

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE MOHAMED SEDDIK BENYAHIA JIJEL

Faculté des sciences et de la technologie

Département de **Génie des procédés**

N° :/2022

MEMOIRE DE MASTER

DOMAINE: Sciences et Technologies

FILIERE: Génie des Procédés

SPECIALITE: Génie des Procédés des Matériaux

Thème

Synthèse par méthode sol-gel d'une électrode solide de structure

Ruddlesden-Popper pour pile à combustible

Présenté Par : BENCHABANE Ahlem

Encadré Par : SAOUDEL Abdelmalek

KEMOUCHE Nour El Houda

Date de soutenance: 13/07/2022

Jury de Soutenance

Président : Dr. SFERDJELLA Sabrina **Grade** M.C.B **Univ** MSB jijel

Encadreur : Dr. SAOUDEL Abdelmalek **Grade** M.C.A **Univ** MSB jijel

Examineur : Dr. BOUDJADJA Yazid **Grade** M.C.A **Univ** MSB jijel

Promotion : 2021 / 2022

Remerciements

Nos remerciements vont tout premièrement à Dieu tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il nous a donné pour accomplir ce modeste travail.

*Nous voudrions remercier avant tout, notre encadreur «**SAOUDEL Abdelmalek**» merci infiniment de nous avoir orientés, conseillé quand le besoin, et surtout pour sa disponibilité et d'avoir été tout simplement présent toujours là pour nous écouter et nous redonner confiance.*

*Aussi nos sincères remerciements aux membres jury : **Dr. BOUDJADJA Yazid** et **Dr.SFERDJELLA Sabrina** pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre travail en acceptant d'examiner, et l'enrichir par leurs propositions et tous les enseignants durant nos années des études.*

*Nous tenons aussi à remercier tous ceux qui nous ont aidées de près ou de loin pour réaliser ce travail, surtout les techniciens et ingénieurs de laboratoire de chimie de la faculté des sciences et de la technologie de **l'université Mohamed Seddik ben Yahia de Jijel** pour leur aide, Ingénieurs au laboratoire des rayons X, **Université de Constantine** pour l'analyse DRX et FTIR.*

Dédicace

À nos très chers parents

À nos frères et nos sœurs

Nos chers petits amoureux

Kawther et Abderrahmane

À tous ceux qui nous sont chers...

Ahlem & Houda

SOMMAIRE

Liste des tableaux

Liste des figures

Abréviations et symboles

I. INTRODUCTION GENERALE 1

Chapitre I : Etude Bibliographique

I. 1. Introduction	3
I. 2. Bref Historique sur les piles à combustible	3
I. 3. Généralités sur les piles à combustible (PAC)	4
I. 3.1. Définition	4
I. 3.2. Eléments d'une pile à combustible(PAC)	4
I.3.2.1. Les électrodes (anode et cathode)	4
I.3.2.2. L'électrolyte	5
I.3.2.3. Plaques bipolaires	6
I.3.2.4. Couches de diffusion	6
I.4. Réactions de base dans les PAC	7
I.4.1. Fonctionnement d'une pile à combustible à hydrogène	8
I.5. Les avantages et les inconvénients	9
I.5.1. Les avantages majeurs	9
I.5.2. Les inconvénients majeurs	9
I.6. Principaux types de piles à combustible	10
I.7. Les applications de la pile à combustible	11
I.7.1. Classification des PAC selon leurs utilisations	11
I.8. Les défis rencontrés dans les PAC	13
I.9. Les piles à combustible à oxyde solide (SOFC)	14
I.9.1. Principe de fonctionnement	14
I.9.2. Matériaux mis en jeu	16
I.9.2.1. Electrolyte: Critères & Matériaux	16
I.9.2.2. Anode: Critères & Matériaux	16
I.9.2.3. Cathode: Critères & Matériaux	17

I.10. Les différentes configurations des SOFC	18
I.10.1. Configuration tubulaire	18
I.10.1.1. Avantages	19
I.10.1.2. Inconvénients	20
I.10.2. Configuration planaire	20
I.10.2.1. Avantages	21
I.10.2.2. Inconvénients	21
I.10.3. Configuration monolithique	21
I.10.3.1. Avantages	22
I.10.3.2. Inconvénient	23
I.11. Quelques types de structures pour les SOFC	23
I.11.1. Oxydes de structure pérovskite	23
I.11.2. Structure double pérovskite	24
I.11.3. Structure Ruddlesden-Popper $A_{n+1}M_nO_{3n+1}$ (RP)	24
I.11.3.1. Les composés de structures Ruddelsen Popper ($n = 1$) : $A_2BO_{4+\delta}$	25
I.11.3.2. Point de vue structural	25
I.12. L'effet de la substitution par différents cations	26

Chapitre II : Techniques Expérimentales de synthèse et caractérisation

II.1. Synthèse des composés $La_2Cu_{1-x}Fe_xO_{4+\delta}$ et $La_2Cu_{1-x}Ni_xO_{4+\delta}$	27
II.1.1. Introduction	27
II.1.2. Méthodes de préparation des oxydes mixtes	28
II.1.2.1. synthèse par voie humide « méthode sol-gel »	28
II.1.2.1.1. Définition	28
II.1.2.1.2. Etapes de la préparation sol-gel	28
II.1.2.1.3. Principe du procédé sol-gel	29
II.1.2.1.4. Aspects physico-chimiques de la polymérisation sol-gel	30
a. Formation du gel	30
b. Vieillissement du gel	30
c. Séchage	31
d. Recuit	32
II.1.2.1.5. Les principaux facteurs qui contrôlent le processus sol-gel	32
II.1.2.1.6. Les étapes importantes dans la synthèse sol-gel	33

II.1.2.1.7. Avantages et inconvénients du procédé sol-gel	33
II.1.2.2. Synthèse par voie sèche	34
II.1.2.2.1. Calcination	34
II.1.2.2.2. Frittage	34
II.1.2.2.3. Paramètres de frittage	35
1. Atmosphère de frittage	35
2. Température de frittage	35
3. Durée de frittage	35
II.1.2.2.4. Généralités sur le broyage	35
II.1.3. Procédure d'élaboration de nos échantillons	36
II.1.3.1. Produit et procédure de nettoyage	36
II.1.3.2. Préparation des mélanges	36
II.1.3.3. Préparation des échantillons par méthode sol-gel	39
II.1.3.3.1. Traitement thermique à basse température	39
1. Préparation des solutions de départ (précurseurs)	39
2. Étapes de formation du gel jusqu'au produit final en poudre	40
II.1.3.3.2. Traitement thermique à haute température (méthode solide)	44
a. Le mélange	44
b. Calcination	44
c. Rebroyage	45
d. Mise en forme	45
II. 3. Techniques de caractérisation	48
II.2.1. Diffraction des rayons X	48
II.2.1.1. Définition	48
II.2.1.2. Principe de la méthode	48
II.2.1.3. Loi de BRAGG	49
II.2.1.4. Diffraction des RX sur poudres	50
II.2.1.5. Affinement de structure	51
II.2.1.6. Détection des rayons X	51
II.2.1.7. Appareil utilisé	52
II.3.2. Spectroscopie Infrarouge FT-IR	53
II.3.2.1. Introduction	53
II.3.2.2. Historique	53
II.3.2.3. Définition	53

II. 3.2.3.1. Infrarouge	53
II. 3.2.3.2. Spectrométrie infrarouge	53
II.3.2.4. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	53
II.3.2.4.1. Principe	54
II.3.2.5. Les composés essentiels d'un spectromètre FT-IR	55

<i>Chapitre III : Résultats et Discussions</i>

III.1. Introduction	57
III.2. Analyse par diffraction des rayons X de la série $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{4+\delta}$	58
III.2.1. Identification de phases	58
III.2 .2. Affinement des paramètres de maille	63
III.2 .3. Déplacement des pics en fonction du dopage pour $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$	65
III.2 .4. Variation de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic (113) en fonction du dopage ...	66
III.3. Analyse par diffraction des rayons X de la série $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$	67
III.3.1. Identification de phases	67
III.2 .2. Affinement des paramètres de maille	71
III.3.3. Déplacement des pics en fonction du dopage pour $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$	73
III.3.4. Variation de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic (222) en fonction du dopage ...	74
III.4. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (FTIR)	76
. Conclusion générale	80

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I. 1: Principaux types de piles à combustible.....	10
Tableau II.1: Les masses des produits de départ de composé $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{4+\delta}$	37
Tableau II.2: Les masses des produits de départ du composé $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$	38
Tableau III.1: Les valeurs des paramètres de maille (a , b , c), du volume V , des facteurs d'agrément (R_p , R_{wp} , GOF) des échantillons de la série LCF	64
Tableau III.2: Les valeurs de FWHM et 2θ de la raie (113) pour $x = 0, 0,1, 0,2$ et $0,3$	66
Tableau III.3: Valeurs des paramètres de maille (a , b , c), du volume V et des facteurs d'agrément (R_p , R_{wp} , GOF) des échantillons de la série LCN.....	72
Tableau III.4 : Les valeurs de FWHM et 2θ de la raie (113) pour $x = 0, 0,1, 0,2$ et $0,3$	74

LISTE DES FIGURS

Chapitre I

Figure I.1 : Électrolyse de l'eau3
Figure I.2 : Structure générale d'une cellule d'une pile à combustible4
Figure I.3: Réactions de base dans une pile à combustible à électrolyte acide7
Figure I.4 : Réactions de base dans une pile à combustible à électrolyte basique8
Figure I.5 : Schéma de principe d'une pile à hydrogène9
Figure I.6 : Voiture à hydrogène	12
Figure I.7 : Ordinateur portable avec une pile à combustible. Pile à combustible portable pour recharger ses appareils à l'hydrogène	12
Figure I.8 : Les applications stationnaires	12
Figure I.9 : Schéma d'une cellule élémentaire SOFC	15
Figure I.10 : Schéma de principe de la géométrie tubulaire	19
Figure I.11 : Schéma de principe du montage de plusieurs cellules de géométrie tubulaire ...	19
Figure I.12 : Géométrie planaire avec un empilement à flux contre-courant	20
Figure I.13 : Géométrie monolithique en flux co-courant	22
Figure I.14 : Géométrie monolithique en flux contre-courant	22
Figure I.15 : Structure pérovskite simple ABO_3	23
Figure I.16 : Structure de $\text{XnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Xn} : \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ et Y)	24
Figure I.17 : Structures cristallines de type Ruddlesden-Popper avec $n = 1, 2$ et $3\text{A}_{n+1}\text{M}_n\text{O}_{3n+1}$	25

Chapitre II

Figure II.1 : Les différentes étapes de formation des gels	30
Figure II.2 : Représentation schématique de la structure d'un aérogel	31
Figure II.3 : Principales étapes de synthèse d'un matériau par voie sol-gel	32
Figure II.4 : Dissolution des précurseurs utilisés dans la synthèse des deux séries LCF et LCN	40
Figure II.5 : Différentes étapes de formation du gel et par la suite le produit final n poudre42	
Figure II.6 : Différentes étapes synthèse des échantillons par la méthode sol-gel	43
Figure II.7 : Broyage de la poudre obtenue par la méthode sol gel	44
Figure II.8 : Photographie d'un four Nabertherm - l'université de Jijel	45
Figure II.9 : Moule de presse	45
Figure II.10 : Pastilles obtenues	46
Figure II.11 : La presse hydrostatique	46
Figure II.12 : la procédure d'élaboration des échantillons deux composés $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{4+\delta}$ et $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$	47
Figure II.13 : Diffractomètre Xpert Pro (Panalytical)	49
Figure II.14 : Principe de la loi de Bragg	50
Figure II.15 : Photographie d'un diffractomètre des rayons X de l'université Constantine	52
Figure II.16 : Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier	55
Figure II.17 : Photographie d'un spectre infrarouge de l'université Constantine	56

