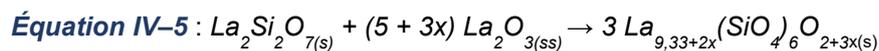
Partant de ces éléments, la formation de ces cristaux d'apatite pourrait découler des réactions suivantes :

- de la décomposition de la couche de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ selon la réaction du pseudo binaire $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (**Figure I-1 (b)**) présentée à l'**Équation IV-10**. En effet, le diagramme de phases montre que le disilicate de lanthane présente une fusion de type non congruente, associée à un équilibre péritectique à 1750°C . La phase liquide qui apparaît devrait à nouveau favoriser la diffusion/dissolution des espèces La^{+III} et O^{II} (contenu dans le disilicate), et la recristallisation d'une phase apatite.



À noter que la température à atteindre (1750°C) pour provoquer cet équilibre est très élevée, et dépasse nettement celles employées dans nos études.

- de la diffusion progressive en voie solide de La^{+III} et O^{II} à l'interface $\text{La}_2\text{SiO}_5 - \text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, portée à nouveau par les phénomènes décrits dans la **Figure IV-36** (différence de potentiel chimique et formation d'un champ électrique dans le système), et selon l'équilibre proposé par Fukuda à l'**Équation IV-5** (rappelée ci-dessous) :



Les observations réalisées sur les différentes architectures bicouches après frittage réactif corrobore l'hypothèse de la diffusion du lanthane, vers les couches riches en silice. Par ailleurs, il est plus difficile d'établir et confirmer une diffusion du silicium à travers la couche de La_2SiO_5 et des autres phases silicatées formées à l'interface, *via* les techniques de caractérisation retenues pour ce travail de thèse. Néanmoins, nous avons observé lors de la synthèse de la poudre de La_2SiO_5 au **chapitre II**, que le disilicate de lanthane $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, lorsqu'il se forme, joue le rôle de couche barrière à la diffusion de la silice, et limite fortement la réactivité entre La_2O_3 et SiO_2 [216]. Ce composé est en effet très stable chimiquement, et le silicium est fortement stabilisé dans sa structure, en raison de sa position au sein de tétraèdres d'oxygène. En outre, les résultats de spectroscopie Raman sur les différentes multicouches et bicouches ont montré que la couche de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ formée croît peu avec le temps, et que son épaisseur reste limitée à une valeur maximale de $10\mu\text{m}$, corroborant que cette couche joue le rôle de barrière de diffusion aux espèces Si^{+IV} ou La^{+III} . D'autres études en cours au laboratoire, sur des systèmes $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 / \text{SiO}_2$, confirment également la faible mobilité du silicium dans les disilicates de terre rare, et au contraire, une mobilité importante de Gd^{+III} .

Ces observations tendent à confirmer que Si^{+IV} diffuse très difficilement au travers du disilicate de lanthane formé, vers La_2SiO_5 . De ce fait, le système proposé dans la **Figure IV-35**, tient compte d'une diffusion minoritaire de la silice à l'interface, représentée par une fine flèche bleue. Cette couche intermédiaire dense et hautement réfractaire contrôlerait a priori les cinétiques de transport des espèces La^{+III} et O^{II} à l'interface $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7 / \text{La}_2\text{SiO}_5$. Cette diminution de la vitesse d'interdiffusion des espèces à l'interface, est probablement à l'origine de la germination, et surtout de la croissance privilégiée des cristaux d'apatite dans la direction du flux (**Figure IV-39**) et le long de l'axe c de la structure (axe de meilleure conduction). En effet, dans ce contexte, la diffusion des éléments se ferait principalement par voie solide, appuyer par les propriétés de conduction anionique spécifiques de l'apatite.

Ainsi, la couche de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, au fur et à mesure de sa précipitation dans la couche de silice, va être transformée en apatite orientée perpendiculairement à l'interface et par apport contrôlé de La^{+III} et O^{-II} (en privilégiant vraisemblablement le mécanisme en voie solide présentée à l'Équation IV-5).

IV.5.4 Étape 4 : Apparition de porosité - Évolution vers un régime stationnaire

La diffusion continue de La^{+III} et O^{-II} lors du frittage réactif entraînera une perte de matière dans l'ex-couche du composé La_2SiO_5 , qui va alors progressivement être consommée pour se transformer en apatite (Équation IV-8), selon l'étape 1.

La couche La_2SiO_5 de la Figure IV-40 présente un taux de porosité important (40%) avant le frittage réactif par conséquent, le chemin de diffusion du lanthane ne peut pas être contrôlé. Cela pourrait être la principale raison pour laquelle les cristaux d'apatite formés à l'intérieur de cette couche n'ont pas une orientation bien définie, comme observé dans la zone délimitée de la Figure IV-40. En outre, la vitesse de diffusion de La^{+III} et O^{-II} dans la couche La_2SiO_5 peut également être nettement supérieure à celle observée dans la couche de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, n'autorisant pas un bon contrôle de la croissance des cristaux d'apatite dans une direction donnée.

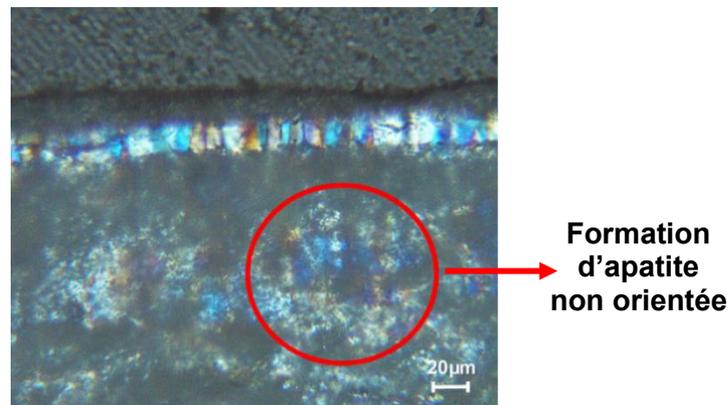


Figure IV-40. Formation de cristaux d'apatite au sein de l'ex-couche de La_2SiO_5

Ainsi la diffusion rapide et continue des espèces La^{+III} et O^{-II} provenant du précurseur La_2SiO_5 vers la silice va conduire à la création d'une porosité importante du côté du monosilicate de lanthane. Les micrographies de la Figure IV-41 (a) et Figure IV-41 (b) correspondent respectivement à des supports de SiO_2 et de La_2SiO_5 qui ont subi le même traitement thermique que les bicouches présentées sur la Figure IV-41 (c) et Figure IV-41 (d).

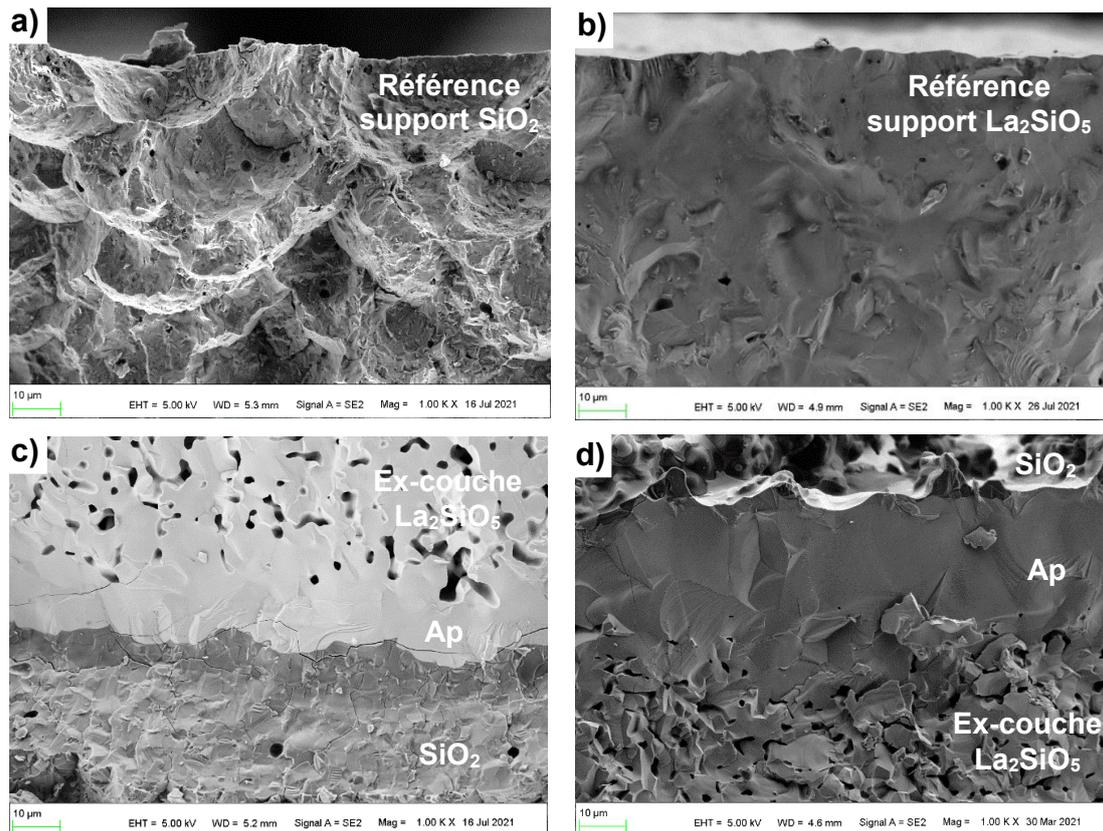


Figure IV-41. Références frittées à $1600^\circ\text{C} / 10\text{h}$: a) support en silice b) support en La_2SiO_5 .
Section transversale de la fracture des bicouches frittés à $1600^\circ\text{C} / 10\text{h}$: c) bicouche avec support de silice d) bicouche avec support de La_2SiO_5 .

Ils servent de référence pour déterminer la part de porosité intrinsèque à chaque couche séparée. L'analyse des bicouches confirme la présence d'une porosité très importante dans l'ex-couche de La_2SiO_5 , et la présence d'une couche dense voisine correspondant à la couche d'apatite orientée, formée par transformation de la couche dense de disilicate ($\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$). La porosité observée dans l'ex-couche de La_2SiO_5 , par comparaison avec la couche de référence, semble effectivement générée pendant le processus de diffusion en température. Ce n'est pas le cas dans la couche de silice, car cette dernière reste dense.

La création de cette porosité dans l'ex-couche de La_2SiO_5 est liée à l'effet Kirkendall présenté dans **Figure IV-42**. Ce phénomène est bien connu lors de l'étude des couples de diffusion avec un gradient de concentration chimique [217], [218]. Le fait que la vitesse de diffusion de l'une des espèces soit beaucoup plus rapide que l'autre, conduit à une diffusion par un mécanisme lacunaire, et le plan de contact original se déplace en même sens que le flux de lacunes. Lorsque la concentration de lacunes devient très importante au cours du processus (couche A dans la **Figure IV-42**), les lacunes précipitent sous forme de pores, connus sous le nom de porosité de Kirkendall [219][220]. Dans la **Figure IV-42**, on observe que les flux de matière de J_A et J_B sont très différents, ce qui conduit à l'existence d'un flux de lacunes J_L .

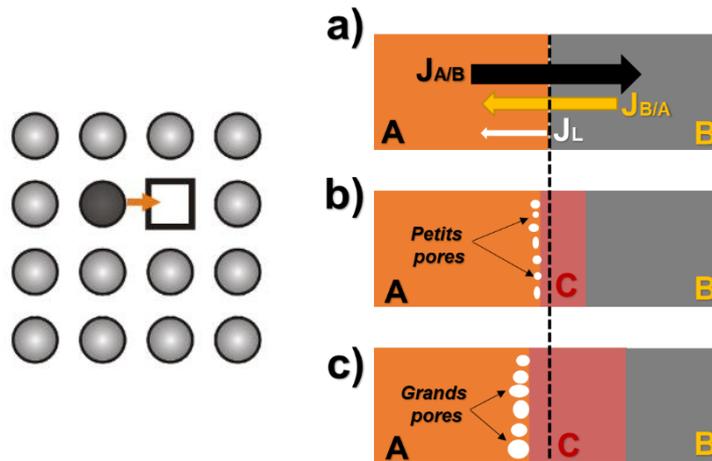
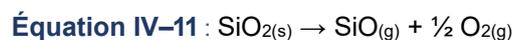


Figure IV-42. Mécanisme lacunaire et représentation schématique décrivant les différentes étapes de la formation des lacunes à l'interface d'un couple de diffusion, A et B, suite à l'effet Kirkendall induit par le frittage. (a) bicouche avant frittage ; les flèches décrivent le flux des différentes espèces diffusant. Formation de petits (b) et grands (c) vides dans le composé A, comme conséquence du déséquilibre du taux de diffusion.

Au bilan, l'analyse de ces données corrobore le fait que les espèces diffusantes sont La^{+III} et O^{-II} et qu'elles diffusent probablement selon un mécanisme de type lacunaire dans la phase La_2SiO_5 . Il est également important de noter que l'apparition de cette porosité dans l'ex-couche de La_2SiO_5 peut favoriser à son tour la diffusion du silicium, cette fois-ci sous forme de SiO gazeux, après vaporisation de la silice à haute température (Équation IV-11) :



Si tel est le cas, il est probable que dans notre système, la diffusion de ce gaz au travers des porosités de la couche de La_2SiO_5 participe à la transformation de cette dernière en apatite non orientée (Figure IV-40). Une fois cette couche de réactif entièrement consommée et transformée en apatite, le flux de La^{+III} et O^{-II} pourrait ne plus être suffisant pour poursuivre les réactions et assurer la croissance de la couche d'apatite.

La Figure IV-43 montre qu'au fur et à mesure que les couches d'oxyapatite et de disilicate de lanthane ($La_2Si_2O_7$) se forment, les forces motrices de la migration des espèces La^{+III} et O^{-II} vers la couche de silice ne changent pas. Cependant, les nouvelles phases formées à l'interface vont entraîner des évolutions dans les cinétiques du transport des espèces, qui vont modifier ainsi le flux de diffusion des espèces. Cela est probablement une des raisons pour laquelle la cinétique de croissance de la couche d'oxyapatite diminue fortement au cours du temps.

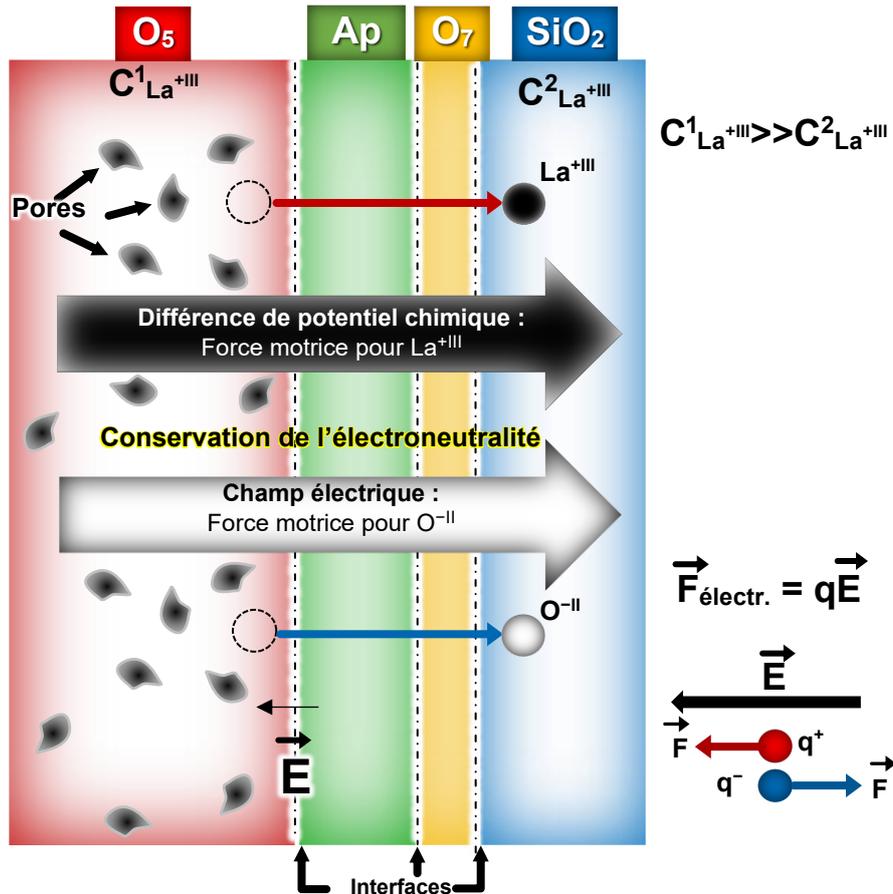


Figure IV-43. Phénomènes de transport d'espèces se produisant lors du frittage réactif d'un couple de diffusion La_2SiO_5 - SiO_2

IV.6 Perspectives de travail

D'après les résultats obtenus dans ce chapitre, il est évident que le procédé de coulage en bande initialement envisagé au cours de cette thèse pour la production d'un matériau d'oxyapatite orienté et dense n'est actuellement pas viable industriellement. La formation de couches de disilicate de lanthane à toutes les interfaces $\text{La}_2\text{SiO}_5 / \text{SiO}_2$ des architectures multicouches est inhérente à ce système, et leur présence sera néfaste aux propriétés de conduction du matériau final. Par ailleurs, ce procédé permet difficilement de maîtriser la densité des couches, du fait d'une importante quantité de matière organique qui doit être utilisée pour la mise en forme des bandes. Or, il semble que la porosité de la couche de La_2SiO_5 soit à optimiser pour mieux contrôler le flux de diffusion des espèces et l'orientation des cristaux d'apatite à l'interface. De même pour la couche de silice, la formation d'une couche dense de disilicate à sa surface sert de support à la germination croissance des cristaux d'apatite. Enfin, la grande différence de retrait entre deux couches de réactifs provoque également des phénomènes de délamination à l'interface lors du frittage réactif.