Chapitre III

Figure III.1 : Diagramme de DRX des échantillons LCF0, LCF01, LCF02 et LCF03.....	60
Figure III.2 : Superposition des diagrammes de DRX calculés et observés de la série LCF...	62
Figure III.3 : variation de la fraction volumique des phases $f_{LCF} \%$, $f_{\text{CuO}} \%$, $f_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \%$ en fonction du dopage	63
Figure III.4 : variation des paramètres de maille (a,b,c) en fonction de x dans $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{4+\delta}$	65
Figure III.5 : Superposition de la raie caractéristique (113) des échantillons x=0, 0,1, 0,2, 0,3	66

Figure III.6: évolution de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic (113) en fonction de x (LCF)	67
Figure III.7: Diagramme de DRX des échantillons LCN0, LCN01, LCN02 et LCN03	69
Figure III.8: Superposition des diagrammes de DRX calculés et observés de la série LCN ..	71
Figure III.9: variation des paramètres de maille (a,b,c) en fonction de x dans $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$	73
Figure III.10: Superposition de la raie caractéristique (113) dans les quatre échantillons.....	74
Figure III.11: évolution de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic (113) en fonction de (LCN)	75
Figure III.12: spectres IR des échantillons LCF(x=0, 0,1, 0,2et0,3).....	77
Figure III.13: spectres IR des échantillons LCN(x=0, 0,1, 0,2et0,3)	79

Abréviations et symboles

LCF : $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{4+\delta}$

LCN : $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$

AFC : Alkaline Fuel Cells ou piles alcalines

PEMFC : Proton Exchange Membrane Fuel Cells

DMFC : Direct Methanol Fuel Cell

PAFC : Phosphoric Acid Fuel Cells

MCFC : Molten Carbonate Fuel Cells

SOFC : Solid Oxyde Fuel Cells

d (hkl) : Distance entre les plans réticulaires

DRX : Diffraction des rayons X

FTIR : La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

ASTM : American Society for Testing and Materials

*«Les piles à combustible seront les sources
d'énergie inépuisables, renouvelables et
propres dans l'avenir»*

Introduction générale

I. Introduction générale

Les défis énergétiques sont en cours de croissance continue suite à l'épuisement des sources d'énergies habituelles d'une part, et aux changements climatiques dus à la pollution d'autre part, donc le développement de nouveaux systèmes de production de l'énergie représentent une priorité pour la communauté scientifique. L'hydrogène est une solution du futur qui préserve l'environnement et permet d'obtenir de l'électricité à l'aide des réactions chimiques. Les technologies de l'hydrogène et en particulier les piles à combustible à membranes échangeuses de protons présentent de nombreux avantages pour être la source de production propre d'énergie électrique de demain. De plus, la pile à combustible peut fonctionner avec de l'hydrogène pur, ce gaz peut être produit non seulement à partir d'hydrocarbures tels que le gaz naturel et le pétrole, mais aussi à partir d'énergies renouvelables (éolienne, solaire, hydraulique, biomasse).

Les piles à combustible peuvent être utilisées dans plusieurs domaines comme le transport, les applications portables (téléphones et ordinateurs) et les applications stationnaires. Elles présentent une technologie qui est toujours en développement. Cette technologie révèle encore de nombreux défis scientifiques, techniques et économiques avant d'être commercialisée à grande échelle. L'un des principaux défis scientifiques et techniques pour la maîtrise de la conception et la production d'une pile à combustible est de connaître son comportement dans son environnement réel d'usage.

Cette pile qui permet la production de l'énergie électrique à partir d'un combustible qui est généralement l'hydrogène, fait l'objet de nombreuses recherches pour augmenter ses performances et diminuer son coût. Beaucoup de recherche se sont orientées vers la modélisation et la simulation des phénomènes qui se produisent au sein de la pile vue que les expériences sont onéreuses et demande beaucoup de temps. La plupart de ces études se concentrent sur la modélisation d'un seul phénomène physique dans les piles à combustible PEMFC, et généralement pour ces modélisations une séparation est souvent faite entre le modèle thermo-fluide, le modèle électrochimique et le modèle mécanique. [1]

Dans notre travail nous sommes intéressés à la synthèse de phases du système Ruddlesden-Popper $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{4+\delta}$ et $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x=0, 0,1, 0,2$ et $0,3$) par la méthode **sol-gel** puis la caractérisation par **DRX** et l'analyse par **I'IR**. Notre mémoire comprend trois chapitres :

➤ Dans le premier chapitre, nous avons donné un aperçu global sur les piles à combustibles leur principe de fonctionnement, leurs avantages et inconvénients, leurs

applications dans différents domaines, comme on a listé aussi quelques variétés de configuration pour les SOFC. En plus de ça, des généralités sur les structures types des SOFC ont fait partie de ce chapitre.

➤ Le deuxième chapitre est constitué de deux parties ; la première est consacrée à la description de la méthode d'élaboration de nos échantillons qui comporte la technique sol-gel, d'où on a élaboré les deux séries $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{4+\delta}$ et $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$, de structure Ruddlesden-Popper, dopé par le fer et le nickel à différents teneurs de $x = 0, 0,1, 0,2$ et $0,3$. Alors que la deuxième partie, elle portera sur les techniques de caractérisations que nous avons utilisées qui sont ; la diffraction des rayons X (**DRX**) et la spectroscopie infrarouge (**FTIR**).

➤ Dans le troisième chapitre, nous avons présenté les résultats de la diffraction des rayons X et de la spectroscopie infrarouge des deux séries $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{4+\delta}$ et $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$. L'objectif est d'étudier l'effet du dopage par l'oxyde de fer (Fe_2O_3) et le l'oxyde de nickel (NiO) sur les propriétés structurales de ces composés à travers l'utilisation de logiciel d'affinement et d'indexation. Les résultats de la diffraction des rayons X obtenu après le frittage final nous ont permis d'identifier les différentes phases existantes et d'avoir une idée sur leur évolution en fonction du dopage. Les spectres infrarouges nous permettent aussi d'identifier le type des liaisons existantes aux seins de nos échantillons, comme elle peut être employée pour l'identification des composés ou même pour déterminer la composition d'un échantillon. Au final, on terminera par une conclusion générale.

Chapitre I

Etude bibliographique

I. 1. Introduction

Les piles à combustible sont des dispositifs électrochimiques qui convertissent directement l'énergie chimique de la réaction d'un carburant et d'un oxydant (habituellement hydrogène et l'oxygène) en électricité. Contrairement aux batteries, qui sont des dispositifs de stockage d'énergie, les piles à combustible sont considérées comme des convertisseurs d'énergie, sans émissions des produits polluants et nocifs, et avec production de l'eau et de la chaleur. Selon la température de fonctionnement, on peut distinguer plusieurs types des piles à combustible, chaque type ayant ses propres caractéristiques.[1]

I.2. Bref Historique sur les piles à combustible

En 1889, L. Mond et C. Langer apportent des perfectionnements dans la pile notamment avec l'introduction de catalyseurs en noir de platine et des électrolytes à base de matrices poreuses en plâtre ou en amiante.[2]

La première cellule hydrogène-oxygène fut construite en 1839 par Sir William Grove. Il réalise la réaction inverse de l'électrolyse de l'eau en utilisant dans son expérience un tube en U avec deux électrodes de platine poreux (Figure I.1) et de l'acide sulfurique comme électrolyte [3]. Cette technique n'a pas suscité assez d'intérêt devant le développement plus rapide des générateurs thermiques et des accumulateurs et piles électriques aux environs des années 1860.

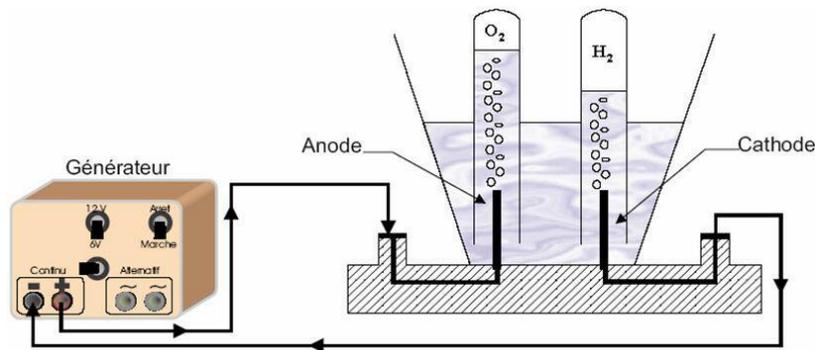


Figure I.1 : Électrolyse de l'eau

Vers 1935, Francis T. Bacon réalise la première pile hydrogène-oxygène, qui aboutira en 1953 à la fabrication d'un premier générateur de 1kW. Cette réalisation met en évidence les différents avantages de cette pile : fonctionnement silencieux, rendement très élevé par rapport aux autres générateurs thermiques et possibilité d'utilisation en stationnaire ou en traction. Après la réalisation de ce premier prototype les recherches et les développements se sont accentués.[1]

I.3. Généralités sur les piles à combustible(PAC):

I.3.1. Définition

La pile à combustible est un convertisseur électrochimique qui permet de transformer l'énergie chimique d'un gaz ou d'un liquide combustible en énergie électrique. Le combustible utilisé dans la plupart des piles à combustible est l'hydrogène. Le méthanol peut aussi être utilisé directement dans certaines piles à combustible [4,5]

I.3.2. Eléments d'une pile à combustible(PAC)

Une pile à combustible est constituée d'un empilement de cellules, chaque cellule est constituée de deux électrodes (anode et cathode) poreuses séparées par un électrolyte. De chaque côté de l'électrode, on trouve deux couches de diffusion et deux plaques bipolaires. La (figure I.2) montre la structure générale d'une cellule d'une pile à combustible.[6]

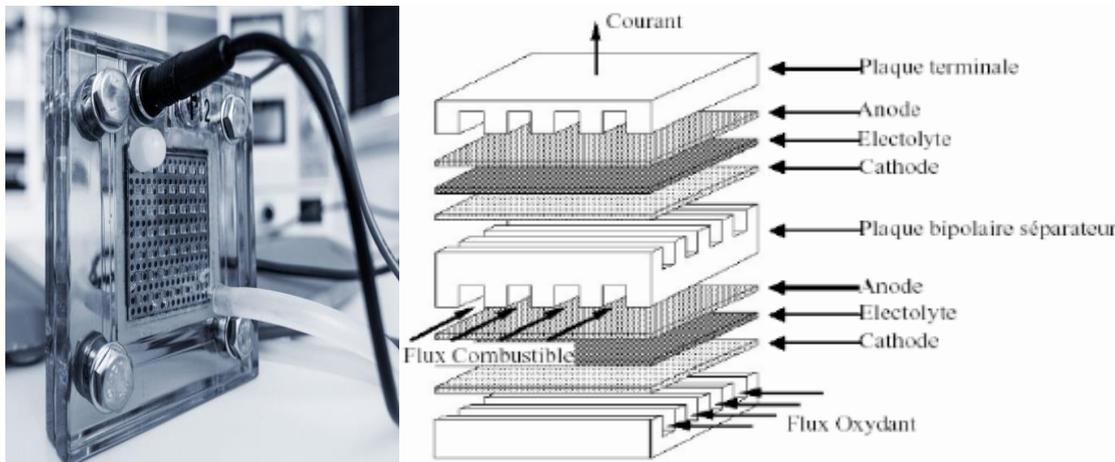


Figure I.2 : Structure générale d'une cellule d'une pile à combustible.

I.3.2.1. Les électrodes (anode et cathode)

Les électrodes sont le siège des réactions électrochimiques : une oxydation à l'anode et une réduction à la cathode. Ces réactions dépendent de plus de l'état de surface des électrodes et de la facilité avec laquelle les réactions se réalisent [7]. Elles créent ainsi une zone de triple contact au niveau du site réactionnel. Les électrodes ont une triple fonction [8] :

- Supporter le catalyseur finement divisé et permettre son contact avec les gaz.
- Permettre aux protons de se déplacer depuis les sites catalytiques d'oxydation de l'hydrogène, vers les sites de réduction de l'oxygène.
- Évacuer les électrons des sites catalytiques anodiques et les redistribuer sur les sites catalytiques cathodiques.

Afin de favoriser la création de la zone du triple contact, les électrodes doivent présenter les caractéristiques suivantes [9] :

- Être poreuses pour permettre la diffusion des gaz jusqu'aux sites des réactions. Elles sont généralement en feutre de carbone ou en papier carbone.
- Être imprégnées d'une pâte constituée de catalyseur contenant du carbone platiné sur la face en contact avec l'électrolyte. La partie de l'électrode imprégnée de pâte constitue la zone active et la partie non imprégnée constitue la zone de diffusion.
- Avoir un caractère hydrophobe pour faciliter l'évacuation de l'eau. Un matériau de type PTFE (Téflon) est généralement ajouté. L'évacuation de l'eau est primordiale pour une pile à combustible afin d'éviter le noyage qui représente une source de dysfonctionnement.
- Être de bons conducteurs électroniques pour assurer la collecte des électrons et leur conduction vers les plaques bipolaires.
- Être flexibles pour augmenter la surface de contact avec l'électrolyte.

I.3.2.2. L'électrolyte

L'électrolyte (cœur de la cellule) permet que les ions transitent de l'anode vers la cathode ou l'inverse. Il varie en fonction du type de pile ;

- KOH pour les piles alcalines (AFC).
- Membrane échangeuse d'ions pour les piles à membrane échangeuse de protons (PEMFC) ou les piles à méthanol direct (DMFC).
- Acide phosphorique pour les piles à acide phosphorique (PAFC).
- Oxyde solide pour les piles à oxyde solide (SOFC)

L'électrolyte est un élément clé de la pile à combustible. Celle-ci doit assurer plusieurs fonctions : isoler électriquement les deux électrodes, séparer efficacement les gaz afin d'éviter le contact direct du combustible et du gaz oxydant, etc.

La conductivité de l'électrolyte dépend essentiellement de sa température de fonctionnement et de son taux d'hydratation. Ce dernier point peut particulièrement complexifier la fabrication de l'électrolyte qui résulte d'un compromis entre ces divers paramètres : les caractéristiques mécaniques, la conductivité ionique, la perméation des gaz, la stabilité face aux réactifs chimiques, les caractéristiques d'hydratation et le coût de fabrication. Il doit présenter aussi de bonnes propriétés de résistances mécanique et chimique face aux contraintes thermiques de pression et d'hydratation [9]. Le matériau utilisé varie en fonction du type de pile.

I.3.2.3. Plaques bipolaires

La plaque bipolaire est la frontière entre deux cellules élémentaires de pile à combustible, ainsi nommées car elles constituent le pôle positif d'une cellule et le pôle négatif de la suivante. Ces plaques remplissent plusieurs fonctions :

- La liaison électrique entre les deux plaques mono polaires et le circuit externe.
- La collecte des électrons libérés au niveau des électrodes afin d'assurer la conduction du courant électrique.
- L'évacuation des produits et des réactifs non consommés.
- La tenue mécanique de la cellule.
- La séparation des gaz à l'anode et à la cathode.
- La collection du courant.

Les plaques doivent avoir un bon niveau de conductivité, une bonne inertie chimique notamment par rapport à l'eau et aux acides ainsi qu'une perméabilité très faible à l'hydrogène. Elles doivent également être très résistantes à la corrosion et être légères afin que les empilements nécessaires pour réaliser une pile à combustible ne soient pas trop lourds.

Les plaques de refroidissement placées entre les cellules ou les groupe de cellules sont de conception similaire, les canaux de refroidissement étant conçus pour maximiser les échanges thermiques. Les plaques bipolaires de refroidissement comportent les entrées et sorties de fluides et assurent la liaison avec les plaques voisines. Des joints entre les plaques s'assurent que les flux de carburant, d'oxydant et de liquide de refroidissement ne se mélangent pas. [6]

I.3.2.4. Couches de diffusion

Les couches de diffusion ont pour rôle :

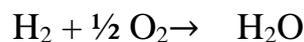
- D'assurer une bonne distribution des gaz sur toute la surface de réaction (couche de réaction), qui est la surface active de l'électrode.
- D'effectuer la conduction électrique entre la couche active et les plaques bipolaires.
- D'évacuer l'eau produite du côté cathode afin d'éviter une accumulation d'eau liquide qui augmente la résistance au transport des gaz et limite ainsi leur diffusion.

Les composants des couches de diffusion doivent avoir une bonne résistance mécanique à la température et à la présence d'eau, ils doivent garantir une alimentation uniforme en gaz afin d'éviter les points chauds (dus au caractère isotherme de la réaction électrochimique) qui peuvent provoquer des fissures dans l'électrode et doivent avoir aussi une bonne inertie chimique du fait qu'ils sont dans un milieu très corrosif. [6]

I.4. Réactions de base dans les PAC

La pile à combustible est un convertisseur électrochimique qui permet de transformer l'énergie chimique d'un gaz ou d'un liquide combustible en énergie électrique. Le combustible utilisé dans la plupart des piles à combustible est l'hydrogène. Le méthanol peut aussi être utilisé directement dans certaines piles à combustible [10, 11].

Dans les piles à hydrogène, la conversion d'énergie chimique en énergie électrique, avec production simultanée d'électricité, d'eau et de chaleur, est réalisée par une réaction chimique de type redox. L'hydrogène se combine avec l'oxygène pour former de l'eau selon la relation globale suivante :



Le principe de base de la technologie de la pile à combustible repose sur la séparation de la demi-réaction d'oxydation de l'hydrogène de celle de réduction de l'oxygène. Pour cela, la cellule de base d'une pile à combustible est constituée de deux électrodes (anode, cathode) séparées par un électrolyte.

Selon le type d'électrolyte acide ou basique (alcalin), la réaction chimique conduisant à la production d'électricité et de chaleur diffère.

Dans un électrolyte acide, ce sont les ions positifs (protons) qui se déplacent de l'anode à la cathode (figure I.3). L'eau est produite à la cathode.

Par contre, dans un électrolyte basique (alcalin), ce sont les ions négatifs qui se déplacent de la cathode à l'anode (figure I.4). L'eau est produite à l'anode, mais de l'eau est aussi nécessaire à la cathode pour créer les ions. [12]

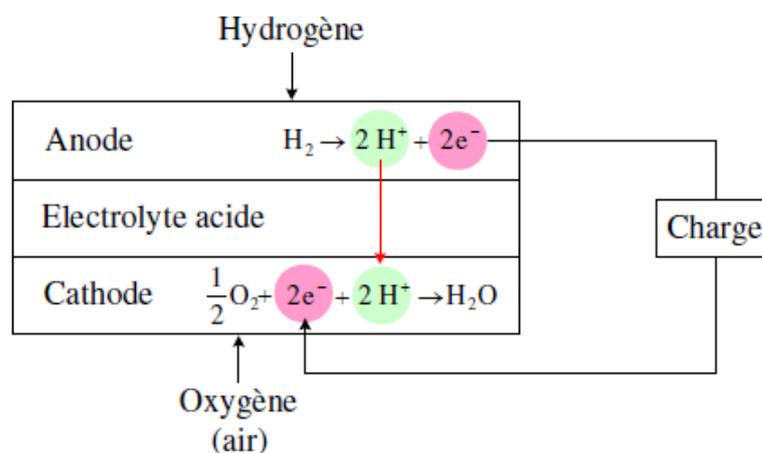


Figure I.3 : Réactions de base dans une pile à combustible à électrolyte acide.

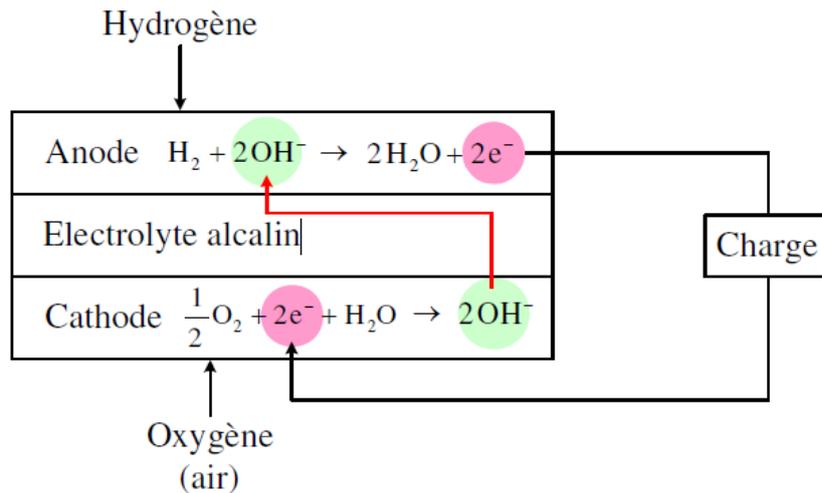


Figure 1.4 : Réactions de base dans une pile à combustible à électrolyte basique.

I.4.1. Fonctionnement d'une pile à combustible à hydrogène

La partie centrale d'une pile à combustible est une membrane électrolytique (voir ci-dessous) avec :

- Sur la première face une anode (électrode négative repoussant les électrons),
- Sur la deuxième face une cathode (électrode positive attirant les électrons).

Voici ce qui se passe avec la traversée de l'hydrogène de l'anode vers la cathode.

1. L'hydrogène fourni à la pile pénètre dans celle-ci par la face anodique, où une couche de platine favorise la décomposition de l'hydrogène en électrons et en protons.
2. La membrane électrolytique laisse passer les protons, mais s'oppose au passage des électrons, qui sont recueillis séparément sur la première face afin de fournir le courant électrique.
3. L'oxygène, transitant vers la cathode, y rencontre une autre couche de platine qui provoque la combinaison de l'oxygène avec des électrons, fournissant de l'eau et de la chaleur.

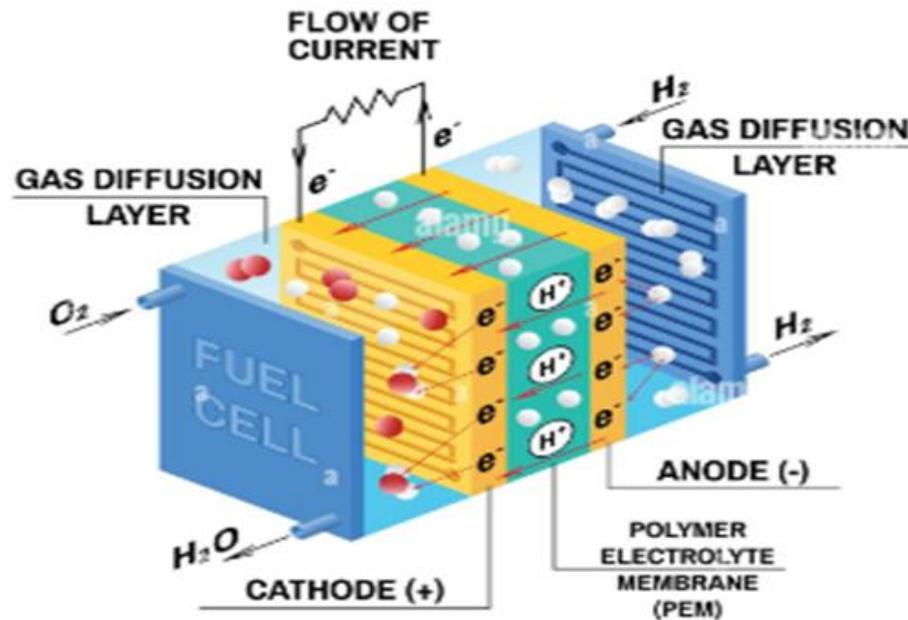


Figure I.5 : Schéma de principe d'une pile à hydrogène.