En parallèle, l'étude des matériaux bicouches a permis de proposer un mécanisme de réaction pour le couple de diffusion $\text{La}_2\text{SiO}_5 / \text{SiO}_2$ en 4 principales étapes, reposant principalement sur la

diffusion des espèces La^{+III} et O^{-II} . L'épaisseur de couche d'apatite orientée formée, bien qu'inférieure à 50 μm , est plus importante que dans le cas des multicouches. En outre, l'observation des sections transversales des différentes bicouches (**Figure IV–41 (c) et (d)**) après frittage réactif dévoile des caractéristiques intéressantes qui pourraient être optimisées pour concevoir un dispositif de cœur de pile semi-complet (demi-cellule). En effet, ces photos montrent l'existence de deux couches d'apatite distinctes :

- l'une dense et orientée qui pourrait servir de matériau d'électrolyte et assurer l'étanchéité du système,
- la seconde poreuse, plus épaisse (jusqu'à 200 μm), et constituée de gros grains d'apatite partiellement orientée, qui pourrait servir d'électrode support après infiltration par une suspension d'oxyde de nickel ou de nitrate de nickel.

Il resterait à supprimer par polissage les couches de silice et de $La_2Si_2O_7$ résiduelles avant de déposer la seconde électrode. Une nouvelle voie utilisant le procédé d'électrophorèse, et consistant à réaliser et optimiser des supports de silice « sacrificielle » est en cours d'exploration au laboratoire. Ces supports seraient ensuite recouverts par électrophorèse d'une couche plus épaisse de réactif riche en lanthane afin de provoquer la formation d'une couche dense de $La_2Si_2O_7$, siège de la germination/croissance de cristaux d'apatite, au fur et à mesure de l'enrichissement en lanthane du milieu.

D'autres pistes pour optimiser l'épaisseur de couche d'apatite formée ont également été étudiées à la fin de cette thèse et sont présentées très brièvement dans ce bilan :

➤ **Dopage de la couche de silice par ajout d'éléments fondants : CaO et BaO**

Une des perspectives intéressantes envisagée, suite au bilan sur les mécanismes réactionnels, serait d'ajouter des éléments fondants (tels que CaO ou BaO) dans les couches de silice afin de promouvoir à plus basse température (autour de 1400°C [221], [222]), la formation d'un flux visqueux riche en silice, propice à la dissolution et la diffusion de l'élément lanthane aux interfaces. Une phase liquide plus abondante pourrait aider à augmenter la précipitation de la phase La_2SiO_7 , de par l'**Équation IV–9**, qui à son tour sert de siège au développement de cristaux d'oxyapatite.

Par ailleurs, les travaux de Poerschke [223], [224] sur la dégradation des revêtements de barrières thermiques (TBC et EBC) par des dépôts de silicate fondue (CMAS) soulignent le fait que la phase d'oxyapatite formée dans ces systèmes est hautement stabilisée par la présence de la chaux (formation d'une phase stœchiométrique de type $RE_8Ca_2(SiO_4)_6O_2$). Dans le **chapitre I** sur l'état de l'art des matériaux oxyapatites (**section I.2.2.1.3**), il a également été démontré que l'une des stratégies pour augmenter la conductivité de l'apatite consistait à réaliser un dopage, et notamment à incorporer et/ou substituer des éléments alcalino-terreux tels que Ca et Ba au site du lanthane. Ce dopage pourrait donc être bénéfique aux propriétés finales de cette couche d'apatite.

Ainsi, des suspensions de silice contenant un ajout de 3% en masse de CaO ou de BaO (sous forme de poudre) ont été préparées et déposées sur des supports de La_2SiO_5 (préalablement frittée à 1200°C).

Ces bicouches ont ensuite été frittés à une température de 1600°C / 10h. Les diagrammes DRX réalisés à la surface de ces échantillons sont présentés dans la **Figure IV–44**.

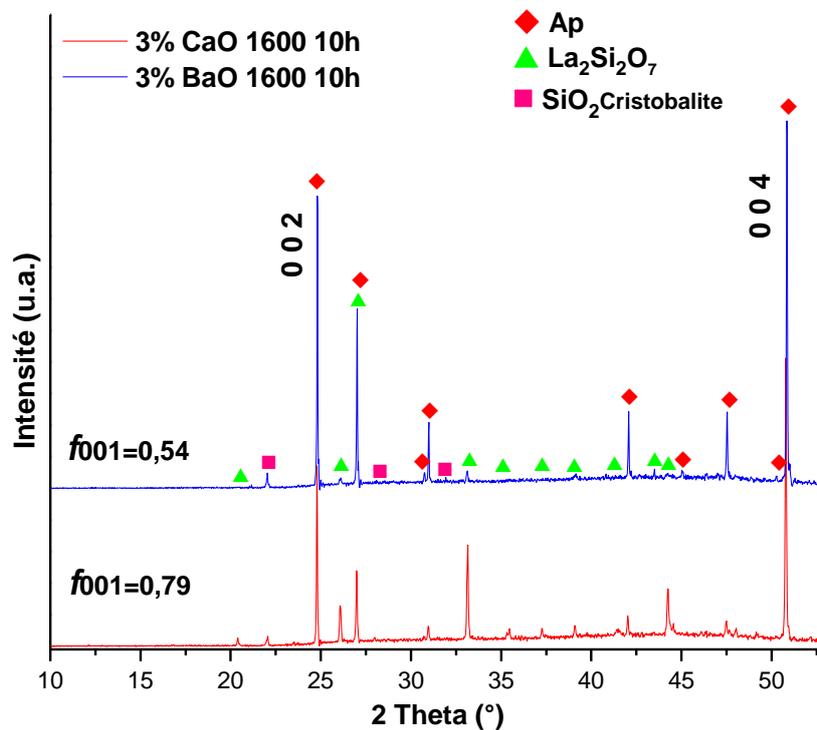


Figure IV–44. Diffractogrammes RX de la surface du bicouche La_2SiO_5 / SiO_2 dopé avec CaO et BaO après frittage réactif à 1600°C / 10h.

Les deux spectres DRX présentent une légère bosse ou un dôme non détectée jusqu'alors qui peut être associé à la détection d'une phase amorphe à corrélérer avec la probable augmentation du flux visqueux en température. Le facteur de Lotgering est très différent entre les deux échantillons : 0,54 pour l'échantillon avec l'ajout de CaO, et 0,79 dans le cas de BaO. Alors que l'ajout de CaO semble être néfaste à l'orientation des cristaux d'apatite dans la direction souhaitée, l'ajout de BaO donne un facteur de Lotgering en bonne adéquation avec la valeur obtenue pour le même bicouche sans ajout de dopant (0,78).

Les images MEB de la **Figure IV–45 (a)** et **(b)** semblent confirmer une orientation mieux maîtrisée des cristaux d'apatite avec l'ajout de BaO (**Figure IV–45 (b)**).

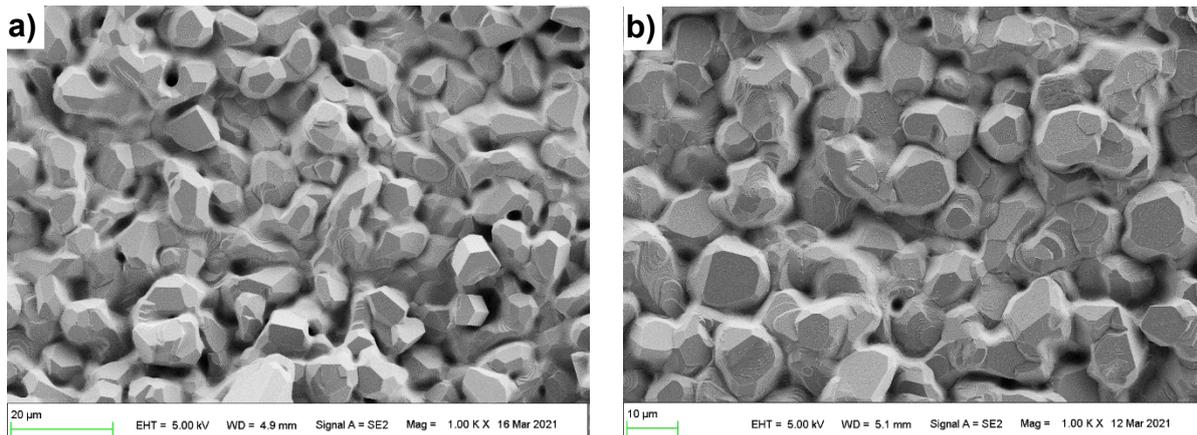


Figure IV–45. Micrographies MEB de la surface du bicouche $\text{La}_2\text{SiO}_5/\text{SiO}_2$ dopé avec a) CaO et b) BaO après frittage réactif à $1600^\circ\text{C} / 10\text{h}$.

Une coupe transversale est réalisée sur le bicouche dopé à 3% BaO et présentée dans la **Figure IV–46**. La couche dense et orientée d'apatite formée a une épaisseur de $47\ \mu\text{m}$, ce qui est légèrement supérieure à la valeur de l'épaisseur mesurée sur le bicouche sans ajout de dopants ($42\ \mu\text{m}$) **Figure IV–41 (d)** dans les mêmes conditions de frittage réactif. À nouveau, la quantité de pores observée dans le substrat de La_2SiO_5 est très importante. Ces essais et caractérisations sur ces échantillons dopés avec BaO sont à compléter et poursuivre pour valider ou non l'ajout de dopant et la quantité optimale à introduire.

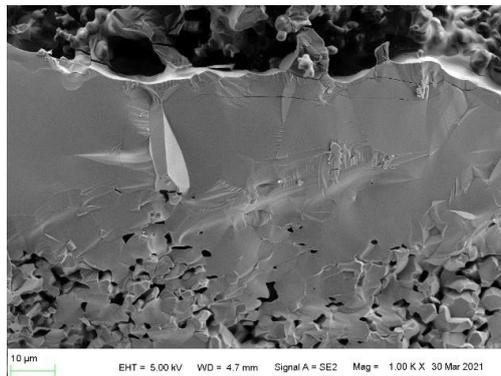


Figure IV–46. Section transversale de la fracture d'un bicouche $\text{La}_2\text{SiO}_5 / \text{SiO}_2$ dopé avec BaO et fritté à $1600^\circ\text{C} / 10\text{h}$

➤ **Variation de la taille moyenne des particules dans la couche de silice**

La taille des grains des poudres de La_2SiO_5 et de silice utilisées pour la fabrication des couches de réactif est également un des paramètres qui reste à évaluer. En effet, comme vu dans le **chapitre II** dédié à l'optimisation de la synthèse du monosilicate de lanthane, ce paramètre est susceptible d'influencer les mécanismes de réaction, la diffusion des différents composants, et la formation de phases intermédiaires à l'interface $\text{La}_2\text{SiO}_5 / \text{SiO}_2$ lors du frittage réactif.

Plusieurs bicouches La_2SiO_5 (support) / SiO_2 (suspension) ont été réalisés, en utilisant différentes tailles moyennes de particules de silice pour la préparation de la suspension. Trois lots de silice ont été repris du **chapitre II (Tableau II–2)** :

- la silice colloïdale, appelée $Sc_{0,02}$, qui est directement utilisable sous forme de suspension,
- la silice quartz qui a été divisée en deux lots : Sq_{12} et Sq_1 (obtenue par broyage attrition de la poudre mère),
- et une nouvelle silice quartz de taille de particule moyenne de $140 \mu m$. À noter que cette silice est riche en impuretés qui peuvent modifier les températures des transformations attendues en température.

La silice Sq_1 sert de référence dans cette étude, car cette poudre de silice a été utilisée pour tous les essais présentés au **chapitre IV**. Chacun des substrats de La_2SiO_5 utilisés a été préalablement fritté à $1200^\circ C$ et les bicouches obtenus ont subi un frittage réactif à $1600^\circ C/10h$. Les diffractogrammes de rayons X et les images MEB obtenus sur la surface de ces bicouches sont respectivement présentés sur la **Figure IV-47** et **Figure IV-48**.

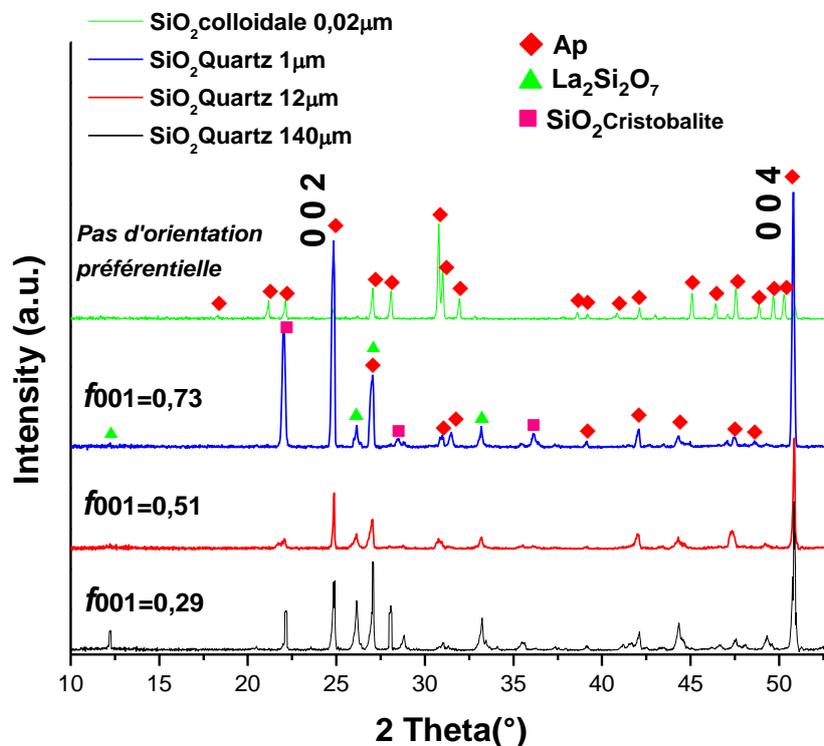


Figure IV-47. Diffractogrammes DRX de la surface des bicouches La_2SiO_5 / SiO_2 en utilisant différentes tailles moyennes des particules dans la couche de silice et frittées à $1600^\circ C / 10h$.

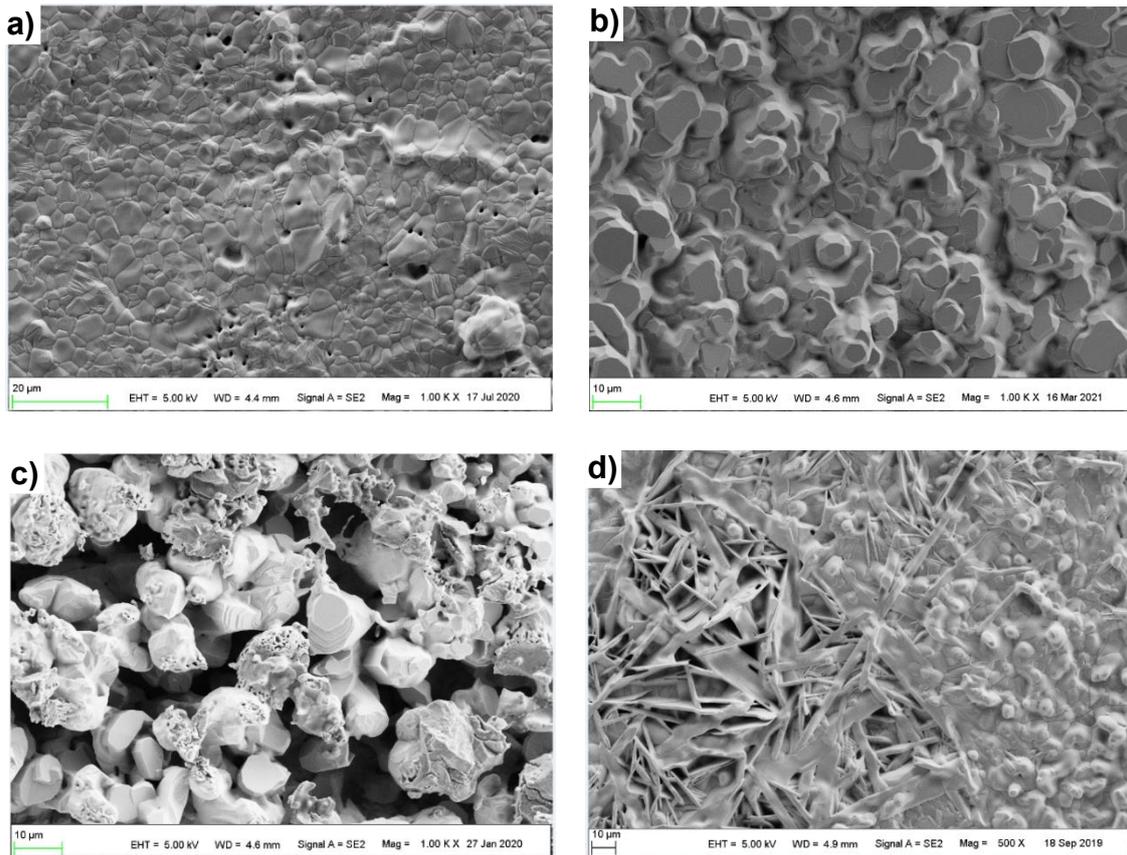


Figure IV-48. Micrographies MEB de la surface du bicouche $\text{La}_2\text{SiO}_5 / \text{SiO}_2$ en utilisant différentes tailles moyennes de particule dans la couche de silice et fritté à $1600^\circ\text{C} / 10\text{h}$.
a) SiO_2 colloïdale 20nm, b) SiO_2 1 μm , c) SiO_2 12 μm et d) SiO_2 140 μm .