I.5. Les avantages et les inconvénients

I.5.1. Les avantages majeurs

1. L'ensemble des processus revient à une conversion directe de l'énergie chimique en électricité, au contraire des systèmes courants (transformation de l'énergie chimique en énergie thermique).
2. Utilisées en production décentralisée d'électricité les piles à combustible présentent un double avantage :
 - une réduction significative de la consommation d'énergie par rapport à des solutions plus traditionnelles,
 - une réduction très forte des émissions de polluants.
3. S'ajoute la possibilité de faire appel à de multiples combustibles, avec un fonctionnement très silencieux, des coûts de maintenance a priori très réduits. Au contraire des batteries électriques les réactifs cathodiques et anodiques possèdent l'avantage de se renouveler régulièrement à partir de l'air et du combustible.

I.5.2. L'inconvénient majeur

Le seul obstacle significatif restant celui du coût, il est possible d'espérer que les recherches en cours permettront d'atténuer, sinon de supprimer ce défaut, mais les prévisions ne sont pas probantes, et il règne encore beaucoup d'incertitudes.

Cependant, il existe également de nombreux points faibles qui sont à régler par exemple:

- Le coût des matériaux de la pile,
- La durée de vie (dégradation des performances de la cellule à long terme),
- La gestion thermique du module,
- Le carburant.
- Accumulation de carbone et empoisonnement au sulfure à l'anode.

I.6. Principaux types de piles à combustible

Les piles à combustible permettent de convertir l'énergie chimique en énergie électrique à partir de l'oxydation d'un combustible par l'oxygène. Elles sont constituées d'une anode et d'une cathode séparées par un électrolyte isolant électriquement et permettant la diffusion d'un type d'ions ou de protons. Nous distinguons six principales catégories de piles à combustible qui sont désignées par la nature de l'électrolyte qu'elles contiennent. (Le tableau I.1) regroupe les différentes piles à combustible développées ainsi que leurs caractéristiques et leurs conditions de fonctionnement.

Type de pile	Eledrolyte	Ions dans l'électrolyte	Niveau de température	Combustible	Oxydants	Domaines d'application
AFC	Solution KOH	OH ⁻	60-80°C	H ₂	O ₂ (pur)	Spatial
PEMFC	Membrane Polymère Conductrice de protons	H ⁺	60-100°C	H ₂ (pur ou reformé)	Air	Automobiles, Portable, Cogénération, Maritime
DMFC	Membrane Polymère Conductrice de protons	H ⁺	60-100°C	Méthanol	Air	Portable
PAFC	Acide Phosphorique	H ⁺	190°-220°C	H ₂ (pur ou reformé)	Air	Cogénération
MCFC	Li ₂ CO ₃ et KCO ₃ fondus dans une matrice LiAlO ₂	CO ₃ ²⁻	600°-660°C	H ₂ (pur ou reformé)	Air	Cogénération, Production centralisée d'énergie
SOFC	ZrO ₂ et Y ₂ O ₃	O ₂ ⁻	500°-1000°C	H ₂ (pur ou reformé)	Air	Cogénération, Production centralisée d'énergie

Tableau I. 1: Principaux types de piles à combustible

D'après ce tableau nous pouvons classer les piles à combustible, selon la température de fonctionnement, en deux catégories : les piles à combustible haute température (200 - 1000 °C) et les piles à combustible basse température (≈ 100°C).

Les piles à combustible haute température sont essentiellement les piles à oxyde solide (SOFC), les piles à carbonate fondu (MCFC), et les piles à acide phosphorique (PAFC).

Les piles à électrolyte alcalin(AFC), les piles à membrane polymère échangeuse de protons, (PEMFC) et les piles à méthanol direct(DMFC) se distinguent par leur faible température de fonctionnement. [1]

I.7. Les applications de la pile à combustible

Les principaux domaines d'applications de la pile à combustible sont le transport (voitures, bus, bateaux...), l'électronique (micro piles à combustible), la production d'électricité ou encore l'espace (alimentation des satellites). Silencieuses, modulaires, sans rejet de CO₂ (pour les piles à hydrogène), les piles à combustible ont de sérieux atouts. Mais si l'hydrogène est produit avec des énergies fossiles (ce qui est encore aujourd'hui majoritairement le cas), le bénéfice environnemental est nul. En revanche, elle pourrait s'avérer très utile comme moyen de stockage et de production à partir des énergies intermittentes, en plein essor. Autres freins : le coût élevé du platine et les problèmes de sécurité (l'hydrogène est un gaz hautement inflammable et explosif en présence d'oxygène).

I.7.1. Classification des PAC selon leurs utilisations

Dans ses débuts, la pile à combustible a été utilisée massivement dans les programmes spatiaux et par les armées. Aujourd'hui, les utilisations potentielles des piles à combustible sont très nombreuses et variées. On distingue trois grandes familles de piles, voir les figures ci-dessous (figure I.6, I.7 et I.8):

- **Les piles à combustible embarquées** (voitures, bus, etc.).
- **Les piles à combustible stationnaires** (centrales de cogénération, etc.).
- **Les piles à combustible miniaturisées** ou "portables" (téléphones portables, ordinateurs portables, etc.).

Selon leur utilisation, les piles sont différentes. On distingue principalement deux types de pile: certaines fonctionnent à basse température (moins grandes et moins puissantes: téléphones portables...), d'autres à température moyenne ou élevée (grandes et très puissantes: bus, navires...). C'est le type d'électrolyte utilisé qui détermine la température à laquelle la pile va fonctionner.



Figure I.6 : Voiture à hydrogène.



Figure I.7 : Ordinateur portable avec une pile à combustible. Pile à combustible portable pour recharger ses appareils à l'hydrogène



Figure I.8 : Les applications stationnaires

I.8. Les défis rencontrés dans les PAC

➤ Le coût

Le coût de fabrication d'une pile à combustible pour une voiture est de l'ordre de \$5000. Pour pouvoir la commercialiser, le prix doit être divisé par 50! Mais la pile n'est qu'un élément supplémentaire à notre voiture actuelle, il faut donc encore ajouter le moteur, la voiture, etc. Le coût de la pile à combustible reste le frein important à sa commercialisation.

➤ Pourquoi cela coûte-t-il si cher?

La construction d'une pile à combustible met en œuvre des matériaux coûteux :

- le catalyseur en platine,
- le graphite,
- la membrane à H⁺.

Les chercheurs et les ingénieurs tentent de remédier à ces défauts. Ils ont ainsi divisé par plus de 30 la quantité de platine nécessaire au fonctionnement de certaines piles à combustible.

Actuellement, les piles ne sont pas encore fabriquées en grande série ce qui laisse des coûts de fabrication élevés. Selon les experts, le problème du coût des piles sera réglé dans 5 ou 10 ans.

➤ Durée de vie

L'un des grands points d'interrogation est la durée de vie d'une telle pile. Aujourd'hui, elle n'est que de quelques milliers d'heures. Pour être intéressantes, les piles doivent atteindre une durée de vie de 20 000 à 40 000 heures (entre 2 et 5 ans). On est loin d'en avoir fait la preuve.

Devra-t-on remplacer complètement une pile usagée ?

Sera-t-il possible de ne changer que les éléments usés ?

Que coûtera une remise à neuf ?

Les nombreuses expériences en cours nous le dirons.

➤ La disponibilité des combustibles de qualité adéquate

Qui dit nouveau carburant, dit nouveau réseau de distribution.

Nous sommes actuellement équipés de pompes à essence. Si nous voulons mettre en service la distribution du méthanol, il suffira de supprimer une pompe de super 98+ et de la remplacer par une pompe méthanol.

Il faut savoir également que la pile à hydrogène est fort exigeante quant à la qualité du combustible, trop d'impuretés rendraient le catalyseur inopérant. Le combustible ne peut contenir que 1cm³ de CO par m³ d'hydrogène.

Toute la difficulté consiste à obtenir ce combustible "pur", la solution a été de placer un purificateur avant l'entrée de l'hydrogène dans le circuit de transformation.

De plus, la pile rejette tout de même des substances (CO, CO₂, S); celles-ci sont cependant bien moins nombreuses (de 95 à 99% moindre que pour une voiture essence ordinaire).

❖ L'idée préconçue

Un des gros barrages à passer sera l'idée que les gens se font de l'hydrogène. Actuellement, il a plutôt "mauvaise réputation" : les gens pensent que les risques d'explosion sont élevés même si ceux-ci ne sont pas plus grands qu'avec d'autres combustibles. Il y a cependant, bien évidemment, des précautions à prendre lors de la manipulation d'hydrogène, comme il y en a lors de la manipulation d'essence, etc.

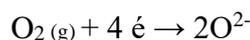
I.9. Les piles à combustible à oxyde solide (SOFC)

Ces dernières années, les SOFC ont connu un développement très important, par leurs rendements élevés et la relative simplicité de leur mise en œuvre. Les SOFC ne nécessitent qu'un seul combustible (H₂, CO, CH₄) et un comburant (air ; O₂) comme réactifs chimiques. Grâce à ces systèmes électrochimiques, la pollution environnementale peut être significativement réduite. Les gaz à effet de serre peuvent être très réduits. [13]

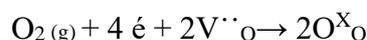
I.9.1. Principe de fonctionnement

Pour ce type de pile, l'hydrogène et l'oxygène sont séparés dans deux compartiments différents : anodique et cathodique respectivement. L'électrolyte de cette pile permet le passage des ions entre la cathode et l'anode.

L'oxygène provenant du compartiment cathodique est réduit en ions O²⁻ à la cathode suivant la réaction suivante :



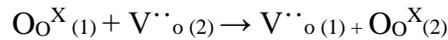
En adoptant la notation de Kröger-Vink [14] qui tient compte des défauts ponctuels du solide, cette réaction peut s'écrire de la manière suivante :



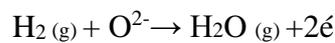
Où é est un électron provenant de l'électrode, V^{··}O représente une lacune en oxygène et

O^X_o un ion d'oxygène.

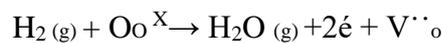
Ensuite les ions O^{2-} vont migrer au sein de l'électrolyte d'un site (1) vers un site (2) grâce aux lacunes présentes dans le solide. Ce mécanisme peut s'écrire de la manière suivante :



Afin de fermer le circuit, les ions O^{2-} vont se recombiner avec le dihydrogène gazeux provenant du compartiment anodique produisant ainsi de l'eau et permettant également la circulation des électrons.