Les diffractogrammes et images MEB obtenus confirment une influence très significative de la taille des particules de silice sur le processus réactionnel à l'interphase du bicouche $\text{La}_2\text{SiO}_5 / \text{SiO}_2$. Les analyses des sections transversales des bicouches n'ont cependant pas pu être finalisées pour évaluer l'épaisseur et la répartition des phases obtenues dans la tranche.

Lorsqu'une silice colloïdale de taille nanométrique est utilisée, la suspension de silice est entièrement consommée et l'oxyapatite devient la phase majoritaire détectée (aucune autre phase secondaire détectée (**Figure IV-47**)). Ces résultats confirment les observations faites dans le **chapitre II** (**Figure II-21**) où l'utilisation de silice colloïdale avait pour effet de réduire drastiquement l'épaisseur de la couche de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ formée en surface, au profit de la formation de phases apatite et La_2SiO_5 . Néanmoins, les cristaux formés sont de petite taille (**Figure IV-48 (a)**) et ne présentent pas de tendance à l'orientation (le facteur f_{001} est proche de 0). Cette silice est très réactive et pourrait s'infiltrer plus facilement au cœur de la couche de La_2SiO_5 poreuse, ce qui pourrait expliquer une nucléation/germination des cristaux élevée dans le bicouche et non maîtrisée. En effet, une nucléation rapide et multidirectionnelle (germes très proches les uns des autres) est défavorable à une croissance orientée des cristaux d'apatite dans une direction de l'espace.

L'augmentation de la taille des particules de silice à 1 μm (silice utilisée dans toutes les multicouches et bicouches présentés précédemment) et 12 μm permet à nouveau d'obtenir une phase apatite majoritaire en surface présentant un facteur d'orientation f_{001} respectivement de 0,73 et 0,51. À

noter que la phase $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ est de nouveau détectée dès l'augmentation de la taille des cristaux de silice à 1 μm . Les faces correspondantes aux plans (002) et (004) de la structure apatite voient leur intensité croître à l'instar des autres plans (hk0). Les images MEB (**Figure IV-48 (b) et (c)**), confirment la présence de cristaux ayant une morphologie hexagonale. Cependant, cette tendance est évidemment plus nette et optimale dans le cas de la silice broyée à 1 μm que pour celle non broyée (12 μm), car la couche est beaucoup plus dense et les cristaux d'apatite sont mieux définis (**Figure IV-48 (b)**).

Enfin, dans le cas de l'utilisation d'une silice grossière Sq_{140} , la phase apatite est également présente en grande majorité ainsi que la silice quartz résiduelle. Une augmentation de l'intensité des pics correspondant à la phase $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ est également observée. En effet, les images MEB de la surface de ce bicouche (**Figure IV-48 (d)**) révèlent la présence de quelques germes nanométriques dont la forme reste à définir, et surtout la présence de grandes aiguilles qui peuvent provenir d'autres plans (hkl) de la structure apatite. La surface a un aspect nettement différent des trois autres échantillons. Un important flux visqueux semble s'être formé à la surface (présence importante d'impuretés dans cette silice) et la croissance des cristaux d'apatite n'est plus maîtrisée.

Ces travaux complémentaires montrent que la croissance des cristaux d'apatite dépend fortement de la taille moyenne des particules de silice utilisées. Il semblerait qu'il y ait une taille optimale de silice à définir entre 0,02 μm et 1 μm pour assurer la formation d'une grande quantité d'apatite orientée. Ces travaux confirment également l'influence très significative de la couche de la phase $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, et notamment de son épaisseur, dans la maîtrise des cinétiques de diffusion et de croissance de la couche d'apatite.

IV.7 Bilan

Les différentes observations sur les empilements multicouches et bicouches de réactifs ont fait apparaître les points suivants :

- une diffusion importante du lanthane dans la silice,
- la formation d'une phase liquide à la surface et aux joints de grains de la couche de silice, propice à la diffusion du lanthane, et à la précipitation de la phase $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$,
- un phénomène de germination/croissance de cristaux orientés d'apatite sur la couche de disilicate formée,
- une transformation rapide et non maîtrisée de la couche de La_2SiO_5 en gros cristaux d'apatite, couplée à l'apparition d'une porosité importante de ce côté du couple de diffusion.

Ces observations ont permis d'établir et/ou proposer les mécanismes réactionnels mis en jeu dans le couple de diffusion $\text{La}_2\text{SiO}_5 / \text{SiO}_2$, mais aussi de proposer de nouvelles pistes pour optimiser la formation d'une couche dense et orientée d'oxyapatite.

Les résultats obtenus dans ce chapitre ont démontré que la faisabilité de la fabrication d'un électrolyte homogène et orientée en apatite, au moyen du procédé de coulage en bande d'architectures multicouches $\text{La}_2\text{SiO}_5 / \text{SiO}_2$, est une voie encore difficile à envisager à l'échelle industrielle.

Comme vu tout au long de ce chapitre, la porosité ou la densité des couches de réactifs est l'un des paramètres influençant la formation et la croissance de la couche dense d'apatite orientée. Ce paramètre est difficilement ajustable par la méthode de coulage en bande, en raison de la matière organique qui doit être utilisée pour la fabrication des bandes coulées. Par conséquent, les interfaces $\text{La}_2\text{SiO}_5 / \text{SiO}_2$ générées par le procédé de coulage en bande ne présentent pas les caractéristiques nécessaires à la formation de la couche d'apatite orientée observée dans le cas des bicouches. De plus, la silice résiduelle et la formation de la phase $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ à toutes les interfaces seraient préjudiciables aux propriétés de conductivité et ne pourraient pas être éliminées, par exemple par polissage.

La température de frittage réactif s'est également avérée être un facteur clé dans l'obtention de la couche d'apatite texturée, principalement dans son épaisseur, puisqu'une température plus élevée favorise la formation de la phase liquide, essentielle pour promouvoir la diffusion du lanthane. Les perspectives du travail ont montré que l'ajout d'éléments fondants tels que le BaO sur la couche de silice, qui exacerbe la formation de la phase liquide, peut également être une alternative pour augmenter l'épaisseur et même le degré d'orientation de la couche d'oxyapatite orientée. La variation de la taille des particules dans la couche de silice (du bicouches $\text{La}_2\text{SiO}_5 / \text{SiO}_2$) a montré son influence sur les mécanismes réactionnels mis en jeu, et également sur la formation de cristaux d'apatite avec une orientation préférentielle. Ces résultats ont montré qu'il existe une taille de silice (autour de $1 \mu\text{m}$) qui est plus adaptée à la formation d'une couche d'oxyapatite dense et texturée lors du frittage réactif.

Conclusion générale





Conclusion générale

Ces travaux de thèse visent à améliorer les performances électrochimiques de matériaux d'électrolyte utilisés pour l'un des dispositifs les plus prometteurs en tant que source d'énergie renouvelable que sont les piles à combustible à oxyde solide (SOFC), et s'inscrivent ainsi dans un contexte où les enjeux énergétiques et environnementaux sont le moteur de la recherche et de l'innovation.

L'étude bibliographique a permis de mettre en évidence que, parmi les matériaux envisagés pour le remplacement de la zircone yttrée, matériau de référence comme électrolyte des SOFC, les silicates de lanthane de structure apatite présentaient les caractéristiques les plus intéressantes, du fait notamment de la forte anisotropie de leurs propriétés de conduction ionique. Cette particularité leur confère une haute efficacité en tant qu'électrolyte anionique lorsque ce matériau est texturé préférentiellement selon l'axe c de la structure cristalline. Nous avons fait le choix de travailler sur le frittage réactif d'architectures multicouches de précurseurs du diagramme $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, et d'étudier notamment le comportement en température du couple de diffusion $\text{La}_2\text{SiO}_5 / \text{SiO}_2$. Les principaux objectifs de cette thèse ont été d'étudier la faisabilité de différents procédés (coulage en bande, électrophorèse, co-pressage) pour concevoir ces assemblages de couches de précurseurs, et parallèlement, de comprendre les mécanismes de germination-croissance de cristallites d'apatite à l'interface $\text{La}_2\text{SiO}_5 / \text{SiO}_2$ lors du frittage réactif.

Une première partie de ces travaux s'est orientée sur la synthèse du précurseur La_2SiO_5 par voie solide à partir de poudres de La_2O_3 et SiO_2 , décrite dans le **chapitre II**. L'obtention de ce composé pur s'est avérée complexe, et il a donc été nécessaire de réaliser une étude sur l'influence des caractéristiques des réactifs de départ (nature chimique, taille de particule) pour optimiser les paramètres de synthèse. Parmi les différents facteurs influençant la cinétique de la réaction, le rapport en taille des réactifs ($d\text{La}_2\text{O}_3 / d\text{SiO}_2$) est apparu comme déterminant. En effet, pour favoriser la formation de la phase La_2SiO_5 , il est nécessaire d'employer une silice amorphe et de taille nanométrique, pour avoir un rapport de taille $d\text{La}_2\text{O}_3 / d\text{SiO}_2$ important ($1 \mu\text{m} / 0,02 \mu\text{m}$). L'utilisation d'une silice colloïdale a permis de réduire les distances de diffusion et d'assurer une réactivité optimale du mélange des réactifs. Plus la taille de la silice utilisée augmente, plus la formation de phases secondaires, comme l'oxyapatite et le disilicate de lanthane ($\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$), est favorisée. Ces travaux ont permis de mettre en avant le fait que la formation de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ limite le processus d'inter-diffusion des espèces, et essentiellement de Si^{4+} , lors de la synthèse de ce matériau. Enfin, à partir de ces études, un protocole de synthèse a pu être mis en place et a permis d'obtenir une poudre de La_2SiO_5 relativement pure (91%), avec quelques traces d'oxyapatite.

Cette poudre de La_2SiO_5 , a servi à la fabrication d'empilements multicouches et bicouches, alternant les précurseurs La_2SiO_5 et SiO_2 . Différents procédés (coulage en bande, pressage uniaxial et électrophorèse) ont été utilisés et décrits dans le troisième chapitre de ce manuscrit, afin de tester leur



Conclusion générale

faisabilité et d'ajuster les caractéristiques des couches obtenues, telles que : la porosité, la taille et la morphologie des grains. Le coulage en bande présente l'avantage de pouvoir obtenir des couches fines de précurseurs (de l'ordre de la centaine de microns) qui peuvent ensuite être facilement assemblées pour former des empilements multicouches. Ce procédé, largement utilisé pour la fabrication à grande échelle de couches minces d'électrolyte, présente néanmoins quelques inconvénients. En effet, l'ajout de produits organiques dans les formulations de coulage entraîne la présence d'une porosité importante au sein des couches (notamment dans le cas de la silice), pouvant expliquer la décomposition des bandes du composé La_2SiO_5 observée à haute température (à partir de 1500°C). A contrario, le pressage uniaxial et le procédé d'électrophorèse ne nécessitent pas l'emploi de produits organiques. L'épaisseur des couches formées est plus difficile à maîtriser via ces procédés, mais il est possible d'ajuster leur taux de densification avec la température du traitement thermique, et ainsi d'étudier l'influence de ces paramètres sur les mécanismes de germination/croissance des cristaux d'apatite à l'interface via la réalisation de bicouches.

La caractérisation et l'analyse de ces multicouches et bicouches $\text{La}_2\text{SiO}_5 / \text{SiO}_2$ après frittage réactif constitue la dernière partie de ces travaux de recherche, présentée dans le **chapitre IV**. Cette partie a permis de mettre en évidence les limites de la technique du coulage en bande dans l'obtention d'un matériau d'oxyapatite texturé. En effet, seule une très fine couche d'oxyapatite orientée ($\leq 8 \mu\text{m}$) est formée à chacune des interfaces des multicouches, après le frittage réactif à 1500°C ou 1600°C pendant 10h. Une couche très fine et d'épaisseur constante ($\leq 10 \mu\text{m}$) de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ est également détectée à toutes les interfaces, quelle que soit la température du frittage réactif. Par conséquent, les propriétés de conduction ionique du matériau final seraient fortement affectées en raison de la résistivité élevée et de la grande stabilité chimique et thermique du disilicate de lanthane ($\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$). Ces résultats semblent indiquer que le procédé de coulage en bande n'est pas optimal pour obtenir un matériau d'oxyapatite dense et texturée, du fait des difficultés en termes de contrôle de la porosité et de formation de phases intermédiaires non désirées.

Afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu lors de la germination et de la croissance de cristaux d'oxyapatite, la deuxième partie du **chapitre IV** a été dédiée à la caractérisation de bicouches La_2SiO_5 (support) / SiO_2 (suspension) et SiO_2 (support) / La_2SiO_5 (suspension). Les supports présentaient différents taux de porosité, et les assemblages ont été traités thermiquement à différentes températures et paliers, afin de déterminer l'influence de ces paramètres sur les mécanismes réactionnels mis en jeu. Ces essais ont montré l'influence significative de la température de frittage réactif sur l'épaisseur de la couche d'oxyapatite texturée. Un traitement thermique à 1600°C pendant 10 heures a permis d'obtenir une couche d'apatite équivalente en épaisseur ($42 \mu\text{m}$) à celle obtenue après un frittage réactif à 1500°C pendant 40 heures, et nettement plus importante que celle obtenue par frittage réactif des multicouches réalisés par coulage en bande.

Au bilan, ces essais ont montré l'importante diffusion de l'élément lanthane de la couche La_2SiO_5 vers la couche de SiO_2 . La transformation de la phase quartz en cristobalite, vers 1400°C , engendre la formation d'une phase vitreuse à la surface des grains de silice, pouvant faciliter la diffusion en voie liquide de l'élément lanthane. La migration du lanthane vers la silice entraîne la décomposition de la

Conclusion générale

phase La_2SiO_5 en apatite. En parallèle, l'enrichissement de la phase liquide en lanthane permet d'atteindre le point eutectique, observé dans le diagramme de phase $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, à environ 1625°C , et génère la précipitation d'une couche fine et très dense de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Cette couche fine, à l'interface entre la silice et les cristaux d'apatite orientés, joue un rôle clé dans la germination et la croissance orientée des cristaux d'oxyapatite. Les caractéristiques de cette couche semblent permettre de contrôler (ralentir) la cinétique du flux de diffusion La^{+III} et O^{-II} , assurant une germination homogène et une croissance des cristaux d'oxyapatite dans la direction perpendiculaire au flux de diffusion. La porosité importante observée dans la couche de La_2SiO_5 (liée à l'effet Kirkendall) après frittage-réactif, corrobore les hypothèses émises sur une diffusion importante du lanthane vers la couche de silice.

Sur la base des résultats obtenus avec les architectures multicouches et bicouches, des alternatives possibles ont été envisagées afin de poursuivre et de compléter les études de cette thèse. En premier lieu, les bicouches obtenus après frittage réactif pourraient être utilisées en tant que demi-cellule de SOFC. L'observation de leur coupe transversale après le frittage réactif (par microscopie électronique à balayage) révèle la présence d'une couche très dense d'apatite orientée, qui pourrait fonctionner comme un électrolyte, accolée à une couche poreuse également d'apatite, qui pourrait potentiellement servir d'électrode support, si elle est infiltrée par une suspension de nitrate de nickel, par exemple. En matière d'optimisation de l'épaisseur de la couche d'oxyapatite texturée, des tests préliminaires ont montré l'influence majeure de l'ajout d'éléments fondants (CaO ou BaO) dans la couche de silice et de la taille des particules de silice utilisées. La formation de la phase liquide pourrait favoriser la diffusion des espèces, et donc la formation d'une couche dense et orientée d'apatite à plus basse température. Enfin, la taille des particules de silice influence également les mécanismes réactionnels mis en jeu, des essais ayant pu montrer qu'un optimum de taille semblait atteint pour des valeurs autour de $1\ \mu\text{m}$.

Les nombreux résultats obtenus dans cette thèse, notamment dans la description des mécanismes de réactivité au cours du frittage réactif, ont permis de proposer une voie de synthèse des matériaux d'oxyapatite texturés. Ils ont été permis grâce à une meilleure maîtrise des procédés, que ce soit dans le choix des précurseurs (silice, et synthèse de La_2SiO_5), ou dans la réalisation de différentes architectures bicouches et multicouches. Cette approche sera poursuivie pour permettre le développement de ces matériaux texturés à une échelle industrielle dans des dispositifs plus performants et plus respectueux de l'environnement.