Ou encore :



Cette dernière réaction, qui est l'inverse de celle de l'électrolyse de l'eau, permet la conversion directe de l'hydrogène en énergie électrique et en chaleur. Cette réaction est exothermique avec des tensions théoriques correspondantes de 1,23 V si l'eau est formée à l'état gazeux et 1,18 V si l'eau est formée à l'état liquide. [15]

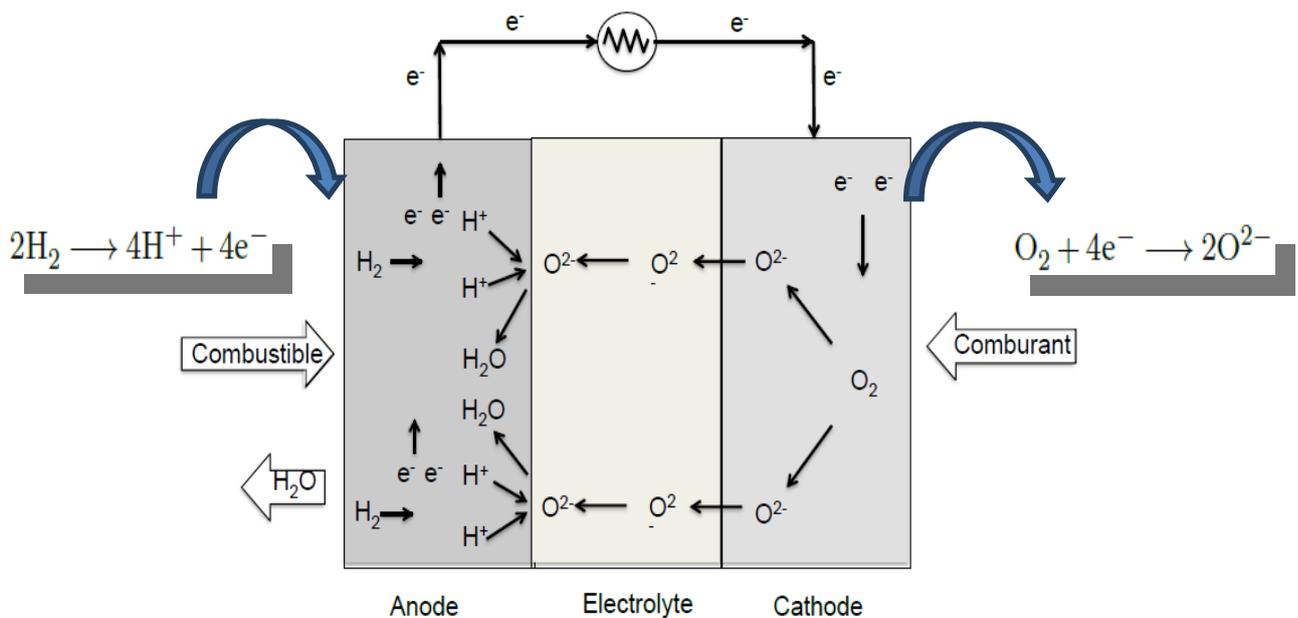


Figure I.9 : Schéma d'une cellule élémentaire SOFC.

I.9.2. Matériaux mis en jeu

I.9.2.1. Electrolyte: Critères & Matériaux

Dans les SOFC, l'électrolyte a pour but de véhiculer les ions O^{2-} entre la cathode et l'anode. Pour ce faire l'électrolyte doit être un conducteur purement ionique il doit présenter aussi les caractéristiques suivantes :

- ❖ Il doit être isolant électronique afin d'éviter les courts-circuits entre les deux électrodes.
- ❖ Il doit être dense afin d'éviter la diffusion de gaz entre les deux compartiments.
- ❖ Il doit être étanche, afin d'empêcher la communication entre les deux compartiments de la cellule.
- ❖ Il doit avoir une bonne stabilité chimique en milieu oxydant et réducteur et être peu coûteux.
- ❖ Être inerte chimiquement avec les matériaux anodique et cathodique.

Les électrolytes les plus courants sont les oxydes de structure fluorine, les apatites, et les matériaux de type LAMOX. [16,17]

Les oxydes de structure fluorine sont des conducteurs d'oxygène classiques. La zircone dans laquelle une partie des atomes de zirconium est substituée par l'yttrium (YSZ) est chimiquement stable [16]. Le seul problème de cette zircone est sa faible conductivité ionique à la température visée de 700 °C.

Les oxydes de structure apatite à base de lanthane : germanates ($La_{10-x}Ge_6O_{26+y}$) et silicates ($La_{10-x}Si_6O_{26+y}$) montrent une bonne conductivité à basse température, mais nécessitent des températures de synthèse élevée, sauf avec des techniques de chimie douce [18], et leur compatibilité avec les électrodes reste encore à évaluer sur une longue durée de fonctionnement. [16, 18 ,19]

Les matériaux LAMOX constituent une nouvelle famille de conducteurs ioniques. Leur composition est du type molybdate de lanthane $La_2Mo_2O_9$. Leur conductivité ionique est élevée mais ils peuvent présenter une réactivité vis-à-vis de certains matériaux de cathode.

[16,17]

I.9.2.2. Anode: Critères & Matériaux

A l'anode se produit l'oxydation du combustible (d'où le nom de "fuel électrode"), qui, dans le cas de l'hydrogène, conduit à la formation d'eau et à la production des électrons. L'anode doit présenter les caractéristiques suivantes [20,21]:

- ❖ Etre poreuse pour permettre d'acheminer le combustible et d'évacuer l'eau formée.
- ❖ Présenter une bonne activité électro-catalytique.
- ❖ Permettre la mobilité des ions pour réaliser l'oxydation de l'hydrogène sur le catalyseur.
- ❖ Présenter une surface élevée et une stabilité chimique dans un environnement réducteur.
- ❖ Une conductivité électronique élevée afin de permettre l'évacuation des électrons issus de la réduction électrochimique de l'oxygène.
- ❖ Etre chimiquement inerte avec l'électrolyte pour éviter la formation de phases supplémentaires.

Le matériau utilisé dans la majorité des cas est un composite céramique-métal appelé cermet. Ce matériau composite permet d'associer la conductivité électrique élevée et l'activité catalytique d'un métal à la conductivité ionique d'une céramique. [21]

I.9.2.3. Cathode: Critères & Matériaux

A la cathode se produit la réduction de l'oxygène de l'air, par le biais des électrons qui viennent de l'anode via le circuit extérieur. La cathode doit présenter les caractéristiques suivantes [20, 21] :

- ❖ Une bonne stabilité chimique.
- ❖ Un matériau à bas coût.
- ❖ Doit être poreuse afin de permettre au gaz de circuler.
- ❖ Une activité électrochimique importante pour la réduction de l'oxygène.
- ❖ Une conductivité ionique supérieure à 10^{-2}S.cm^{-1} à 700°C pour assurer un flux d'ions oxygène jusqu'à l'électrolyte.
- ❖ Une stabilité thermique à haute température en présence d'oxygène.
- ❖ Une conduction électronique élevée, au moins égale à 100S.cm^{-1} à la température de fonctionnement de la pile.

Parmi les différents matériaux envisageables, les composés à structure pérovskite sont particulièrement intéressants.

Les matériaux les plus étudiés sont les manganites de lanthane LaMnO_3 , dans lesquels le lanthane peut être partiellement substitué, en particulier par le strontium ; la famille des composés obtenus, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ est symbolisée par LSM. Un taux de substitution élevé du lanthane par le strontium augmente la conductivité électrique du matériau. [20]

Les LSM présentent des problèmes d'instabilité à long terme vis-à-vis de l'électrolyte. En effet cet oxyde peut réagir avec YSZ (électrolyte habituel dans les applications SOFC) pour donner des phases comme SrZrO_3 ou $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ qui sont isolantes donc néfastes pour les performances globales de la pile. [22]

I.10. Les différentes configurations des SOFC

Les parties suivantes présentent les différentes configurations des SOFC qui ont pu être développées par des laboratoires de recherche ou des industriels. La variété des configurations est importante : elles ont toutes des avantages et des inconvénients qui sont souvent un compromis entre coût de fabrication, facilité d'empilement et donc de pouvoir réaliser des piles de tailles variables, ou même encore facilité dans la résolution des problèmes d'étanchéité des chambres gazeuses qui est un point très important pour les piles à combustible. Les SOFC se trouvent principalement sous trois géométries: tubulaire, planaire et monolithique. Il existe d'autres mises en forme qui découlent des configurations majeures. [6]

I.10.1. Configuration tubulaire

La forme tubulaire, développée par Siemens-Westinghouse (figure I.10), présente certainement la technologie la plus avancée de nos jours. La mono cellule est un tube de 22 mm de diamètre avec une longueur utile de 150 cm. L'intérieur du tuyau est la cathode en manganite de lanthane. L'électrolyte est déposé sur l'ensemble de la cathode à l'exception d'une bande de 9 mm de large sur la totalité de la longueur. Le matériau d'inter-connecteur est déposé sur cette bande, puis il est recouvert de nickel. L'électrolyte est recouvert par l'anode.

Un feutre de nickel est utilisé pour relier les mono cellules entre elles. Une association en série de deux tubes se réalise en reliant, à l'aide du feutre, l'anode d'un tube avec l'inter connecteur recouvert de nickel d'un autre tube. Un montage en parallèle s'effectue en raccordant les anodes de cellules voisines entre elles avec le feutre (figure I.11). Le flux d'oxygène (ou d'air) est injecté à l'intérieur des tubes, reliés entre eux par une extrémité. L'hydrogène circule à l'extérieur du tube. [6]

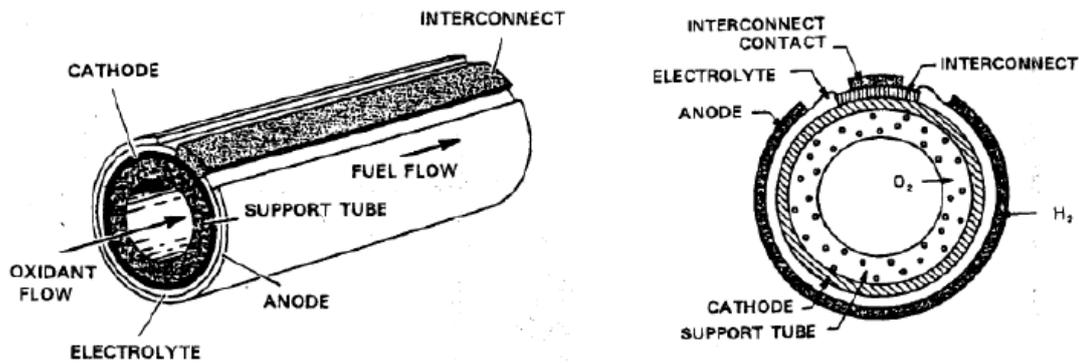


Figure I.10 : Schéma de principe de la géométrie tubulaire

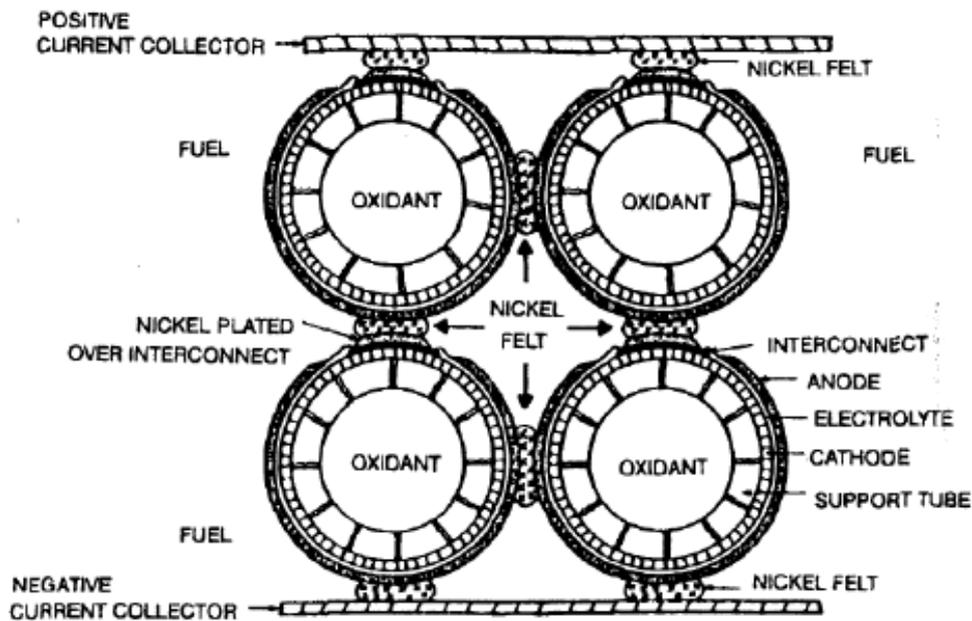


Figure I.11 : Schéma de principe du montage de plusieurs cellules de géométrie tubulaire

I.10.1.1. Avantages :

- ❖ L'absence de joints d'étanchéité dans la zone dite « chaude » de fonctionnement de la pile entre les deux compartiments gazeux, ce qui est très important pour des céramiques fonctionnant et fabriquées à hautes températures.
- ❖ La structure complète est robuste car les couches sont déposées sur un support épais et chaque cellule de cette géométrie est indépendante des autres. Cette indépendance permet quelques degrés de liberté dans le désaccord dilatométrique entre les matériaux sans craindre de fissures ou de ruptures.
- ❖ bien supporter les différences de coefficients linéaires d'expansion thermique.
- ❖ Le feutre de nickel absorbe les distorsions générées par la haute température .L'étanchéité est plus simple à assurer que dans le cas de la configuration planaire. [6]

I.10.1.2. Inconvénients

- ❖ Le chemin du courant au travers de la pile est relativement long. Ce chemin est court au travers de l'électrolyte et des inter-connecteurs mais long au travers des électrodes.
- ❖ Une faible densité de puissance (0,25-0,3 W/cm²) est obtenue pour cette technologie en comparaison avec celle obtenue dans les configurations planaires (2 W/cm²).
- ❖ L'épaisseur du tube support diminue la quantité d'oxygène transporté vers les sites réactionnels de la cathode, diminuant ainsi les performances. Ainsi, la diffusion des gaz au travers du support peut devenir l'étape limitant de la pile. Néanmoins, ce phénomène peut être annihilé si la cathode est utilisée directement comme support.
- ❖ La mise en forme des composants nécessite l'utilisation de techniques relativement onéreuses. Cette géométrie est utilisée pour la fabrication d'énergie stationnaire développant des puissances de plusieurs centaines de kilowatts. [6]

I.10.2. Configuration planaire

La géométrie planaire (figure I.12) peut être mise en forme sous diverses configurations. Chaque élément composant le cœur de pile est de forme plate et de faible épaisseur. La différenciation des géométries se fait par l'élément support. Une des électrodes ou l'électrolyte peut être le support et les autres éléments sont élaborés en couches minces. L'empilement est généralement composé d'une anode support d'environ 300 µm réalisée par coulage en bande, de dépôts d'un électrolyte (15-100 µm) et d'une cathode (50-100 µm) réalisée par diverses technologies (coulage en bande, sérigraphie, PVD,...). Les inters connecteurs sont généralement des plaques en acier inoxydable. [6]

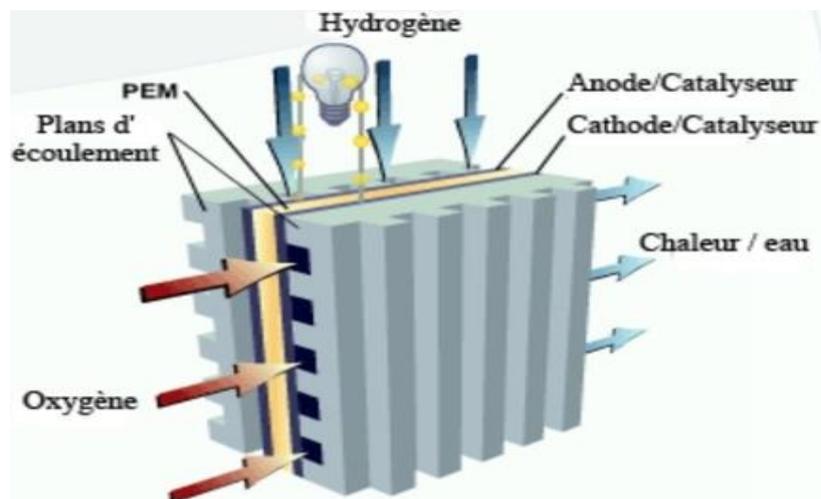


Figure I.12 : Géométrie planaire avec un empilement à flux contre-courant.

I.10.2.1. Avantages

La conduction se faisant perpendiculairement au plan des cellules, la résistance interne des dispositifs ne dépend pas de la surface des cellules mais seulement de leur épaisseur qu'il convient alors de minimiser pour réduire la résistance électrique.

- ❖ La flexibilité des systèmes en géométrie plane est plus importante que dans les autres géométries. En effet, les cellules peuvent être de section carrée, rectangulaire, ronde voir même hexagonale, et on peut rajouter des cellules à la suite autant que nécessaire sans pour autant perturber la gestion des gaz ni du système complet.
- ❖ Cette géométrie est simple de fabrication et met en œuvre des techniques peu onéreuses. Les différents éléments, électrolyte, électrodes ou inter connecteurs peuvent être fabriqués séparément évitant les cofrittages. Il est donc aussi possible dans ce cas d'intégrer des composants métalliques comme pour les inter-connecteurs.
- ❖ Enfin, les contrôles qualité des différents éléments sont plus faciles du fait de leur grande indépendance les uns des autres. [6]

I.10.2.2. Inconvénients

- ❖ Cette géométrie nécessite l'utilisation de joints haute température pour l'étanchéité entre les compartiments. Des joints, compressifs (joint d'or), céramiques (verres) ou ciments ont été proposés sans pour autant être complètement satisfaisants. Des contraintes mécaniques importantes peuvent apparaître et détériorer les cellules, mais aussi des réactions chimiques, surtout pour les verres, avec les composants de la pile et diminuer tout ou partie des performances.
- ❖ En pratique, augmenter la taille et la longueur des dispositifs augmentent le parcours des ions et électrons et donc aussi la résistance interne. D'autre part, la réalisation indépendante de chacun des éléments apporte une grande résistance de contact lors de l'assemblage final des éléments, et il est donc parfois préférable de faire des empilements des matériaux suivis de cofrittage. [6]

I.10.3. Configuration monolithique

La structure monolithique est formée d'une partie plane et d'une partie ondulée. Dans le cas où les flux de gaz sont dans le même sens, la partie plane est un empilement anode, inter connecteurs, cathode et la partie ondulée est composée de l'ensemble cathode- électrolyte-anode (figure I.13). La composition des différentes parties est inversée quand la configuration est en

flux croisés (figure I.14). L'épaisseur des cellules est d'environ 100 μm et la distance qui les sépare est de 1-2mm. [6]

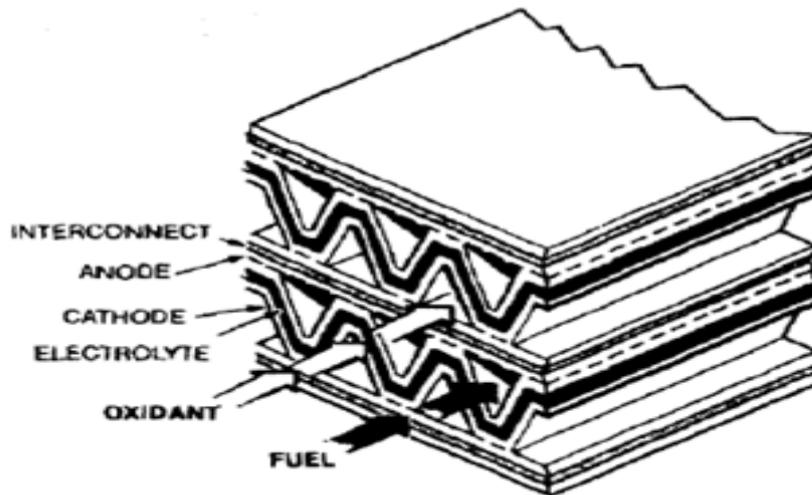


Figure I.13 : Géométrie monolithique en flux co-courant.

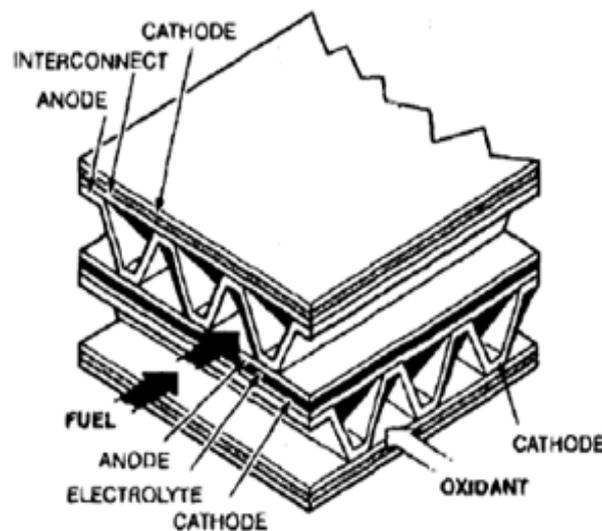


Figure I.14 : Géométrie monolithique en flux contre-courant.

I.10.3.1. Avantages

- ❖ Une dimension des cellules très petite qui augmente les surfaces actives et réduit les pertes résistives grâce à la réduction du chemin des courants ionique et électronique.

En effet, les ions comme les électrons traversent dans le plan de l'électrolyte et des électrodes, la résistance interne est donc faible.

- ❖ Grâce à la résistance interne faible, les piles de géométrie monolithique peuvent fonctionner à des densités de courant plus élevées tout en ayant la même tension de sortie que pour d'autres géométries.

- ❖ Enfin, la densité de puissance est accrue grâce à l'augmentation des surfaces actives, à de plus grande densité de courant et aussi grâce à l'élimination des supports de dépôt. Ces piles sont donc aussi moins lourdes que pour les géométries précédentes. [6]

I.10.3.2. Inconvénients

- ❖ Un des inconvénients majeurs de cette géométrie réside dans la mise en forme qui nécessite l'utilisation de techniques onéreuses et relativement complexes.
- ❖ L'obtention de la structure ondulée qui nécessite donc un co-cuit de l'ensemble du fait de cette structure très imbriquée. De plus, cet assemblage supporte mal les contraintes provoquées par la différence de coefficients d'expansion linéaire. [6]

I.11. Quelques types de structures pour les SOFC

I.11.1. Oxydes de structure pérovskite

Les pérovskites sont considérées comme les premiers oxydes à être étudiés comme matériaux de cathode pour les cellules SOFC. Ils ont pour formule générale ABO_3 , où les cations des sites A sont des terres rares ou des alcalino-terreux et les cations des sites B sont des métaux de transition (voir la figure I.15). Les manganites de lanthane substituées au strontium ($La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$) et qui sont des conducteurs électroniques purs présentent d'excellentes performances électrochimiques et ont une bonne compatibilité avec l'électrolyte YSZ [23]. Malgré une compatibilité souhaitable, LSM et YSZ réagissent à l'interface de la cellule formant le zirconate de lanthane ($La_2Zr_2O_7$) à des températures élevées, diminuant les sites actifs pour la dissociation et l'adsorption de l'oxygène à l'interface [23-24].