Annexe 1

Piles à combustible SOFC

Les piles à combustible SOFC sont des dispositifs qui permettent la génération directe d'énergie électrique à partir de l'oxydation électrochimique d'un combustible, qui peut être de l'hydrogène. Par rapport à la production d'énergie actuelle, la technologie des piles à combustible rend possible la réduction de notre dépendance au pétrole et la diminution associée de notre impact néfaste sur l'environnement [225]–[228]. Leur principe de fonctionnement et les matériaux principalement envisagés en tant qu'électrolyte de SOFC sont explicités en annexe.

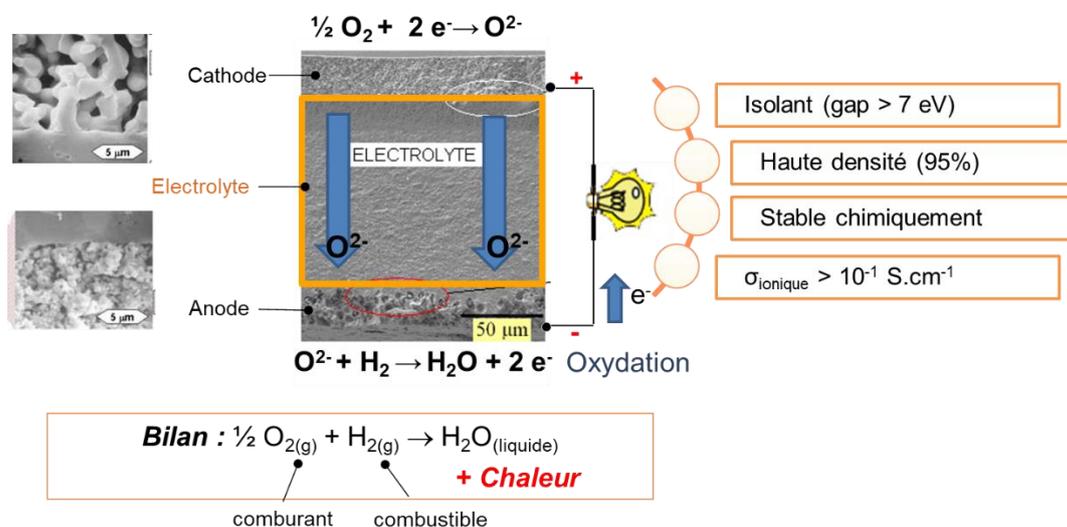
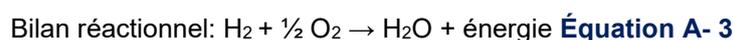
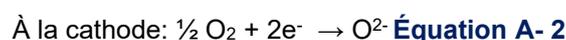
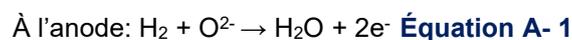


Figure A- 1. Schéma d'une pile à combustible à électrolyte solide (SOFC)

La cellule électrochimique est composée de trois éléments principaux, comme montré à la **Figure A- 1** : l'anode, l'électrolyte et la cathode. A l'anode, le combustible (l'hydrogène, ou autres sources hydrogénées comme le méthane, le gaz naturel, etc.) est oxydé, puis les électrons produits vont circuler à travers un circuit externe vers la cathode, où ils sont consommés dans le processus de réduction de l'oxygène. Pour assurer la continuité de ce circuit électrochimique, des ions doivent être produits et consommés aux électrodes, puis transportés au travers de l'électrolyte. La nature de ces ions va dépendre du type de conducteur ionique utilisé (conducteur anionique ou protonique). On appelle SOFC, les piles à oxyde solide et à conduction anionique, qui seront étudiées dans cette thèse, et PCFC, les piles également à oxyde solide mais avec un conducteur protonique comme électrolyte [227]. Au bilan, et dans le cas d'une SOFC, ces réactions conduisent à la formation d'énergie électrique, d'eau et de chaleur selon les équations redox suivantes :



L'électrolyte, au cœur de la cellule SOFC est responsable de la conduction des ions oxydes de la cathode vers l'anode, où ils participeront à l'oxydation électrochimique du combustible. Par conséquent, il est nécessaire que l'électrolyte ait une conductivité anionique élevée, afin de minimiser les chutes ohmiques, et qu'il soit stable dans le temps en ne souffrant pas d'effets de vieillissement. D'autre part, l'électrolyte doit avoir une conductivité électronique négligeable, pour éviter le passage direct d'électrons à travers lui, et les pertes de tension qui en découlent. Une fonction fondamentale de l'électrolyte est également d'agir comme un séparateur physique de l'anode et de la cathode, en évitant le contact entre les différents gaz. Par conséquent, l'électrolyte doit être étanche aux gaz, ou avoir une densité relative proche de 100%. La dilatation thermique doit être compatible avec les électrodes pour éviter toutes fissurations ou sollicitations mécaniques trop importantes [229]. La température de fonctionnement de la pile à combustible SOFC dépendra presque exclusivement des performances électrochimiques de l'électrolyte. L'épaisseur de ce composé est généralement comprise entre 150 et 250 μm pour optimiser le transport des ions et améliorer l'efficacité du système [226].

Parmi les matériaux ayant des propriétés électrochimiques répondant au cahier des charges imposées par l'électrolyte dans les SOFC, se distinguent les oxydes de type fluorine. Parmi eux, les dérivés de ZrO_2 et CeO_2 sont les plus étudiés [226], [227], [230], [231]. Ils sont généralement dopés avec des éléments aliovalents, afin de générer des défauts, comme des lacunes anioniques, qui facilitent le transport d'espèces ioniques.

Concernant les matériaux à base de zircon, ils présentent de bonnes propriétés thermiques, mécaniques mais surtout de conduction ionique, pour des températures de fonctionnement comprises entre 800°C et 1000°C, lorsque ils sont dopés avec des cations tels que Y^{3+} , Sc^{3+} ou Ca^{2+} [232], [233]. Ce dopage génère une augmentation de la concentration des lacunes ioniques (mécanisme lacunaire), ce qui en fait l'un des meilleurs conducteurs ioniques à haute température. Ce type de matériaux est le plus utilisé comme électrolyte actuellement, dans la conception des piles à combustible du type SOFC. C'est notamment le cas de la composition $\text{Zr}_{0,84}\text{Y}_{0,16}\text{O}_{1,92}$ (ou YSZ : *Yttria-Stabilized Zirconia*), qui est également très stable dans cette gamme de température et sur des longues périodes d'utilisation [231], [232]. Dans cette plage de température, le matériau YSZ présente une conductivité ionique de 0,02 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 800°C et 0,1 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 1000°C [227].

Cependant, les hautes températures de fonctionnement des SOFC, imposées par l'emploi de YSZ comme électrolyte, rendent ces dispositifs plus contraignants dans leur utilisation : gestion des gaz, vieillissement des composants de la pile, etc. L'un des objectifs dans ce domaine est donc de réduire de quelques centaines de degrés le fonctionnement de la SOFC. La conductivité ionique de YSZ, à des températures inférieures à 700°C, chute alors drastiquement et peine à dépasser la valeur de 0,0082 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, insuffisante pour un rendement optimal [234]. L'une des solutions envisageables est de réduire l'épaisseur de l'électrolyte à des valeurs proches de 100 μm , au détriment des propriétés mécaniques (l'électrolyte est alors autosupporté par l'électrode). Une autre option consiste à rechercher et optimiser les proportions de nouveaux dopants. Par exemple, il a été rapporté que le scandium offre une stabilité mécanique et une conductivité supérieure à l'yttrium. Cependant, d'autres inconvénients majeurs tels



que le coût et des phénomènes de transition de phase à basse température freinent son utilisation [233]. Il a également été rapporté qu'un ajout excessif de dopants est contre-productif pour les phénomènes de diffusion ionique en raison du grand nombre de défauts générés dans la structure.

En raison des difficultés rencontrées avec l'électrolyte YSZ et de la nécessité d'abaisser la température de fonctionnement des piles à combustible SOFC [235], d'autres matériaux ont été étudiés pour leurs performances électrochimiques équivalentes voir supérieures, mais à plus basses températures. On retrouve les familles de matériaux à base de cériine, d'oxyde de bismuth ou de molybdène, d'autres à structure pérovskite, et celle étudiée au laboratoire, les oxyapatites. La **Figure A- 2** permet de faire un comparatif des propriétés de conduction de ces différents matériaux, par rapport à la référence YSZ.

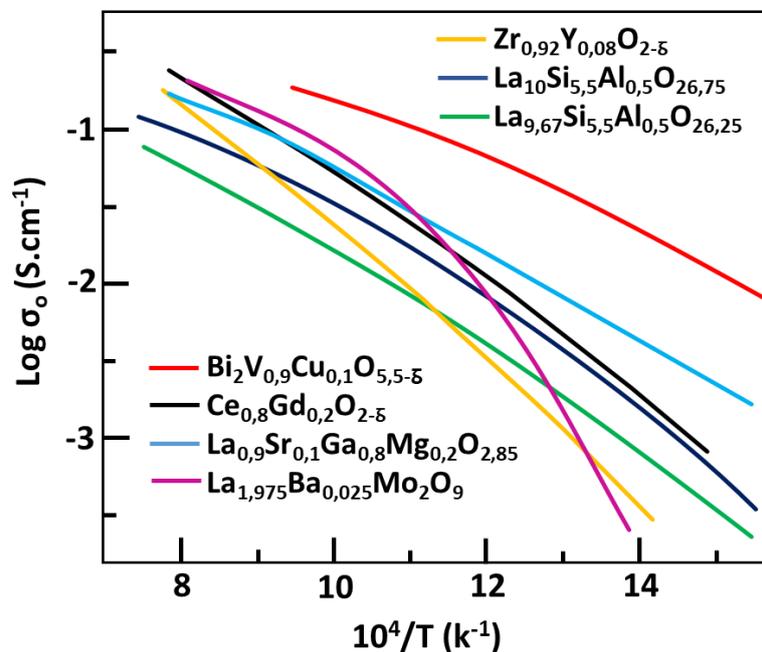


Figure A- 2. Conductivité ionique des différents matériaux étudiés en tant qu'électrolyte de piles à combustible à oxyde solide (SOFC) [234], [236]

Les matériaux, également de structure fluorine, et à base de cériine (CeO₂) dopés avec des espèces trivalentes (Gd³⁺, Sm³⁺, Y³⁺, La³⁺ et Nd³⁺) ou divalentes (Ca²⁺ et Ba²⁺) peuvent présenter des valeurs de conductivité ionique supérieures à celles de la zircone dopée, à des températures modérées (400-700 °C). Par exemple, à une température de 700°C, la cériine substituée avec du gadolinium (GDC : Gd_xCe_{1-x}O_{2-x/2}) présente une conductivité de 7,3x10⁻² S.cm⁻¹ [228], [234], [237]–[240], soit d'un ordre de grandeur supérieur à son homologue YSZ. Cependant, le principal inconvénient de ce matériau est la réduction de Ce (IV) en Ce (III) au-dessus de 600°C et dans des conditions réductrices (faible pression partielle en oxygène), ce qui entraîne une augmentation significative de la contribution électronique à la conductivité totale [227], [231]. Cela génère une chute de tension qui affecte les performances de la pile. Ce type de matériau est d'ailleurs utilisé comme couche intermédiaire entre

l'électrolyte et l'électrode, ou pour la réalisation d'électrolytes bi-couches, plus performants et compatibles chimiquement.

Parmi les autres matériaux utilisés comme électrolytes, les pérovskites (de formule générale ABO_3) se distinguent, et notamment celles dérivées du gallate de lanthane (par exemple $La_{0,9}Sr_{0,1}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_{2,85}$) [227], [241]. La conductivité ionique des dérivés du gallate de lanthane est supérieure à celle des zircons aux températures intermédiaires, et ne présente pas les problèmes de réduction de la cérine [242]. Le problème de ces phases réside cependant dans l'extrême difficulté d'obtenir des composés monophasiques du fait de la formation de phases secondaires lors de la synthèse, et aussi à la volatilisation du gallium sous faible pression partielle d'oxygène [243], [244].

La **Figure A- 2** montre que les composés de la famille BIMEVOX, à base d'oxyde de bismuth ($Bi_2V_{0,9}Cu_{0,1}O_{5,5}$), sont les matériaux avec les valeurs de conductivité ionique les plus élevées sur toute la plage de température [231], [234], [240], [245]. En effet, en 2011, E. Wachsman [235] annonce la possibilité d'abaisser les températures de fonctionnement des SOFC à 350°C en utilisant un électrolyte bi-couche à base d'oxyde de bismuth (ESB : $Er_{0,5}Bi_{1,5}O_3$), excellent conducteur par ions oxyde, associé à une couche protectrice de cérine, stable sous hydrogène mais pouvant présenter de la conduction mixte sous atmosphère réductrice. Cependant, ces matériaux doivent encore être optimisés car ils sont très peu stables sous hydrogène.

Enfin, les électrolytes à base de molybdène LAMOX ($La_2Mo_2O_9$) ont également été étudiés par différents auteurs [231], [234], [240], [246], [247] car ils présentent également une conductivité ionique élevée, dans la gamme de température intermédiaire recherchée. Cependant, des études ont montré que ce matériau présente une stabilité limitée dans des conditions réductrices, en raison de la présence de molybdène, mais il a aussi tendance à réagir avec les matériaux les plus couramment utilisés comme électrodes, c'est pourquoi son utilisation comme électrolyte est encore restreinte.



Références bibliographiques

- [1] J. C. Elliott, R. M. Wilson, S. E. P. Dowker "Apatite structures," *Adv. X-Ray Anal.*, vol. 45, pp. 172–181, 2002.
- [2] J. M. Hughes and J. F. Rakovan, "Structurally robust, chemically diverse: apatite and apatite supergroup minerals," *Elements*, vol. 11, no. 3, pp. 165–170, Jun. 2015, doi: 10.2113/gselements.11.3.165.
- [3] J. Felsche, "Rare earth silicates with the apatite structure," *J. Solid State Chem.*, vol. 5, no. 2, pp. 266–275, Sep. 1972, doi: 10.1016/0022-4596(72)90039-4.
- [4] A. G. Cockbain, "The crystal chemistry of the apatites," *Mineral. Mag. J. Mineral. Soc.*, vol. 36, no. 281, pp. 654–660, Mar. 1968, doi: 10.1180/minmag.1968.036.281.07.
- [5] T. J. White and D. ZhiLi, "Structural derivation and crystal chemistry of apatites," *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.*, vol. 59, no. 1, pp. 1–16, Feb. 2003, doi: 10.1107/S0108768102019894.
- [6] J. C. Elliott, "Hydroxyapatite and nonstoichiometric apatites," in *Studies in Inorganic Chemistry*, vol. 18, no. C, 1994, pp. 111–189.
- [7] K. Mori, K. Yamaguchi, T. Hara, T. Mizugaki, K. Ebitani, and K. Kaneda, "Controlled synthesis of hydroxyapatite-supported palladium complexes as highly efficient heterogeneous catalysts," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, no. 39, pp. 11572–11573, 2002, doi: 10.1021/ja020444q.
- [8] C. L. Kibby and W. K. Hall, "Studies of acid catalyzed reactions. XII. Alcohol decomposition over hydroxyapatite catalysts," *J. Catal.*, vol. 29, no. 1, pp. 144–159, 1973, doi: 10.1016/0021-9517(73)90213-3.
- [9] N. Yamada and M. Katoh, "Feature of lead complexed with dissolved organic matter on lead immobilization by hydroxyapatite in aqueous solutions and soils," *Chemosphere*, vol. 249, p. 126122, 2020, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126122.
- [10] Y. Liu *et al.*, "Immobilization of lead and copper in aqueous solution and soil using hydroxyapatite derived from flue gas desulphurization gypsum," *J. Geochemical Explor.*, vol. 184, pp. 239–246, 2018, doi: 10.1016/j.gexplo.2016.08.006.
- [11] H. Li, X. Guo, and X. Ye, "Screening hydroxyapatite for cadmium and lead immobilization in aqueous solution and contaminated soil: The role of surface area," *J. Environ. Sci. (China)*, vol. 52, pp. 141–150, 2017, doi: 10.1016/j.jes.2016.04.005.
- [12] E. R. Vance, C. J. Ball, B. D. Begg, M. L. Carter, R. A. Day, and G. J. Thorogood, "Pu, U, and Hf incorporation in Gd silicate apatite," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 86, no. 7, pp. 1223–1225, 2003, doi: 10.1111/j.1151-2916.2003.tb03455.x.
- [13] H. H. R. Santoyo, J. M. M. Flores, and A. B. Pingarrón, "Flame spray projection of a bioactive hydroxyapatite coating on Ti₆Al₄V for biomedical applications," *Adv. Mater. Res.*, vol. 716, pp. 291–295, 2013, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.716.291.
- [14] M. Lasgorceix *et al.*, "In vitro and in vivo evaluation of silicated hydroxyapatite and impact of insulin adsorption," *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, vol. 25, no. 10, pp. 2383–2393, 2014, doi: 10.1007/s10856-014-5237-x.
- [15] A. Balamurugan, A. H. S. Rebelo, A. F. Lemos, J. H. G. Rocha, J. M. G. Ventura, and J. M. F. Ferreira, "Suitability evaluation of sol-gel derived Si-substituted hydroxyapatite for dental and maxillofacial applications through in vitro osteoblasts response," *Dent. Mater.*, vol. 24, no. 10, pp. 1374–1380, 2008, doi: 10.1016/j.dental.2008.02.017.
- [16] A. Chesnaud, C. Bogicevic, F. Karolak, C. Estournès, and G. Dezanneau, "Preparation of transparent oxyapatite ceramics by combined use of freeze-drying and spark-plasma sintering," *Chem. Commun.*, no. 15, pp. 1550–1552, 2007, doi: 10.1039/b615524c.
- [17] V. Jokanović, B. Čolović, N. Jović, V. Jokanovic, B. Colovic, and N. Jovic, "The luminescent properties of yttrium oxyapatite doped with Eu³⁺ ions," *Sci. Sinter.*, vol. 46, no. 1, pp. 129–134,