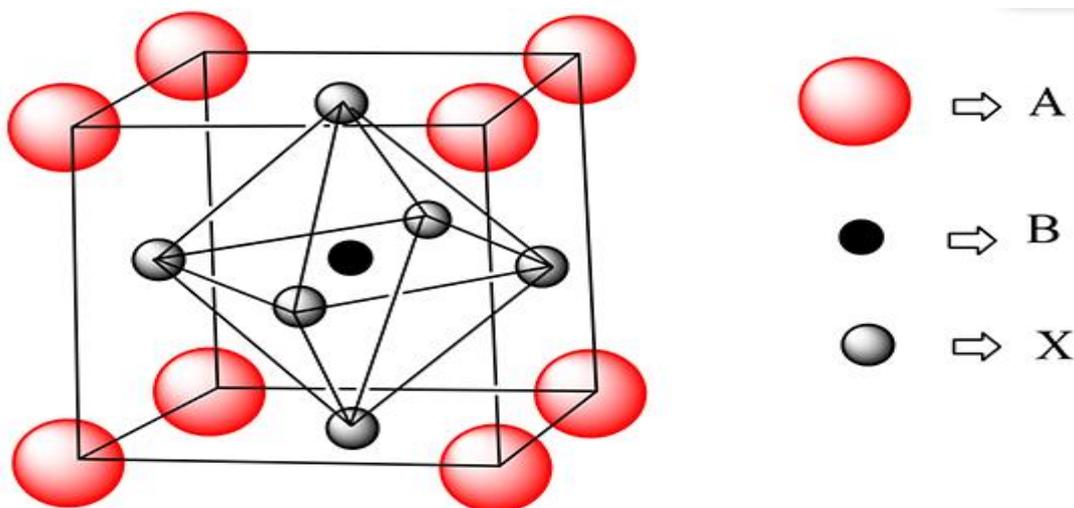


Figure I.15 : Structure pérovskite simple ABO_3 .

I.11.2. Structure double pérovskite

Les oxydes de structure doubles pérovskites de formule générale $A_2(BB')O_6$, où A représente un métal alcalino-terreux ou des terres rares et B, B' sont des métaux de transition des premier et deuxième (ou troisième) lignes du tableau périodique. [25]

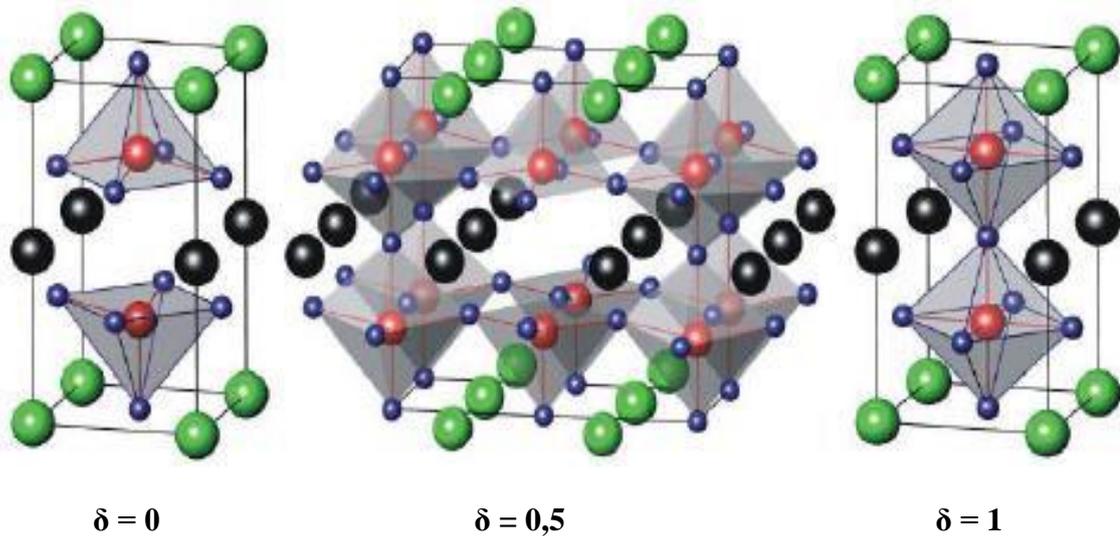


Figure I.16 : Structure de $XnBaCo_2O_{5+\delta}$ (Xn : La, Pr, Nd, Sm, Gd et Y)

I.11.3. Structure Ruddlesden-Popper $A_{n+1}M_nO_{3n+1}$ (RP)

Les phases RP comprennent n couches de pérovskite consécutives (ABO_3) alternant avec couches de sel-gemme (AO) empilés selon la direction cristallographique "c". Leur formule peut être représentée par $(AO)(ABO_3)_n$, où n représente le nombre de couches d'octaèdres BO_6 liés par leurs sommets dans les trois directions de l'espace [26], «n» varie de 1 à La (figure I.17) présente les cellules unitaires tétraogonales idéales pour n = 1, 2 et 3, qui correspondent aux composés stœchiométriques avec le même groupe d'espace, $I4 / mmm$. Généralement, ces matériaux sont constitués de cations de site A rares ou alcalino-terreux (Exemple : La, Nd, Pr, Sr...) avec des métaux de transition sur le site B (Exemple: Mn, Fe, Co, Ni ou Cu), formant une vaste série de compositions. Les cations du site A ont un nombre de coordination de 9, se situant à la frontière entre les deux types de couches, tandis que les cations du site B sont positionnés au centre d'un octaèdre formé de six anions oxygène (figure I.17). Similaire aux oxydes de pérovskite ABO_3 , les phases RP présentent une flexibilité structurale assez élevée dans de l'oxygène.

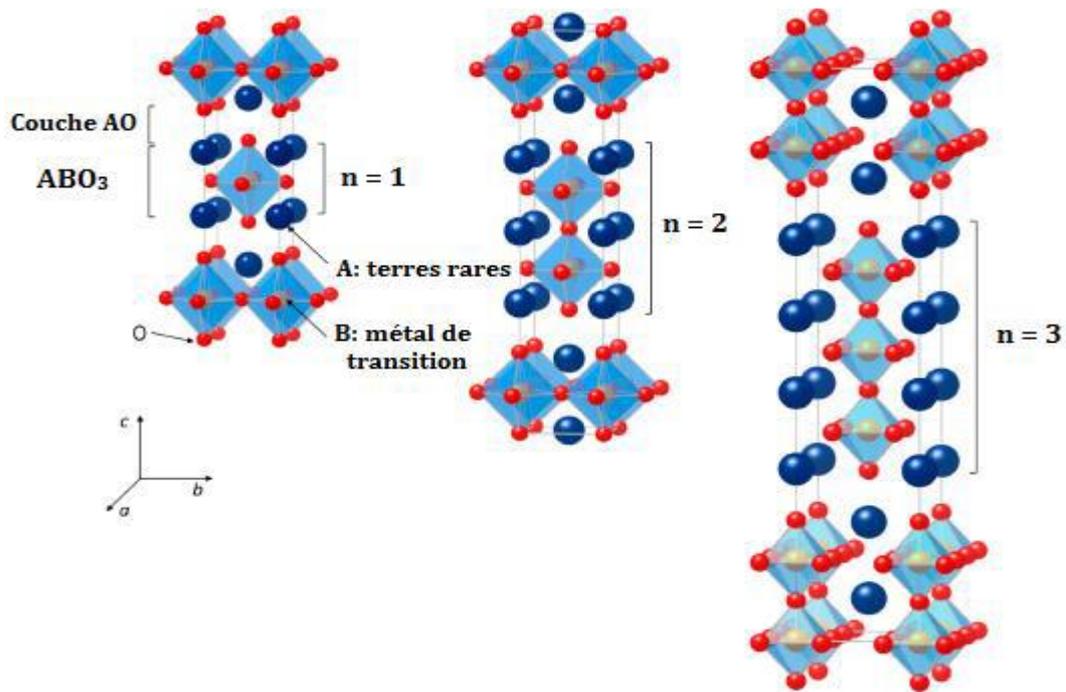


Figure I.17 : Structures cristallines de type Ruddlesden-Popper avec $n = 1, 2$ et 3



I.11.3.1. Composés de structures Ruddlesden Popper ($n = 1$) : $A_2BO_{4+\delta}$

Le système A_2BO_4 présente un intérêt particulier dans le domaine des applications d'électrochimie et énergie telles que les SOFC, car leur cinétique d'échange de surface d'oxygène et leur diffusion d'oxygène sont plus élevées que celles des oxydes ABO_3 [27-28]. En raison de l'ajustement de deux unités structurales différentes, à savoir ABO_3 et AO, au sein du réseau [26]. Leurs caractéristiques structurales seront détaillées en lien avec leurs propriétés de transport.

I.11.3.2. Point de vue structural

La structure des matériaux A_2BO_4 est une succession de feuillets pérovskites de plans carrés BO_2 et de la couche A_2O_2 de type Na Cl. Cette phase présente une structure quadratique ou orthorhombique en fonction de la nature du lanthanide, de stœchiométrie en oxygène (δ) et de la température [29]. Le facteur de tolérance t traduit alors l'écart à l'idéalité de la structure de symétrie quadratique de groupe d'espace $I4/mmm$ qui est plus ou moins distordue en fonction du type d'atome A et plus précisément de son rayon ionique qui induit de fortes contraintes de compression. Dans le système A_2BO_4 , les sites interstitiels sont situés dans la couche AO, dans laquelle les oxydes A_2BO_4 peuvent accueillir un excès d'oxygène (δ) en tant que défaut d'oxygène interstitiel. Cette sur-stœchiométrie en oxygène ($A_2BO_{4+\delta}$) conduit à une forte

mobilité de l'oxygène dans ces structures, dès les températures intermédiaires (supérieures à 500°C) [30-28]. Des sites à oxygène peuvent également être créés par un dopage approprié dans le système. Par conséquent, les propriétés de transport d'oxygène des oxydes A_2BO_4 peuvent être fortement influencées par des interstitiels à oxygène ou des lacunes d'oxygène. En outre, les différents types de défauts de l'oxygène affectent les états d'oxydation des cations de métaux de transition des oxydes A_2BO_4 [26]. La valence mixte du métal de transition, B^{2+}/B^{3+} , résulte en une conductivité électronique élevée car les atomes interstitiels sont très mobiles et assurent la conductivité du matériau.

Plusieurs groupes ont étudié les matériaux non substitués avec *Bassat et al.* [30] et *Skinner et al.* [28] ou ils ont pu trouver une conductivité ionique d'oxyde rapide sur une large gamme de températures indiquant qu'il est possible de les utiliser comme matériau de cathode dans les cellules SOFC.

I.12. L'effet de la substitution par différents cations

Selon des études menées sur les LSM, la substitution du lanthane par le strontium augmente la conductivité électronique mais elle réduit la stabilité chimique du matériau. De plus, les LSM ne sont pas de bons conducteurs ioniques [31] et ceci limite considérablement la zone de réduction de l'oxygène et donc les performances de la cathode.

Parmi les différents composés de la structure pérovskite, identifiés comme conducteurs mixtes, les cobaltites ($La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$) et les ferro-cobaltites de lanthane substituées $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$. D'après A. V. Berenov et al. [32], les cobaltites LSCO, présentent une conductivité ionique et une activité catalytique élevée vis-à-vis la réaction d'oxydation des ions O^{2-} . Ces propriétés sont dues à la présence de Co(III) dans la structure et qui est connu pour sa grande activité catalytique lors de la réduction de $GdBaCo_2O_{5+\delta}$ (GBCO). Ces résultats indiquent que PBCO présente les meilleures performances de cathode dans les matériaux $XnBaCo_2O_{5+\delta}$. La résistance de polarisation de cette cathode sur les électrolytes $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{2-\delta}$ (CGO) et $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$ (SDC) à 600°C est de l'ordre de 0,213 et 0,15 $\Omega.cm^2$ respectivement. De plus, les matériaux de cathode introduisant du Pr^{3+} auraient une conductivité électronique plus élevée et des valeurs de surtension plus faibles en raison du changement de valence Pr^{3+}/Pr^{4+} [33]. Chen et al. [34] ont rapporté une pile à combustible à électrolyte SDC à film mince avec une cathode PBCO qui présente une faible résistance de polarisation et une densité de puissance élevée (0,4 $\Omega.cm^2$ et 620 $mWcm^2$ à 600 °C). Ces valeurs indiquent que la double pérovskite PBCO est une cathode prometteuse pour les IT-SOFC [35].