- 2014, doi: 10.2298/SOS1401129J.
- [18] L. K. Bharat, S. R. Dugasani, G. Seeta Rama Raju, and J. S. Yu, "Preparation of Eu^{3+} ions activated $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ oxyapatite nanophosphors through two-step surfactant-free method and their optical and electrical properties," *Nanotechnology*, vol. 28, no. 37, 2017, doi: 10.1088/1361-6528/aa7dad.
- [19] A. Mineshige, M. Momai, A. Matsumaru, S. Yagi, and T. Yazawa, "Electrical Properties of Oxyapatite-Type Solid Electrolyte and Its Application to Solid Oxide Fuel Cell," *ECS Trans.*, vol. 91, no. 1, pp. 1129–1138, 2019, doi: 10.1149/09101.1129ecst.
- [20] S. Celerier, C. Laberty-Robert, F. Ansart, C. Calmet, and P. Stevens, "Synthesis by sol-gel route of oxyapatite powders for dense ceramics: Applications as electrolytes for solid oxide fuel cells," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 25, no. 12 SPEC. ISS., pp. 2665–2668, 2005, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.197.
- [21] K. Ueda *et al.*, "C-axis oriented apatite-type silicates as solid electrolytes," *ECS Trans.*, vol. 57, no. 1, pp. 1143–1149, Oct. 2013, doi: 10.1149/05701.1143ecst.
- [22] W. Zhang, P. Li, X. Duan, S. Liu, and Z. Wang, "Enhanced broadband excitable near-infrared luminescence in $\text{Ce}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped oxyapatite based glass ceramics," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 582, no. August 2019, p. 411898, 2020, doi: 10.1016/j.physb.2019.411898.
- [23] E. K. Keler, N. A. Godina, and E.P. Savchenko, "Reactions in the solid phase between silica and praseodymium oxide.," pp. 1619–1623, 1961, doi: 10.1007/BF00911428.
- [24] A. I. Leonov, V. S. Rudenko, and E. K. Keler, "Reactions between Ce_2O_3 and SiO_2 at high temperatures.," pp. 1797–1804, 1961.
- [25] E. K. Keler, N. A. Godina, and E.P. Savchenko, "Reactions in the solid phase of silica with oxides of rare earth elements (La_2O_3 , Nd_2O_3 , Gd_2O_3).," *Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.*, pp. 1613–1618, 1961.
- [26] K. Kobayashi and Y. Sakka, "Rudimental research progress of rare-earth silicate oxyapatites: Their identification as a new compound until discovery of their oxygen ion conductivity," *J. Ceram. Soc. Japan*, vol. 122, no. 1428, pp. 649–663, 2014, doi: 10.2109/jcersj2.122.649.
- [27] J. Felsche, "The crystal chemistry of the rare-earth silicates," in *Structure and Bonding*, 1973, pp. 99–197.
- [28] N. A. Toropov and I. A. Bondar', "Rare-earth silicates," *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.*, vol. 9, no. 2, pp. 145–148, Feb. 1960, doi: 10.1007/BF00942881.
- [29] N. A. Toropov and I. A. Bondar', "Silicates of rare-earth elements," *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.*, vol. 10, no. 5, pp. 682–687, May 1961, doi: 10.1007/BF00905927.
- [30] M. Ibrahim, M. Labaki, J. M. Giraudon, and J. F. Lamonier, "Hydroxyapatite, a multifunctional material for air, water and soil pollution control: A review," *J. Hazard. Mater.*, vol. 383, no. August 2019, p. 121139, 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.121139.
- [31] A. Madani, I. Sobrados, A. Inoubli, S. Chefi, M. Kahlaoui, and J. Sanz, " ^{29}Si MAS-NMR study of oxide conductors derived from the apatite-type $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ compound," *Ionics (Kiel)*, vol. 16, no. 8, pp. 723–731, Nov. 2010, doi: 10.1007/s11581-010-0457-7.
- [32] H. Okudera, Y. Masubuchi, S. Kikkawa, and A. Yoshiasa, "Structure of oxide ion-conducting lanthanum oxyapatite, $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$," *Solid State Ionics*, vol. 176, no. 15–16, pp. 1473–1478, 2005, doi: 10.1016/j.ssi.2005.02.014.
- [33] T. Iwata *et al.*, "Structural change of oxide-ion-conducting lanthanum silicate on heating from 295 to 1073 K," *Solid State Ionics*, vol. 178, no. 27–28, pp. 1523–1529, Nov. 2007, doi: 10.1016/j.ssi.2007.09.006.
- [34] O. Masson *et al.*, "Local structure and oxide-ion conduction mechanism in apatite-type lanthanum silicates," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 18, no. 1, pp. 644–653, Dec. 2017, doi: 10.1080/14686996.2017.1362939.
- [35] Y. Masubuchi, M. Higuchi, T. Takeda, and S. Kikkawa, "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*, vol. 177, no. 3–4, pp. 263–268, 2006, doi: 10.1016/j.ssi.2005.09.015.
- [36] J. R. Tolchard, M. S. Islam, and P. R. Slater, “Defect chemistry and oxygen ion migration in the apatite-type materials $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ and $\text{La}_8\text{Sr}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$,” *J. Mater. Chem.*, vol. 13, no. 8, pp. 1956–1961, 2003, doi: 10.1039/b302748c.
- [37] E. Béchade *et al.*, “Diffusion path and conduction mechanism of oxide ions in apatite-type lanthanum silicates,” *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 12, pp. 2508–2517, Jun. 2009, doi: 10.1021/cm900783j.
- [38] L. León-reina, J. M. Porras-vázquez, E. R. Losilla, and M. A. G. Aranda, “Interstitial oxide positions in oxygen-excess oxy-apatites,” vol. 177, pp. 1307–1315, 2006, doi: 10.1016/j.ssi.2006.05.034.
- [39] L. León-Reina, J. M. Porras-Vázquez, E. R. Losilla, D. V. Sheptyakov, A. Llobet, and M. A. G. Aranda, “Low temperature crystal structures of apatite oxygen-conductors containing interstitial oxygen,” *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, vol. 2, no. 20, pp. 2058–2064, 2007, doi: 10.1039/b616211h.
- [40] L. León-Reina *et al.*, “Interstitial oxygen in oxygen-stoichiometric apatites,” *J. Mater. Chem.*, vol. 15, no. 25, pp. 2489–2498, 2005, doi: 10.1039/b503374h.
- [41] S. Nakayama and M. Sakamoto, “Electrical properties of new type high oxide ionic conductor $\text{RE}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ (RE = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy),” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 18, no. 10, pp. 1413–1418, 1998, doi: 10.1016/s0955-2219(98)00032-6.
- [42] B. Li, W. Liu, and W. Pan, “Synthesis and electrical properties of apatite-type $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$,” *J. Power Sources*, vol. 195, pp. 2196–2201, 2010, doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.10.088.
- [43] S. Nakayama, Y. Higuchi, M. Sugawara, A. Makiya, K. Uematsu, and M. Sakamoto, “Fabrication of c-axis-oriented apatite-type polycrystalline $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ ceramic and its anisotropic oxide ionic conductivity,” *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 1, pp. 1221–1224, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2013.05.136.
- [44] H. Yoshioka, “Oxide ionic conductivity of apatite-type lanthanum silicates,” *J. Alloys Compd.*, vol. 408–412, no. July 2004, pp. 649–652, 2006, doi: 10.1016/j.jallcom.2004.12.180.
- [45] S. Nakayama, T. Kageyama, H. Aono, and Y. Sadaoka, “Ionic conductivity of lanthanoid silicates, $\text{Ln}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ (Ln = La, Nd, Sm, Gd, Dy, Y, Ho, Er and Yb),” *J. Mater. Chem.*, vol. 5, no. 11, p. 1801, 1995, doi: 10.1039/jm9950501801.
- [46] S. Tao and J. T. Irvine, “Preparation and characterisation of apatite-type lanthanum silicates by a sol-gel process,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 36, no. 7–8, pp. 1245–1258, May 2001, doi: 10.1016/S0025-5408(01)00625-0.
- [47] M. Higuchi, Y. Masubuchi, S. Nakayama, S. Kikkawa, and K. Kodaira, “Single crystal growth and oxide ion conductivity of apatite-type rare-earth silicates,” *Solid State Ionics*, vol. 174, no. 1–4, pp. 73–80, Oct. 2004, doi: 10.1016/j.ssi.2004.05.028.
- [48] A. N. Christensen *et al.*, “Synthesis, crystal growth and structure investigations of rare-earth disilicates and rare-earth oxyapatites,” *Acta Chem. Scand.*, vol. 51, no. 1, pp. 37–43, 1997, doi: 10.3891/acta.chem.scand.51-0037.
- [49] A. Najib, J. E. H. Sansom, J. R. Tolchard, P. R. Slater, and M. S. Islam, “Doping strategies to optimise the oxide ion conductivity in apatite-type ionic conductors,” *Dalt. Trans.*, no. 19, p. 3106, 2004, doi: 10.1039/b401273a.
- [50] X. G. Cao and S. P. Jiang, “Synthesis and characterization of lanthanum silicate oxyapatites co-doped with A (A = Ba, Sr, and Ca) and Fe for solid oxide fuel cells,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 48, pp. 20739–20747, 2014, doi: 10.1039/c4ta04616a.
- [51] Y. Feng, L. Dai, W. Meng, Z. He, Y. Li, and L. Wang, “Microstructure and electrical conductivity of alkaline elements doped apatite-type $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ electrolytes,” *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 1, pp. 289–295, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.09.153.
- [52] H. Yoshioka and S. Tanase, “Magnesium doped lanthanum silicate with apatite-type structure as an electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells,” *Solid State Ionics*, vol. 176, no. 31–34, pp. 2395–2398, Oct. 2005, doi: 10.1016/j.ssi.2005.06.026.

- [53] H. Yoshioka, "Enhancement of ionic conductivity of apatite-type lanthanum silicates doped with cations," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 90, no. 10, pp. 3099–3105, 2007, doi: 10.1111/j.1551-2916.2007.01862.x.
- [54] A. R. Noviyanti, D. R. Eddy, and A. Anshari, "Synthesis of the Bi-doped apatite-type phases $\text{La}_{10-x}\text{Bi}_x\text{Si}_6\text{O}_{27}$ ($x = 0.5$, and 1) by hydrothermal method," *Procedia Chem.*, vol. 17, pp. 16–20, 2015, doi: 10.1016/j.proche.2015.12.111.
- [55] T. Funahashi *et al.*, "Effect of cation doping on ionic conductivity and crystal structure of oxyapatite-type lanthanum silicates," *Solid State Ionics*, vol. 289, pp. 106–112, 2016, doi: 10.1016/j.ssi.2016.03.004.
- [56] S. Nakayama, H. Aono, and Y. Sadaoka, "Ionic conductivity of $\text{Ln}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ and Dy)," *Chemistry Letters*, vol. 24, no. 6, pp. 431–432, 1995, doi: 10.1246/cl.1995.431.
- [57] S. Nakayama, Y. Higuchi, Y. Kondo, and M. Sakamoto, "Effects of cation- or oxide ion-defect on conductivities of apatite-type La – Ge – O system ceramics," vol. 170, pp. 219–223, 2004, doi: 10.1016/j.ssi.2004.02.023.
- [58] M. Y. Gorshkov, A. D. Neuimin, N. M. Bogdanovich, Y. V. Danilov, and L. A. Dunyushkina, "Electrophysical characteristics and stability of solid apatite-like electrolytes $\text{La}_x\text{Si}_6\text{O}_{12+1.5x}$ and $\text{La}_x\text{Ge}_6\text{O}_{12+1.5x}$," vol. 43, no. 6, pp. 756–763, 2007, doi: 10.1134/S102319350706016X.
- [59] H. Arikawa, H. Nishiguchi, T. Ishihara, and Y. Takita, "Oxide ion conductivity in Sr-doped $\text{La}_{10}\text{Ge}_6\text{O}_{27}$ apatite oxide," vol. 137, pp. 31–37, 2000.
- [60] J. E. H. Sansom and P. R. Slater, "Oxide ion conductivity in the mixed Si/Ge apatite-type phases $\text{La}_{9.33}\text{Si}_{6-x}\text{Ge}_x\text{O}_{26}$," *Solid State Ionics*, vol. 167, no. 1–2, pp. 23–27, 2004, doi: 10.1016/j.ssi.2003.12.015.
- [61] L. Malavasi, A. J. Fisher, and M. S. Islam, "Oxide-ion and proton conducting electrolyte materials for clean energy applications : structural and mechanistic features," 2010, doi: 10.1039/b915141a.
- [62] E. J. Abram, C. A. Kirk, D. C. Sinclair, and A. R. West, "Synthesis and characterisation of lanthanum germanate-based apatite phases," vol. 176, pp. 1941–1947, 2005, doi: 10.1016/j.ssi.2005.05.016.
- [63] K. Fukuda *et al.*, "Crystal structure and oxide-ion conductivity of highly grain-aligned polycrystalline lanthanum germanate oxyapatite grown by reactive diffusion between solid La_2GeO_5 and Gases [$\text{GeO} + 1/2\text{O}_2$]," 2015, doi: 10.1021/acs.cgd.5b00509.
- [64] H. Banno *et al.*, "Kinetics of reactive diffusion between solid La_2GeO_5 and gases [$\text{GeO}+1/2\text{O}_2$]," *J. Ceram. Soc. Japan*, vol. 125, no. 6, pp. 524–527, 2017, doi: 10.2109/jcersj2.17021.
- [65] Y. Higuchi, M. Sugawara, K. Onishi, M. Sakamoto, and S. Nakayama, "Oxide ionic conductivities of apatite-type lanthanum silicates and germanates and their possibilities as an electrolyte of lower temperature operating SOFC," 2009, doi: 10.1016/j.ceramint.2009.10.022.
- [66] L. Leo *et al.*, "Crystalchemistry and Oxide Ion Conductivity in the Lanthanum Oxygermanate Apatite Series," *Chem. Mater.*, no. 2, pp. 2099–2108, 2003, doi: 10.1021/cm031017u.
- [67] J. E. H. Sansom, L. Hildebrandt, and P. R. Slater, "An investigation of the synthesis and conductivities of La-Ge-O based systems," *Ionics (Kiel)*, vol. 8, pp. 4–9, 2002.
- [68] E. Kendrick, M. S. Islam, P. R. Slater, M. Saiful, and P. R. Slater, "Developing apatites for solid oxide fuel cells : insight into structural , transport and doping properties," *J. Mater. Chem.*, vol. 17, no. 30, pp. 3104–3111, 2007, doi: 10.1039/b704426g.
- [69] S. M. Hosseini and A. Navrotsky, "Energetic effects of substitution of La-Nd and Si-Ge oxyapatite-type materials," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 96, no. 12, pp. 3915–3919, 2013, doi: 10.1111/jace.12705.
- [70] S. Nakayama and M. Highchi, "Electrical properties of apatite-type oxide ionic conductors $\text{RE}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Nd}$ and Sm) single crystals," *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 20, no. 10, pp. 913–915, 2001, doi: 10.1023/A:1010928800227.
- [71] S. Nakayama, M. Sakamoto, M. Highchi, and K. Kodaira, "Ionic conductivities of apatite type $\text{Nd}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1.5x-12}$ ($X = 9.20$ and 9.33) single crystals," *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 19, no. 2, pp. 91–

- 93, 2000, doi: 10.1023/A:1006674708833.
- [72] J. E. H. H. Sansom, E. Kendrick, J. R. Tolchard, M. S. Islam, and P. R. Slater, "A comparison of the effect of rare earth vs Si site doping on the conductivities of apatite-type rare earth silicates," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 10, no. 8, pp. 562–568, Aug. 2006, doi: 10.1007/s10008-006-0129-8.
- [73] S. M. Hosseini, T. Shvareva, and A. Navrotsky, "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*, 2013, doi: 10.1016/j.ssi.2012.12.012.
- [74] J. R. Tolchard, P. R. Slater, and M. S. Islam, "Insight into doping effects in apatite silicate ionic conductors," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 17, no. 14, pp. 2564–2571, 2007, doi: 10.1002/adfm.200600789.
- [75] J. E. H. Sansom, D. Richings, and P. R. Slater, "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*, vol. 139, no. 3–4, pp. 205–210, 2001, doi: 10.1016/S0167-2738(00)00835-3.
- [76] J. McFarlane, S. Barth, M. Swaffer, J. E. H. Sansom and P. R. Slater, "Synthesis and conductivities of the apatite-type systems, $\text{La}_{9.33+x}\text{Si}_{6-y}\text{M}_y\text{O}_{26+z}$ (M=Co, Fe, Mn) and $\text{La}_8\text{Mn}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$," *Ionics (Kiel)*, vol. 8, no. 1–2, pp. 149–154, Jan. 2002, doi: 10.1007/BF02377766.
- [77] P. R. Slater and J. E. H. Sansom, "The synthesis and characterisation of new apatite-type oxide ion conductors," *Solid State Phenom.*, vol. 90–91, pp. 195–200, 2003, doi: 10.4028/www.scientific.net/SSP.90-91.195.
- [78] H. Yoshioka, "High oxide ion conductivity in Mg-doped $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ with apatite-type structure," *Chem. Lett.*, vol. 33, no. 4, pp. 392–393, Apr. 2004, doi: 10.1246/cl.2004.392.
- [79] E. J. Abram, D. C. Sinclair, and A. R. West, "A novel enhancement of ionic conductivity in the cation-deficient apatite $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$," *J. Mater. Chem.*, vol. 11, no. 8, pp. 1978–1979, 2001, doi: 10.1039/b104006p.
- [80] J. E. H. Sansom and P. R. Slater, "Synthesis and conductivities of the apatite-type phases, $\text{La}_{9.33}\text{Si}_{6-x}\text{Ge}_x\text{O}_{26}$, $\text{La}_9\text{BaSi}_{6-x}\text{Ge}_x\text{O}_{26.5}$ and related titanium doped systems," *Solid State Phenom.*, pp. 1156–1164, 2005, doi: 10.1149/200507.1156PV.
- [81] P.R. Slater, J.E.H. Sansom, J.R. Tolchard and M. S Islam "The synthesis and characterisation of Ge containing apatite-type oxide ion conductors," *Mater. Res. Soc.*, vol. 756, no. figure 1, pp. 2–7, 2003.
- [82] E. Kendrick, M. Islam, and P. Slater, "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*, vol. 177, no. 39–40, pp. 3411–3416, Jan. 2007, doi: 10.1016/j.ssi.2006.10.013.
- [83] P. J. Panteix, E. Béchade, I. Julien, P. Abélard, and D. Bernache-Assollant, "Influence of anionic vacancies on the ionic conductivity of silicated rare earth apatites," *Mater. Res. Bull.*, vol. 43, no. 5, pp. 1223–1231, May 2008, doi: 10.1016/j.materresbull.2007.05.030.
- [84] L. León-Reina, E. R. Losilla, M. Martínez-Lara, S. Bruque, and M. A. G. Aranda, "Interstitial oxygen conduction in lanthanum oxy-apatite electrolytes," *J. Mater. Chem.*, vol. 14, no. 7, pp. 1142–1149, 2004, doi: 10.1039/b315257j.
- [85] A. Pons *et al.*, "Structural modifications of lanthanum silicate oxyapatite exposed to high water pressure," *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2017, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.12.034.
- [86] M. S. Islam, J. R. Tolchard, and P. R. Slater, "An apatite for fast oxide ion conduction" *Chem. Commun.*, vol. 9, no. 13, p. 1486, 2003, doi: 10.1039/b301179h.
- [87] A. Vincent, S. B. Savignat, and F. Gervais, "Elaboration and ionic conduction of apatite-type lanthanum silicates doped with Ba, $\text{La}_{10-x}\text{Ba}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{3-x/2}$ with $x=0.25-2$," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, no. 2–3, pp. 1187–1192, Jan. 2007, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2006.05.090.
- [88] J. E. H. Sansom, J. R. Tolchard, M. S. Islam, D. Apperley, and P. R. Slater, "Solid state ^{29}Si NMR studies of apatite-type oxide ion conductors," *J. Mater. Chem.*, vol. 16, no. 15, p. 1410, 2006,

- doi: 10.1039/b600122j.
- [89] A. Jones, P. R. Slater, and M. S. Islam, "Local defect structures and ion transport mechanisms in the oxygen-excess apatite $\text{La}_{9.67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2.5}$," *Chem. Mater.*, vol. 20, no. 17, pp. 5055–5060, 2008.
- [90] K. Fukuda *et al.*, "Oxide-ion conductivity of highly c-axis-oriented apatite-type lanthanum silicate polycrystal formed by reactive diffusion between La_2SiO_5 and La_2SiO_7 ," *Chem. Mater.*, vol. 23, no. 24, pp. 5474–5483, Dec. 2011, doi: 10.1021/cm2029905.
- [91] T. Liao, T. Sasaki, S. Suehara, and Z. Sun, "Position preference and diffusion path of an oxygen ion in apatite-type lanthanum silicate $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$: A density functional study," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 9, pp. 3234–3242, 2011, doi: 10.1039/c0jm02473b.
- [92] K. Matsunaga and K. Toyoura, "First-principles analysis of oxide-ion conduction mechanism in lanthanum silicate," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 15, pp. 7265–7273, 2012, doi: 10.1039/c2jm16283k.
- [93] K. Imaizumi, K. Toyoura, A. Nakamura, and K. Matsunaga, "Strong correlation in 1D oxygen-ion conduction of apatite-type lanthanum silicate," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 27, no. 36, p. 365601, 2015, doi: 10.1088/0953-8984/27/36/365601.
- [94] P. R. Slater, J. E. H. Sansom, and J. R. Tolchard, "Development of apatite-type oxide ion conductors," *Chem. Rec.*, vol. 4, no. 6, pp. 373–384, 2004, doi: 10.1002/tcr.20028.
- [95] P. J. Panteix, I. Julien, P. Abélard, and D. Bernache-Assollant, "Influence of porosity on the electrical properties of $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ oxyapatite," *Ceram. Int.*, vol. 34, no. 7, pp. 1579–1586, 2008, doi: 10.1016/j.ceramint.2007.05.004.
- [96] P. J. Panteix, "Synthese et caracterisation de conducteurs ioniques a structure apatitique," thèse de doctorat, Université de Limoges, 2005.
- [97] A. Mineshige *et al.*, "Preparation of lanthanum silicate electrolyte with high conductivity and high chemical stability," *Solid State Ionics*, vol. 319, pp. 223–227, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.ssi.2018.02.002.
- [98] J. E. H. Sansom and P. R. Slater, "The Synthesis and Conductivities of the Apatite-Type Phases $\text{La}_{9.33}\text{Si}_{6-x}\text{Ge}_x\text{O}_{26}$," *Solid State Phenom.*, vol. 90–91, pp. 189–194, 2003, doi: 10.4028/www.scientific.net/ssp.90-91.189.
- [99] J. M. Porrás-Vázquez, E. R. Losilla, L. León-Reina, D. Marrero-López, and M. A. G. Aranda, "Microstructure and oxide ion conductivity in a dense $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ oxy-apatite," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 92, no. 5, pp. 1062–1068, 2009, doi: 10.1111/j.1551-2916.2009.03032.x.
- [100] R. Schmidt, "Impedance spectroscopy of electroceramics," in *Ceramic Materials Research Trends*, Paul B. Lin, Ed. Cambridge, 2007, pp. 321–350.
- [101] W. Liu, T. Tsuchiya, S. Miyoshi, S. Yamaguchi, K. Kobayashi, and W. Pan, "The effect of local structure on ionic conductivity of apatite-type $\text{La}_{9.5}\text{Si}_6\text{O}_{26.25}$," *J. of Power Sources.*, vol. 248, pp. 685–689, 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.10.011.
- [102] L. Zhang, H. Q. He, H. Wu, C. Z. Li, and S. P. Jiang, "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," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 11, pp. 6862–6874, 2011, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.02.123.
- [103] C. Bonhomme, S. Beudet-Savignat, T. Chartier, A. Maître, A. L. Sauvet, and B. Soulestin, "Sintering kinetics and oxide ion conduction in Sr-doped apatite-type lanthanum silicates, $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$," *Solid State Ionics*, vol. 180, no. 36–39, pp. 1593–1598, 2009, doi: 10.1016/j.ssi.2009.10.009.
- [104] S. Nakayama *et al.*, "Oxide ionic conductivity of apatite type $\text{Nd}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ single crystal," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 19, pp. 507–510, 1999, doi: 10.1016/s0955-2219(98)00215-5.
- [105] S. Nakayama, A. Ikesue, Y. Higuchi, M. Sugawara, and M. Sakamoto, "Growth of single-crystals of apatite-type oxide ionic conductor from sintered ceramics by a seeding method," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 33, no. 2, pp. 207–210, 2013, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2012.09.013.
- [106] M. Higuchi, H. Katase, K. Kodaira, and S. Nakayama, "Float zone growth and characterization

- of $\text{Pr}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ and $\text{Sm}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ single crystals with an apatite structure,” vol. 218, pp. 282–286, 2000, doi: 10.1016/S0022-0248(00)00577-7.
- [107] K. Fukuda *et al.*, “Anisotropy of oxide-ion conduction in apatite-type lanthanum silicate,” *Solid State Ionics*, vol. 217, pp. 40–45, Jun. 2012, doi: 10.1016/j.ssi.2012.04.018.
- [108] K. Fukuda, R. Watanabe, M. Oyabu, R. Hasegawa, T. Asaka, and H. Yoshida, “Oxide-ion conductivity enhancement of polycrystalline lanthanum silicate oxyapatite induced by BaO doping and grain alignment,” *Cryst. Growth Des.*, vol. 16, no. 8, pp. 4519–4525, 2016, doi: 10.1021/acs.cgd.6b00638.
- [109] K. Fukuda *et al.*, “Morphology and oxide-ion conductivity of flux grown single crystals of BaO-doped lanthanum silicate oxyapatite,” *Solid State Ionics*, vol. 346, no. January, p. 115219, 2020, doi: 10.1016/j.ssi.2019.115219.
- [110] K. Fukuda *et al.*, “Well-aligned polycrystalline lanthanum silicate oxyapatite grown by reactive diffusion between solid La_2SiO_5 and gases $[\text{SiO}+1/2\text{O}_2]$,” *J. Solid State Chem.*, vol. 235, pp. 1–6, Mar. 2016, doi: 10.1016/j.jssc.2015.12.007.
- [111] Z. L. Dong, Y. Q. Shen, and Z. L. Dong, “Photoluminescence properties and TEM characterization of europium doped silicate oxyapatite $\text{Sr}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$,” *Microsc. Microanal.*, vol. 18, no. Suppl 2, pp. 1904–1905, Jul. 2012, doi: 10.1017/S1431927612011373.
- [112] W. Wang, H. Yang, Y. Liu, X. Yun, Y. Wei, and G. Li, “Photoluminescence control and abnormal Eu^{3+} orange emission in Ln^{3+} ($\text{Ln}^{3+} = \text{Ce}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$) doped oxyapatite-type phosphors,” *CrystEngComm*, vol. 22, no. 2, pp. 311–319, 2020, doi: 10.1039/C9CE01768B.
- [113] N. M. Abdul-Jabbar, D. L. Poerschke, C. Gabbett, and C. G. Levi, “Phase equilibria in the zirconia–yttria/gadolinia–silica systems,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 38, no. 9, pp. 3286–3296, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.03.020.
- [114] D. L. Poerschke, T. L. Barth, and C. G. Levi, “Equilibrium relationships between thermal barrier oxides and silicate melts,” *Acta Mater.*, vol. 120, pp. 302–314, 2016, doi: 10.1016/j.actamat.2016.08.077.
- [115] D. L. Poerschke and C. G. Levi, “Phase equilibria in the calcia-gadolinia-silica system,” *J. Alloys Compd.*, vol. 695, pp. 1397–1404, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.10.263.
- [116] D. L. Poerschke and C. G. Levi, “Effects of cation substitution and temperature on the interaction between thermal barrier oxides and molten CMAS,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, no. 2, pp. 681–691, Feb. 2015, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.09.006.
- [117] E. Béchade *et al.*, “Synthesis of lanthanum silicate oxyapatite materials as a solid oxide fuel cell electrolyte,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, no. 14, pp. 2717–2724, Oct. 2008, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.03.045.
- [118] H. Gasparyan, S. Neophytides, D. Niakolas, V. Stathopoulos, T. Kharlamova, and V. Sadykov, “Synthesis and characterization of doped apatite-type lanthanum silicates for SOFC applications,” *Solid State Ionics*, vol. 192, no. 1, pp. 158–162, 2011, doi: 10.1016/j.ssi.2010.11.025.
- [119] N. Vitorino, F. A. C. Oliveira, T. Marcelo, J. C. C. Abrantes, and B. Trindade, “Electrical characterization of $\text{La}_{9.33}\text{Si}_2\text{Ge}_4\text{O}_{26}$ oxyapatite for prospective intermediate-temperature solid oxide fuel cells,” *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 4, pp. 3847–3853, 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.12.043.
- [120] S. B. Savignat, A. Lima, C. Barthet, and A. Henry, “Elaboration and ionic conduction of apatite-type rare earth oxides,” *Proc. Electrochem. Soc.*, vol. 07, no. 1, pp. 372–378, Jan. 2003, doi: 10.1149/200307.0372PV.
- [121] A. Pons *et al.*, “Study of the formation of the apatite-type phases $\text{La}_{9.33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$ synthesized from a lanthanum oxycarbonate $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$,” *Solid State Sci.*, vol. 38, pp. 150–155, Dec. 2014, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2014.10.013.
- [122] C. Bonhomme, “Elaboration par coulage en bande et étude d’une cellule SOFC fonctionnant à 700°C,” Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2008.
- [123] A. Pons, “Élaboration, caractérisation et modélisation des mécanismes de conduction de

- matériaux céramiques conducteurs anioniques et protoniques,” Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2014.
- [124] G. Lèveque “Matériau de type apatite pour pile à combustible : élaboration , caractérisations électrique et structurale, mise en forme,” Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2012.
- [125] S. Lebrette, “Influence de l'éthanol sur la dispersion du rutile en milieu aqueux Elaboration de couches céramiques par électrophorèse,” Univestité de Limoges, 2002.
- [126] E. Jothinathan, K. Vanmeensel, J. Vleugels, and O. Van der Biest, “Synthesis of nano-crystalline apatite type electrolyte powders for solid oxide fuel cells,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 30, no. 7, pp. 1699–1706, May 2010, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.01.003.
- [127] X. G. Cao, S. P. Jiang, and Y. Y. Li, “Synthesis and characterization of calcium and iron co-doped lanthanum silicate oxyapatites by sol–gel process for solid oxide fuel cells,” *J. Power Sources*, vol. 293, pp. 806–814, Oct. 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.06.008.
- [128] S. Célérier, C. Laberty, F. Ansart, P. Lenormand, and P. Stevens, “New chemical route based on sol–gel process for the synthesis of oxyapatite $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$,” *Ceram. Int.*, vol. 32, no. 3, pp. 271–276, Jan. 2006, doi: 10.1016/j.ceramint.2005.03.001.
- [129] W. Liu, S. Yamaguchi, T. Tsuchiya, S. Miyoshi, K. Kobayashi, and W. Pan, “Sol–gel synthesis and ionic conductivity of oxyapatite-type $\text{La}_{9.33+x}\text{Si}_6\text{O}_{26+1.5x}$,” *J. Power Sources*, vol. 235, pp. 62–66, Aug. 2013, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.01.194.
- [130] G. Tzvetkov and N. Minkova, “Mechanochemical stimulation of the synthesis of lanthanum oxyapatite,” *Mater. Lett.*, vol. 39, no. 6, pp. 354–358, Jun. 1999, doi: 10.1016/S0167-577X(99)00034-8.
- [131] V. V. Zyryanov, “Mechanochemical synthesis of complex oxides,” *Russ. Chem. Rev.*, vol. 77, no. 2, pp. 105–135, Feb. 2008, doi: 10.1070/RC2008v077n02ABEH003709.
- [132] H. Schmalzried, “Solid-state reactions between oxides,” in *Defects and transport in oxides*, 1974, pp. 83–106.
- [133] E. R. Kupp, S. Kochawattana, S.-H. Lee, S. Misture, and G. L. Messing, “Particle size effects on yttrium aluminum garnet (YAG) phase formation by solid-state reaction,” *J. Mater. Res.*, vol. 29, no. 19, pp. 2303–2311, Oct. 2014, doi: 10.1557/jmr.2014.224.
- [134] J. R. R. González-Velasco, R. Ferret, R. López-Fonseca, and M. A. A. Gutiérrez-Ortiz, “Influence of particle size distribution of precursor oxides on the synthesis of cordierite by solid-state reaction,” *Powder Technol.*, vol. 153, no. 1, pp. 34–42, May 2005, doi: 10.1016/j.powtec.2005.01.022.
- [135] K. Kobayashi, K. Hirai, T. S. Suzuki, T. Uchikoshi, T. Akashi, and Y. Sakka, “Sinterable powder fabrication of lanthanum silicate oxyapatite based on solid-state reaction method,” *J. Ceram. Soc. Japan*, vol. 123, no. 4, pp. 274–279, 2015, doi: 10.2109/jcersj2.123.274.
- [136] M. Leskela and K. Jyrkas, “Effect of Flux Materials on the Reaction of Y_2O_3 and SiO_2 ,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 70, no. 7, pp. C-160–C-161, Jul. 1987, doi: 10.1111/j.1151-2916.1987.tb05695.x.
- [137] T. Nakao, A. Mineshige, Y. Ohnishi, M. Kobune, T. Yazawa, and H. Yoshioka, “Ionic and Electronic Conductivities for $\text{Ln}_{9.33+x}\text{Si}_6\text{O}_{26+1.5x}$ under Various Conditions,” *ECS Meet. Abstr.*, vol. 13, no. 26, pp. 39–45, 2008, doi: 10.1149/ma2008-01/10/402.
- [138] A. Mineshige, T. Nakao, M. Kobune, T. Yazawa, and H. Yoshioka, “Electrical and Interfacial Properties for a New Class of Oxide Ionic Conductors, $\text{La}_{9.33+x}\text{Si}_6\text{O}_{26+1.5x}$,” *ECS Trans.*, vol. 13, no. 26, pp. 31–38, Dec. 2008, doi: 10.1149/1.3050374.
- [139] Y. Ohnishi, A. Mineshige, Y. Daiko, M. Kobune, H. Yoshioka, and T. Yazawa, “Effect of transition metal additives on electrical conductivity for La-excess-type lanthanum silicate,” *Solid State Ionics*, vol. 181, no. 37–38, pp. 1697–1701, 2010, doi: 10.1016/j.ssi.2010.09.031.
- [140] P. J. Panteix, I. Julien, D. Bernache-Assollant, and P. Abélard, “Synthesis and characterization of oxide ions conductors with the apatite structure for intermediate temperature SOFC,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 95, no. 2–3, pp. 313–320, 2006, doi: 10.1016/j.matchemphys.2005.06.040.
- [141] S. Lambert *et al.*, “Structural investigation of $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ and $\text{La}_9\text{AESi}_6\text{O}_{26+\delta}$ doped apatites-type

- lanthanum silicate (AE=Ba, Sr and Ca) by neutron powder diffraction," *J. Solid State Chem.*, vol. 179, no. 8, pp. 2602–2608, Aug. 2006, doi: 10.1016/j.jssc.2006.04.056.
- [142] J. Brinker and G. Scherer, "Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing," *Academic press, INC*, 1990.
- [143] M. M. Vieira, J. C. Oliveira, A. L. Shaula, B. Trindade, and A. Cavaleiro, "Structure and ionic conductivity of reactively sputtered apatite-type lanthanum silicate thin films," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 247, pp. 14–19, 2014, doi: 10.1016/j.surfcoat.2014.02.064.
- [144] M. M. Vieira, J. C. Oliveira, A. L. Shaula, A. Cavaleiro, and B. Trindade, "Lanthanum silicate thin films for SOFC electrolytes synthesized by magnetron sputtering and subsequent annealing," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 206, no. 14, pp. 3316–3322, 2012, doi: 10.1016/j.surfcoat.2012.01.042.
- [145] M. Sakao, T. Ishihara, and H. Yoshioka, "Fabrication and ionic conductivity of oriented lanthanum silicate films with apatite-type structure," *Solid State Ionics*, vol. 293, pp. 51–55, 2016, doi: 10.1016/j.ssi.2016.05.018.
- [146] S. Hori, Y. Takatani, H. Kadoura, T. Uyama, S. Fujita, and T. Tani, "Chemical solution deposition of the highly c-axis oriented apatite type lanthanum silicate thin films," *Dalt. Trans.*, vol. 44, no. 40, pp. 17551–17556, 2015, doi: 10.1039/c5dt02569a.
- [147] S. Hori, T. Akashi, H. Funabashi, H. Iguchi, H. Matsuo, and T. Tani, "Orientation mechanism during crystallization of apatite-type lanthanum silicate thin films from an amorphous precursor," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 37, no. 15, pp. 4773–4779, 2017, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.06.034.
- [148] T. S. Suzuki, S. Takahashi, T. Uchikoshi, T. Ishigaki, and K. Kobayashi, "Anisotropic electric conductivity and battery performance in c-axis oriented lanthanum silicate oxyapatite prepared by slip casting in a strong magnetic field," *Mater. Trans.*, vol. 60, no. 9, pp. 1949–1953, 2019, doi: 10.2320/matertrans.Y-M2019832.
- [149] G. Ou, X. Ren, L. Yao, H. Nishijima, and W. Pan, "Enhanced oxide-ion conductivity in highly c-axis textured $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ ceramic," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 34, pp. 13817–13821, 2014, doi: 10.1039/c4ta02768j.
- [150] K. Fukuda *et al.*, "Crystal structure and oxide-ion conductivity along c -axis of apatite-type lanthanum silicate with excess oxide ions," *Chem. Mater.*, vol. 24, no. 23, pp. 4623–4631, Dec. 2012, doi: 10.1021/cm3034643.
- [151] K. Fukuda *et al.*, "Crystal structure and oxide-ion conductivity along c-axis of si-deficient apatite-type lanthanum silicate," *Chem. Mater.*, vol. 25, no. 10, pp. 2154–2162, May 2013, doi: 10.1021/cm400892p.
- [152] K. Fukuda, M. Okabe, and T. Asaka, "Microtexture of c -axis-oriented polycrystalline lanthanum silicate oxyapatite formed by reactive diffusion," vol. 2822, no. 37965, pp. 2816–2822, 2016, doi: 10.1111/jace.14283.
- [153] K. Fukuda *et al.*, "Combined effect of germanium doping and grain alignment on oxide-ion conductivity of apatite-type lanthanum silicate polycrystal," *Chem. Mater.*, vol. 24, pp. 2611–2618, 2012.
- [154] S. Ide, H. Takahashi, I. Yashima, K. Suematsu, K. Watanabe, and K. Shimano, "Effect of boron substitution on oxide-ion conduction in c -axis-oriented apatite-type lanthanum silicate," *J. Phys. Chem. C*, vol. 124, no. 5, pp. 2879–2885, Feb. 2020, doi: 10.1021/acs.jpcc.9b11454.
- [155] A. Pons, "Élaboration, caractérisation et modélisation des mécanismes de conduction de matériaux céramiques conducteurs anioniques et protoniques," thèse de doctorat, Université de Limoges, 2014.
- [156] F. Jiang, L. Cheng, H. Wei, and Y. Wang, "Hot corrosion behavior of Lu_2SiO_5 and La_2SiO_5 in a molten Na_2SO_4 environment : A first-principles corrosion resistance investigation," *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 12, pp. 15532–15537, 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.05.058.
- [157] B. V. D. Nataliya L. Minkova, Dimitr S. Todorovsky, "Synthesis of La_2SiO_5 and its separation from

- La₂O₃,” *Lanthan. Actin. Res.*, vol. 3, pp. 391–395, 1991.
- [158] G. Tzvetkov and N. Minkova, “Mechanochemically induced formation of La₂SiO₅,” *J. Mater. Sci.*, vol. 35, no. 10, pp. 2435–2441, 2000, doi: 10.1023/A:1004705332191.
- [159] K. Fukuda, T. Iwata, and E. Champion, “Crystal structure of lanthanum oxyorthosilicate, La₂SiO₅,” *Powder Diffr.*, vol. 21, no. 4, pp. 300–303, Dec. 2006, doi: 10.1154/1.2383066.
- [160] N. I. Leonyuk *et al.*, “Crystal growth and structural refinements of the Y₂SiO₅, Y₂Si₂O₇ and LaBSiO₅ single crystals,” *Cryst. Res. Technol.*, vol. 34, no. 9, pp. 1175–1182, Nov. 1999, doi: 10.1002/(SICI)1521-4079(199911)34:9<1175::AID-CRAT1175>3.0.CO;2-2.
- [161] K. Fukuda, T. Asaka, and T. Uchida, “Thermal expansion of lanthanum silicate oxyapatite (La_{9.33+2x}(SiO₄)₆O_{2+3x}), lanthanum oxyorthosilicate (La₂SiO₅) and lanthanum sorosilicate (La₂Si₂O₇),” *J. Solid State Chem.*, vol. 194, pp. 157–161, Oct. 2012, doi: 10.1016/j.jssc.2012.04.043.
- [162] H. Meradi, L. Atoui, L. Bahloul, K. Boubendira, A. Bouazdia, and F. Ismail, “Characterization by thermal analysis of natural kieselguhr and sand for industrial application,” *Energy Procedia*, vol. 74, no. 213, pp. 1282–1288, Aug. 2015, doi: 10.1016/j.egypro.2015.07.773.
- [163] C. D. Brandle, A. J. Valentino, and G. W. Berkstresser, “Czochralski growth of rare-earth orthosilicates (Ln₂SiO₅),” *J. Cryst. Growth*, vol. 79, no. 1–3, pp. 308–315, Dec. 1986, doi: 10.1016/0022-0248(86)90454-9.
- [164] F. Jiang, L. Cheng, H. Wei, and Y. Wang, “Hot corrosion behavior of Lu₂SiO₅ and La₂SiO₅ in a molten Na₂SO₄ environment: A first-principles corrosion resistance investigation,” *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 12, pp. 15532–15537, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.05.058.
- [165] K. Kobayashi, T. S. Suzuki, T. Uchikoshi, and Y. Sakka, “Low-temperature formation of Ln silicate oxyapatite (Ln=La and Nd) by the water-based sol–gel method,” *Solid State Ionics*, vol. 204–205, no. 1, pp. 91–96, Dec. 2011, doi: 10.1016/j.ssi.2011.10.011.
- [166] S. Célérier *et al.*, “Synthesis of La_{9.33}Si₆O₂₆ Pore–Solid Nanoarchitectures via Epoxide-Driven Sol–Gel Chemistry,” *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 5, pp. 615–618, Mar. 2006, doi: 10.1002/adma.200501938.
- [167] A. F. Fuentes and L. Takacs, “Preparation of multicomponent oxides by mechanochemical methods,” *J. Mater. Sci.*, vol. 48, no. 2, pp. 598–611, Jan. 2013, doi: 10.1007/s10853-012-6909-x.
- [168] V. Devedzic, “Introduction to soft mechanochemistry,” in *Soft Mechanochemical Synthesis*, vol. 1986, Boston: Kluwer Academic Publishers, 2006, pp. 1–8.
- [169] J. B. Parise, A. Yeganeh-Haeri, D. J. Weidner, J. D. Jorgensen, and M. A. Saltzberg, “Pressure-induced phase transition and pressure dependence of crystal structure in low (α) and Ca/Al-doped cristobalite,” *J. Appl. Phys.*, vol. 75, no. 3, pp. 1361–1367, Feb. 1994, doi: 10.1063/1.356415.
- [170] H. G. Muelle and B. Von Schnering, “Golden Book of Phase Transitions, Wroclaw,” in *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, M. Nič, J. Jiráč, B. Košata, A. Jenkins, and A. McNaught, Eds. Research Triangle Park, NC: IUPAC, 2002, p. 123.
- [171] H. Okudera, Y. Masubuchi, S. Kikkawa, and A. Yoshiasa, “Structure of oxide ion-conducting lanthanum oxyapatite, La_{9.33}(SiO₄)₆O₂,” *Solid State Ionics*, vol. 176, no. 15–16, pp. 1473–1478, May 2005, doi: 10.1016/j.ssi.2005.02.014.
- [172] O. Greis, H. G. Bossemeyer, P. Greil, B. Breidenstein, and A. Haase, “Structural data of the monoclinic high-temperature G-form of La₂Si₂O₇ from X-Ray powder diffraction,” *Mater. Sci. Forum*, vol. 79–82, pp. 803–808, Jan. 1991, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.79-82.803.
- [173] S. Bernal, F. J. Botana, R. García, and J. M. Rodríguez-Izquierdo, “Thermal evolution of a sample of La₂O₃ exposed to the atmosphere,” *Thermochim. Acta*, vol. 66, no. 1–3, pp. 139–145, Aug. 1983, doi: 10.1016/0040-6031(93)85026-6.
- [174] S. Bernal, G. Blanco, J. M. Gatica, J. A. Pérez-Omil, J. M. Pintado, and H. Vidal, “Chemical reactivity of binary rare earth oxides,” in *Binary Rare Earth Oxides*, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2004, pp. 9–55.
- [175] S. Bernal, F. J. Botana, R. Garcia, F. Ramirez, and J. M. Rodríguez-Izquierdo, “Solid state chemistry of the preparation of lanthana-supported metal catalysts - study of the impregnation

- step," *J. Mater. Sci.*, vol. 22, no. 10, pp. 3793–3800, Oct. 1987, doi: 10.1007/BF01161496.
- [176] E. Bechade, "Nouveaux Matériaux de Structure Apatite : Synthèse, Structure et Mécanismes de Conduction," Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2008.
- [177] J. Sansom, "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*, vol. 167, no. 1–2, pp. 17–22, Feb. 2004, doi: 10.1016/j.ssi.2003.12.014.
- [178] G. Costa *et al.*, "Thermodynamics of reaction between gas-turbine ceramic coatings and ingested CMAS corrodents," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 102, no. 5, pp. 1–17, Oct. 2018, doi: 10.1111/jace.16113.
- [179] G. Costa, B. J. Harder, N. P. Bansal, B. A. Kowalski, and J. L. Stokes, "Thermochemistry of calcium rare-earth silicate oxyapatites," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 103, no. 2, pp. 1446–1453, Feb. 2020, doi: 10.1111/jace.16816.
- [180] A. S. Risbud, K. B. Helean, M. C. Wilding, P. Lu, and A. Navrotsky, "Enthalpies of formation of lanthanide oxyapatite phases," *J. Mater. Res.*, vol. 16, no. 10, pp. 2780–2783, Oct. 2001, doi: 10.1557/JMR.2001.0381.
- [181] D. L. Poerschke, R. W. Jackson, and C. G. Levi, "Silicate deposit degradation of engineered coatings in gas turbines: progress toward models and materials solutions," *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 47, no. April, pp. 297–330, Jul. 2017, doi: 10.1146/annurev-matsci-010917-105000.
- [182] N. J. Glenn N. Howatt, Metuchen, "Method of producing high-dielectric high-insulation ceramic plates," 1952.
- [183] E. R. Twiname, "Tape Casting and Lamination," in *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses*, vol. 1952, no. Howatt 1952, Elsevier, 2021, pp. 189–194.
- [184] G. N. Howatt, R. G. Breckenridge and J. M. Brownlow., "Fabrication of thin ceramic sheets for capacitors," *J. Am. Ceram. Soc.*, 1947.
- [185] M. Jabbari, R. Bulatova, A. I. Y. Tok, C. R. H. Bahl, E. Mitsoulis, and J. H. Hattel, "Ceramic tape casting: A review of current methods and trends with emphasis on rheological behaviour and flow analysis," *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 212, pp. 39–61, 2016, doi: 10.1016/j.mseb.2016.07.011.
- [186] X. Chen *et al.*, "Fabrication and performance of anode-supported proton conducting solid oxide fuel cells based on $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte by multi-layer aqueous-based co-tape casting," *J. Power Sources*, vol. 506, 2021, doi: 10.1016/j.jpowsour.2021.229922.
- [187] K. J. Kim, S. W. Choi, M. Y. Kim, M. S. Lee, Y. S. Kim, and H. S. Kim, "Fabrication characteristics of SOFC single cell with thin LSGM electrolyte via tape-casting and co-sintering," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 42, pp. 69–74, 2016, doi: 10.1016/j.jiec.2016.07.041.
- [188] L. Guesnet, J. M. Bassat, J. C. Grenier, T. Chartier, and P. M. Geffroy, "Shaping of ceria-based single solid oxide cells combining tape-casting, screen-printing and infiltration," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 40, no. 15, pp. 5662–5669, 2020, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.07.026.
- [189] I. Santacruz, J. M. Porras-Vázquez, E. R. Losilla, and M. A. G. Aranda, "Preparation of aluminium lanthanum oxyapatite tapes, $\text{La}_{10}\text{AlSi}_5\text{O}_{26.5}$, by tape casting and reaction sintering," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 31, no. 9, pp. 1573–1580, 2011, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.03.023.
- [190] B. Bitterlich, C. Lutz, and A. Roosen, "Rheological characterization of water-based slurries for the tape casting process," *Ceram. Int.*, vol. 28, no. 6, pp. 675–683, 2002, doi: 10.1016/S0272-8842(02)00027-5.
- [191] A. J. Burggraaf and L. Cot, "Fundamentals of inorganic membrane science and technology," *Elsevier*, 1996.
- [192] R. K. Nishihora, P. L. Rachadel, M. G. N. Quadri, and D. Hotza, "Manufacturing porous ceramic materials by tape casting - A review," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 38, no. 4, pp. 988–1001, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.11.047.
- [193] C. Barry Carter and M. Grant Norton, "Ceramic Materials_ Science and Engineering," *Springer*, 2007.

Références bibliographiques

- [194] R. Belon, R. Boulesteix, P. Ge, A. Maître, C. Sallé, and T. Chartier, "Tape casting of multilayer YAG-Nd : YAG transparent ceramics for laser applications : Study of green tapes properties," no. November 2018, 2019, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.01.038.
- [195] M. Murat, "Analyse dilatométrique des poudres compactées. Etude des effets de matrice sur la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ du quartz," *Powder Technol.*, vol. 10, no. 4–5, pp. 171–179, 1974, doi: 10.1016/0032-5910(74)85040-0.
- [196] C. Kiefer, "Importance of the effect of the mineralogical nature of the constituents on the ceramic masse," *Bull. Soc. Trans. Ceram*, vol. 17, pp. 14–37, 1952.
- [197] H. Schneider, A. Majdic, and R. Vasudevan, "Kinetics of the quartz-cristobalite transformation in refractory-grade silica materials," *Mater. Sci. Forum*, vol. 7, pp. 91–102, Jan. 1986, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.7.91.
- [198] A. C. D. Chaklader and A. L. Roberts, "Transformation of quartz to cristobalite," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 44, no. 1, pp. 35–41, Jan. 1961, doi: 10.1111/j.1151-2916.1961.tb15344.x.
- [199] Marthe Erdal Kjelstadli, "Kinetics and mechanism of phase transformation from quartz to cristobalite," Norwegian University of Science and Technology, 2016.
- [200] M. . Zawrah and E. M. . Hamzawy, "Effect of cristobalite formation on sinterability, microstructure and properties of glass/ceramic composites," *Ceram. Int.*, vol. 28, no. 2, pp. 123–130, Jan. 2002, doi: 10.1016/S0272-8842(01)00067-0.
- [201] A. Kazemi, M. A. Faghihi-Sani, and H. R. Alizadeh, "Investigation on cristobalite crystallization in silica-based ceramic cores for investment casting," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 33, no. 15–16, pp. 3397–3402, Dec. 2013, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.06.025.
- [202] A. A. Baptista, "Electrodéposition de zircon sur le titane en Implantologie," Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, 2010.
- [203] J.-P. Cloarec *et al.*, "pH driven addressing of silicon nanowires onto $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ micro-patterned surfaces," *Nanotechnology*, vol. 27, no. 29, p. 295602, Jul. 2016, doi: 10.1088/0957-4484/27/29/295602.
- [204] Provost Ariel; Langlois Cyril, "États physiques, liaisons chimiques," in *Mini manuel de géologie - Roches et Géochimie*, no. 08, Paris, 2011, p. 227.
- [205] W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, *Introduction to ceramics*, 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1976.
- [206] J. L. Jones, E. B. Slamovich, and K. J. Bowman, "Critical evaluation of the Lotgering degree of orientation texture indicator," *J. Mater. Res.*, vol. 19, no. 11, pp. 3414–3422, 2004, doi: 10.1557/JMR.2004.0440.
- [207] Z. Zhang *et al.*, "Preparation and anisotropic properties of textured structural ceramics: A review," *J. Adv. Ceram.*, vol. 8, no. 3, pp. 289–332, 2019, doi: 10.1007/s40145-019-0325-5.
- [208] M. Kajihara, "Analysis of kinetics of reactive diffusion in a hypothetical binary system," *Acta Mater.*, vol. 52, no. 5, pp. 1193–1200, Mar. 2004, doi: 10.1016/j.actamat.2003.10.047.
- [209] M. Kajihara and T. Yamashina, "Quantitative analysis for kinetics of reactive diffusion in the Fe-Cr system," *J. Mater. Sci*, vol. 42, pp. 2432–2442, 2007, doi: 10.1007/s10853-006-1212-3.
- [210] M. Kajihara, "Kinetic features of reactive diffusion in binary systems," *Defect Diffus. Forum*, vol. 249, pp. 91–96, Jan. 2006, doi: 10.4028/www.scientific.net/DDF.249.91.
- [211] F. Perrudin, M. H. Vidal-Sétif, C. Rio, C. Petitjean, P. J. Panteix, and M. Vilasi, "Influence of rare earth oxides on kinetics and reaction mechanisms in CMAS silicate melts," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 39, no. 14, pp. 4223–4232, 2019, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.06.036.
- [212] L. R. Turcer, A. R. Krause, H. F. Garces, L. Zhang, and N. P. Padture, "Environmental-barrier coating ceramics for resistance against attack by molten calcia-magnesia-aluminosilicate (CMAS) glass: Part II, $\beta\text{-Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ and $\beta\text{-Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 38, no. 11, pp. 3914–3924, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.03.010.
- [213] L. R. Turcer, A. R. Krause, H. F. Garces, L. Zhang, and N. P. Padture, "Environmental-barrier coating ceramics for resistance against attack by molten calcia-magnesia-aluminosilicate

- (CMAS) glass: Part I, YAlO_3 and $\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 38, no. 11, pp. 3905–3913, 2018, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.03.021.
- [214] F. Perrudin, “Etude de la dissolution de diverses terres rares dans des liquides silicatés (CMAS) de composition variable – Contribution au développement des barrières thermiques en ZrO_2 - RE_2O_3 (RE = La - Lu),” Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2018.
- [215] F. Perrudin, C. Rio, M. H. Vidal-Sétif, C. Petitjean, P. J. Panteix, and M. Vilasi, “Gadolinium oxide solubility in molten silicate: dissolution mechanism and stability of $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ and $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$ silicate phases,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 37, no. 7, pp. 2657–2665, Jul. 2017, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.02.022.
- [216] L. Arbelaez, P.-M. Geffroy, A. Aimable, K. Fukuda, and E. Béchade, “High-purity synthesis of La_2SiO_5 by solid-state reaction between La_2O_3 and different characteristics of SiO_2 ,” *Ceram. Int.*, vol. 46, no. 16, pp. 25546–25555, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.07.026.
- [217] K. A. Jackson, “Kinetic Processes: Crystal Growth, Diffusion, and Phase Transitions in Materials,” University of Arizona, 2004.
- [218] C. Monty, A. Zemskoff, and Y. Adda, “Flux de lacunes et phenomenes de precipitation dans l'effet kirkendall,” *Service Central de Documentation du CEA*, Rapport CEA-R-3839, 1969.
- [219] A. A. El Mel, R. Nakamura, and C. Bittencourt, “The Kirkendall effect and nanoscience: Hollow nanospheres and nanotubes,” *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 1, pp. 1348–1361, 2015, doi: 10.3762/bjnano.6.139.
- [220] T. M. Amaral, E. Antonelli, and D. A. Ochoa, “Microstructure effects on $\text{BaTiO}_3/\text{BaTi}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_3$ composites properties,” *Ceram. Int.*, 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.02.071 Microstructure.
- [221] J. F. White, J. Lee, O. Hessling, and B. Glaser, “Reactions Between Liquid CaO-SiO_2 Slags and Graphite Substrates,” *Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.*, vol. 48, no. 1, pp. 506–515, 2017, doi: 10.1007/s11663-016-0788-5.
- [222] R. Zhang and P. Taskinen, “Experimental investigation of liquidus and phase stability in the BaO-SiO_2 binary system,” *J. Alloys Compd.*, vol. 657, pp. 770–776, 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.10.165.
- [223] D. L. Poerschke, T. L. Barth, O. Fabrichnaya, and C. G. Levi, “Phase equilibria and crystal chemistry in the calcia-silica-yttria system,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 36, no. 7, pp. 1743–1754, 2016, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.01.046.
- [224] D. L. Poerschke, D. D. Hass, S. Eustis, G. G. E. Seward, J. S. Van Sluytman, and C. G. Levi, “Stability and CMAS resistance of ytterbium-silicate/hafnate EBCs/TBC for SiC composites,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 98, no. 1, pp. 278–286, 2015, doi: 10.1111/jace.13262.
- [225] O. Yamamoto, “Solid oxide fuel cells: Fundamental aspects and prospects,” *Electrochim. Acta*, vol. 45, no. 15–16, pp. 2423–2435, 2000, doi: 10.1016/S0013-4686(00)00330-3.
- [226] N. H. Menzler, F. Tietz, S. Uhlenbruck, and H. Peter, “Materials and manufacturing technologies for solid oxide fuel cells,” *Mater. Sci. Forum*, vol. 45, pp. 3109–3135, 2010, doi: 10.1007/s10853-010-4279-9.
- [227] J. Larminie and A. Dicks, “Fuel cell systems explained: medium and high temperature fuel cells,” pp. 163–226, 2003, doi:10.1002/9781118878330.
- [228] B. C. H. Steele, “Material science and engineering: The enabling technology for the commercialisation of fuel cell systems,” *J. Mater. Sci.*, vol. 36, no. 5, pp. 1053–1068, 2001, doi: 10.1023/A:1004853019349.
- [229] S. P. S. Badwal and F. T. Ciacchi, “Oxygen-ion conducting electrolyte materials for solid oxide fuel cells,” *Ionics (Kiel)*, vol. 6, pp. 1–21, 2000, doi: 10.1007/BF02375543.
- [230] T. Ishihara, N. M. Sammes, and O. Yamamoto, “High temperature and solid oxide fuel cells fundamentals, desing and applications: chapter 4 electrolytes,” 2003, pp. 83–117.
- [231] J. W. Fergus, “Electrolytes for solid oxide fuel cells,” *J. Power Sources*, vol. 162, no. June, pp. 30–40, 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.06.062.
- [232] D. Herbstritt, A. Weber, and E. Ivers-tiffe, “Materials and technologies for SOFC-components,”

- J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 21, pp. 1805–1811, 2001.
- [233] S. P. S. Badwal, F. T. Ciacchi, and D. Milosevic, “Scandia – zirconia electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cell operation,” *Solid State Ionics*, vol. 137, pp. 91–99, 2000.
- [234] K. Wincewicz and J. Cooper, “Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives,” *J. Power Sources*, vol. 140, no. 2, pp. 280–296, Feb. 2005, doi: 10.1016/j.jpowsour.2004.08.032.
- [235] E. D. Wachsman and K. T. Lee, “Lowering the temperature of solid oxide fuel cells,” *Science*, vol. 334, no. 6058, pp. 935–939, Nov. 2011, doi: 10.1126/science.1204090.
- [236] F. M. B. Marques, V. V. Kharton, E. N. Naumovich, A. L. Shaula, A. V. Kovalevsky, and A. A. Yaremchenko, “Oxygen ion conductors for fuel cells and membranes: selected developments,” *Solid State Ionics*, vol. 177, no. 19-25 SPEC. ISS., pp. 1697–1703, 2006, doi: 10.1016/j.ssi.2006.04.036.
- [237] G. B. Balazs and R. S. Glass, “ac impedance studies of rare earth oxide doped ceria,” *Solid State Ionics*, vol. 76, pp. 155–162, 1995.
- [238] V. V. Kharton *et al.*, “Ceria-based materials for solid oxide fuel cells,” *J. Mater. Sci.*, vol. 36, pp. 1105–1117, 2001.
- [239] C. Lu, W. L. Worrell, R. J. Gorte, and J. M. Vohs, “SOFCs for direct oxidation of hydrocarbon fuels with samaria-doped ceria electrolyte,” *J. of The Electrochem. Soc.*, vol. 150, pp. A354–A358, 2003, doi: 10.1149/1.1553765.
- [240] V. Kharton, F. Marques, and A. Atkinson, “Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review,” *Solid State Ionics*, vol. 174, no. 1–4, pp. 135–149, Oct. 2004, doi: 10.1016/j.ssi.2004.06.015.
- [241] T. Ishihara, “Oxidative reforming of methane using solid oxide fuel cell with LaGaO₃-based electrolyte,” *Solid State Ionics*, vol. 79, no. C, pp. 371–375, Jul. 1995, doi: 10.1016/0167-2738(95)00090-S.
- [242] S. M. Haile, “Fuel cell materials and components,” *Acta Mater.*, vol. 51, pp. 5981–6000, 2003, doi: 10.1016/j.actamat.2003.08.004.
- [243] S. P. S. Badwal, “Stability of solid oxide fuel cell components,” *Solid State Ionics*, vol. 143, pp. 39–46, 2001.
- [244] J. Peña-Martínez, D. Marrero-López, D. Pérez-Coll, J. C. Ruiz-Morales, and P. Núñez, “Performance of XCoF (X=Ba, La and Sm) and LSCrX' (X'=Mn, Fe and Al) perovskite-structure materials on LSGM electrolyte for IT-SOFC,” *Electrochim. Acta*, vol. 52, no. 9, pp. 2950–2958, Feb. 2007, doi: 10.1016/j.electacta.2006.09.004.
- [245] T. Takahashi, T. Esaka, and H. Iwahara, “Conduction in Bi₂O₃-based oxide ion conductor under low oxygen pressure. II. Determination of the partial electronic conductivity,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 7, no. 4, pp. 303–308, Jul. 1977, doi: 10.1007/BF01059170.
- [246] F. Goutenoire, O. Isnard, and R. Retoux, “Crystal structure of La₂Mo₂O₉, a new fast oxide-ion conductor,” *Chem. Mater.*, vol. 12, no. 9, pp. 2575–2580, Sep. 2000, doi: 10.1021/cm991199I.
- [247] P. Lacorre, F. Goutenoire, O. Bohnke, R. Retoux, and Y. Laligant, “Designing fast oxide-ion conductors based on La₂Mo₂O₉,” *Nature*, vol. 404, no. 6780, pp. 856–858, Apr. 2000, doi: 10.1038/35009069.





Résumé :

Ces travaux de thèse sont consacrés à l'étude de différents procédés de mise en forme en vue d'obtenir un matériau polycristallin, dense et texturé d'oxyapatite ($\text{La}_{9,33+x/3}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+x/2}$). De par leurs propriétés de conduction ionique, ces matériaux ont des applications potentielles en tant qu'électrolyte de pile à combustible SOFC. Une orientation préférentielle des cristallites dans le matériau d'oxyapatite améliore considérablement les performances de conduction. Ce dernier est obtenu par frittage réactif entre des couches alternées de précurseurs : La_2SiO_5 et SiO_2 . Le précurseur La_2SiO_5 a dû être synthétisé au laboratoire, par voie solide, en utilisant des poudres de La_2O_3 et SiO_2 . Cette voie de synthèse a été optimisée en prenant en compte l'influence de la nature cristalline et la taille des particules de silice. Nous avons ainsi pu mettre en évidence les mécanismes réactionnels mis en jeu dans la formation des différents silicates de lanthane du pseudo-binaire La_2O_3 - SiO_2 selon les caractéristiques de la silice.

Différents procédés ont ensuite été étudiés (coulage en bande, pressage uniaxial et électrophorèse) pour la mise en forme de matériaux bicouches et multicouches alternant le couple de diffusion $\text{La}_2\text{SiO}_5 / \text{SiO}_2$. L'influence de divers paramètres, tels que la température et le palier de frittage réactif, le taux de porosité des couches, sur les mécanismes de germination/croissance des cristaux d'apatite, à chacune des interfaces de précurseurs, ont ainsi été étudiés. Ces travaux ont également permis de tester la faisabilité du coulage en bande et de l'électrophorèse pour l'élaboration de fines couches de réactifs en vue d'obtenir des matériaux orientés par diffusion réactive. Le bilan dressé à l'issue de ces différents essais montre que le mécanisme de germination des cristaux d'apatite est conditionné par l'apparition d'une phase liquide à l'interface $\text{La}_2\text{SiO}_5 / \text{SiO}_2$ (sur les grains de silice), propice à la diffusion du lanthane La^{III} , et qui engendre la précipitation d'une couche $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, support à la croissance des cristaux d'apatite.

Mots Clés : pile à combustible SOFC, oxyapatite texturée, diffusion, frittage réactif, mécanismes réactionnels.

Abstract:

This thesis work is focused on the study of different shaping processes in order to obtain a polycrystalline, dense and textured oxyapatite material ($\text{La}_{9,33+x/3}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+x/2}$). Due to their ionic conduction properties, these materials have potential applications as SOFC fuel cell electrolyte. A preferential orientation along the c-axis of oxyapatite crystallites considerably improves the conduction performances. This material is obtained by reactive sintering between layers of precursors: La_2SiO_5 and SiO_2 . The La_2SiO_5 precursor was synthesized by solid-state reaction, using La_2O_3 and SiO_2 as raw materials. This synthesis route was optimized evaluating the influence of the crystalline nature and the particle size of silica. Thus, the reaction mechanisms involved in the formation of the different lanthanum silicates from the La_2O_3 - SiO_2 phase diagram in relation with the silica characteristics were identified.

Several shaping processes were studied (tape casting, uniaxial pressing and electrophoretic deposition) for the fabrication of bi-layer and multi-layer materials using the diffusion couple $\text{La}_2\text{SiO}_5 / \text{SiO}_2$. The influence of different reactive sintering parameters (temperature and holding time) and the porosity of layers on the mechanisms of oxyapatite crystal growth were studied. This work also made it possible to evaluate the feasibility of tape casting and electrophoretic deposition for the elaboration of thin layers of reagents in order to obtain textured materials by reactive diffusion. The results of these studies show that the mechanism of oxyapatite crystal growth is conditioned by the appearance of a liquid phase at the $\text{La}_2\text{SiO}_5 / \text{SiO}_2$ interface (on the silica grains), which enables the diffusion of lanthanum La^{III} , and leads to the precipitation of a $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ layer, that is the basis for the oxyapatite crystal growth.

Keywords: SOFC fuel cell, textured oxyapatite, diffusion, reactive sintering, reaction mechanisms;