Chapitre II

Techniques Expérimentales de Synthèse et Caractérisation

II.1. Synthèse des composés $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{4+\delta}$ et $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$

II.1.1. Introduction

Dans ce chapitre nous avons décrit deux méthodes d'élaboration des composés d'oxyde de type A_2BO_4 , structure Ruddlesden-Popper, la méthode sol-gel (citrate-nitrate) et la méthode sèche (la réaction à l'état solide). Les deux composés nominaux à base de lanthane $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{4+\delta}$ et $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$ ont fait l'objet de notre travail. Ces deux derniers sont dopés par deux éléments différents qui sont *Fe* et *Ni* au site de cuivre à des teneurs de $x=0, 0,1, 0,2$ et $0,3$. Dans ce chapitre nous avons présenté aussi les deux techniques de caractérisations utilisées dans l'étude des échantillons élaborés, qui sont les suivants :

- Diffraction des rayons X (DRX).
- Analyse Infrarouge IR.

Les résultats obtenus sont analysés par les logiciels suivants :

- ✚ Jana2006 : L'objectif est l'étude structurale telle que l'affinement des paramètres de maille et l'indexation des raies, etc.
- ✚ logiciel ORIGIN 8 : Pour tracer les courbes et faire de la simulation mathématique en utilisant des données expérimentales
- ✚ Base de données PCPDFWIN : utilisation des fiches ASTM des composés étudiés dans l'analyse structurale.
- ✚ CONVX : pour convertir les fichiers de données (raw, dat, cpi, cif, etc).

II.1.2. Méthodes de préparation des oxydes mixtes

La technique choisie pour former un matériau ne dépend pas seulement de la composition, mais aussi de l'état sous lequel il doit être utilisé (la taille des grains, la porosité, l'état de surface, l'homogénéité, etc.). À l'échelle industrielle, les économies d'énergie favorisent les méthodes ne nécessitant pas de hautes températures. [36]

Il existe plusieurs méthodes de synthèse des composés à l'état massif. Les plus courantes sont:

- Synthèse par voie sèche (réaction à l'état solide).
- Synthèse par voie humide.

II.1.2.1. Synthèse par voie humide « méthode sol-gel »

II.1.2.1.1. Définition

Parmi les différentes méthodes utilisées pour la synthèse de matériaux, le procédé sol gel est particulièrement bien adapté à la fabrication de matériaux homogènes, sous forme de poudres et de films. L'appellation sol-gel est une contraction des termes « solution gélification », c'est une solution colloïdale qui est constituée d'un cation métallique (M) au carbonique (C) relié à un groupe organique alkyl (OR)_n, ces molécules forment des germes, la croissance de ces germes formant un gel. [37]

II.1.2.1.2. Etapes de la préparation sol-gel

Le principe de base de cette méthode repose sur le processus solution gélification, cela consiste à réaliser une solution stable contenant les précurseurs moléculaires et d'initier des réactions d'hydrolyse-condensation afin de rigidifier une structure en trois dimensions au sein de laquelle réside le solvant initial [38,39] L'étape physico-chimique ou prédominante des paramètres chimiques, c'est en fait l'étape de préparation de la solution dépôt.

✚ L'étape de dépôt où les paramètres physiques et chimiques jouent un rôle important c'est à cette étape que se forme le gel.

✚ L'étape de séchage où la température joue un rôle fondamental, à ce stade se forme le monolithe d'aérogel.

✚ L'étape de densification par traitement thermique où les paramètres physiques et mécaniques influent sur les performances du monolithe final.

II.1.2.1.3. Principe du procédé sol-gel

Le principe de base du procédé sol-gel est le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide « le sol » se transforme en un solide « le gel » ; Par un ensemble de réactions chimiques (hydrolyse et condensation), le plus souvent à température ambiante, d'où le terme de chimie douce. [40]

Une étape de séchage suivie de traitements thermiques permet d'éliminer les composés organiques pour former le matériau oxyde inorganique.

Selon le type de précurseur (produits de départ), on peut distinguer alors deux modes de préparation [41] :

- **Voie inorganique ou colloïdale** : obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates...) en solution aqueuse. Cette voie est peu onéreuse mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée.
- **Voie métallo-organique ou polymérique** : obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie.

Dans les deux cas, la réaction est initiée par hydrolyse permettant la formation de groupes M-OH puis intervient la condensation permettant la formation de liaisons M-O-M.

Au cours du processus sol-gel, se produisent des réactions constituant peu à peu les liens présents dans le matériau final et selon leur degré d'avancement se succèdent plusieurs états de la matière :

- Le sol qui est une suspension stable dans un liquide d'identités moléculaires ou de particules plus ou moins denses de taille comprise entre 1 et 100 nm.
- Le gel qui est un réseau tridimensionnel solide continu dans un liquide. Le point de transition sol-gel est défini par le moment où un amas polymérique atteint la taille du récipient. La viscosité du sol, qui augmentait avec la croissance de la taille des particules, diverge alors et le solide formé acquiert un module élastique.
- Le gel sec qui est un solide amorphe et poreux obtenu par évaporation du liquide (séchage).
- Le matériau final, cristallisé, densifié et débarrassé des résidus réactionnels par recuit à plus hautes températures. [42]

II.1.2.1.4. Aspects physico-chimiques de la polymérisation sol-gel

Après l'obtention de la solution le procédé sol-gel contenu par la formation du gel puis un séchage et enfin un traitement thermique permet d'éliminer les résidus des précurseurs.

a. Formation du gel : Un gel est défini comme un système biphasé dans le quelles molécules de solvant (eau, alcool) sont emprisonnées dans un réseau solide. Lorsque le liquide est l'eau, on parle d'un aquagel ou hydrogel, si c'est de l'alcool on parle d'alcogel. La (figure II.1) représente les différentes étapes de formation de gel. [43]

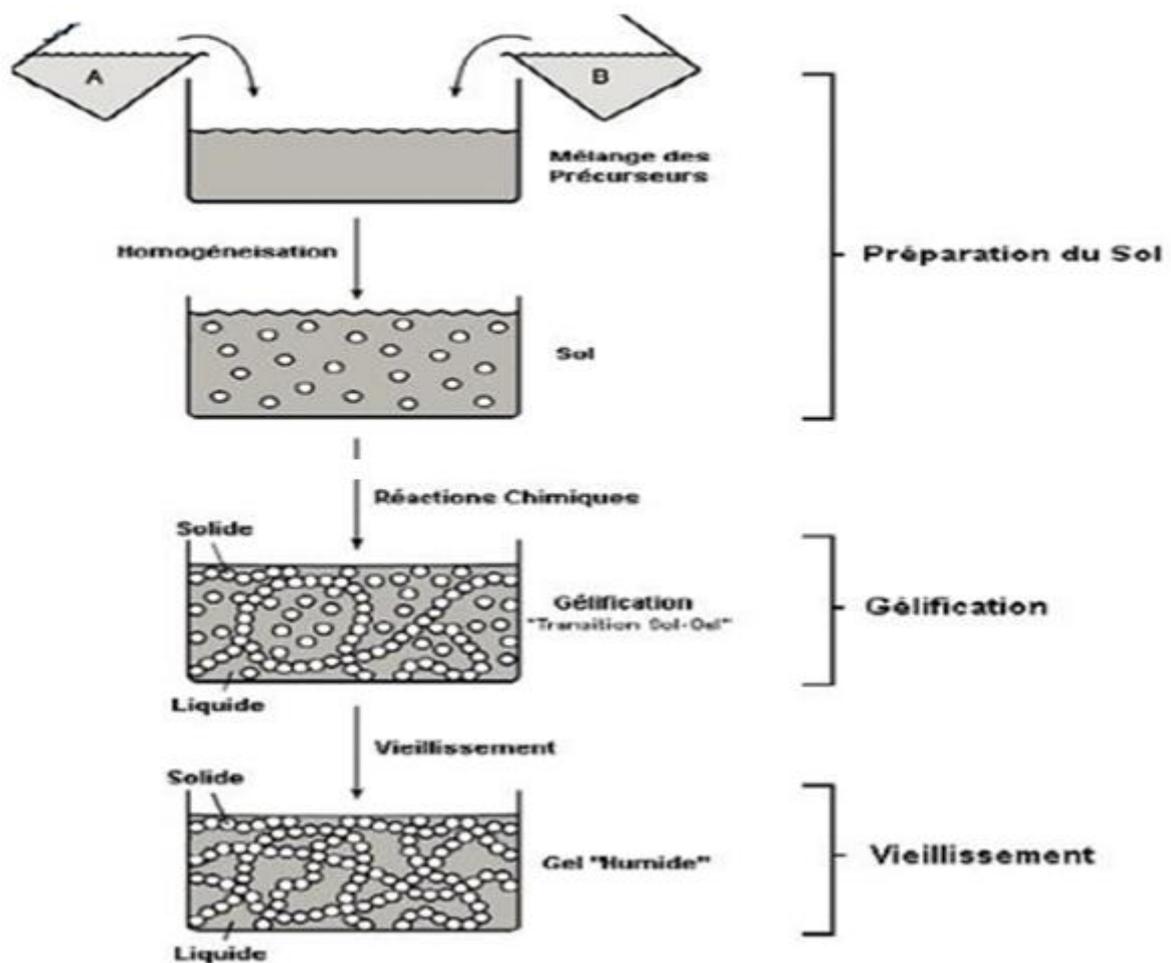


Figure II.1 : Les différentes étapes de formation des gels.

b. Vieillessement du gel : La réaction qui entraîne la gélification ne s'arrête pas au point de gel ; elle se poursuit. L'ensemble de ce processus d'évolution du gel au cours du temps est appelé vieillessement. Le vieillessement du gel se traduit par des modifications physico-chimiques qui ont lieu après la gélification. Trois processus peuvent se produire :

- La polymérisation (étape de renforcement du réseau grâce à de nouvelles liaisons)
- Le mûrissement (processus de dissolution et de reprecipitation)
- La transformation de phase ou synérèse

Lorsque le gel vieillit, le phénomène de réticulation conduit au rétrécissement du matériau avec expulsion du solvant : on parle alors de « synérèse ». Indépendamment de la synérèse, il est possible de sécher le gel, soit en conditions atmosphériques, soit en conditions supercritiques. Dans les deux cas, on obtient un réseau plus ou moins dense sans solvant.

c. Séchage : L'obtention d'un matériau, à partir du gel, passe par une étape de séchage qui consiste à évacuer le solvant en dehors du réseau polymérique. Ce séchage peut entraîner un rétrécissement de volume.

Le procédé de séchage permettant l'obtention du matériau sol-gel nécessite que l'alcool, ou l'eau, puisse s'échapper en même temps que le gel se solidifie. Le procédé d'évaporation se produit grâce aux trous et aux canaux existants dans le matériau sol gel poreux. Il existe deux types de séchage permettant d'obtenir deux types de matériaux différents.

- **Xérogel :** séchage classique (évaporation normale) entraînant une réduction de volume allant de 5 à 10%.
- **Aérogel :** séchage en conditions supercritiques (dans un autoclave sous pression élevée) n'entraînant pas ou peu de rétrécissement de volume. La (figure II.2) représente la structure d'un aérogel.



Figure II.2 : Représentation schématique de la structure d'un aérogel

À partir d'une même solution et en fonction du mode de séchage du gel, le matériau final prend des formes très différentes. Dans le cas d'un séchage supercritique, le gel donne un « aérogel », structure très ouverte avec une grande macroporosité. Dans le cas d'un séchage classique, les liquides résiduels provoquent des forces de capillarité très importantes qui mènent à la

destruction de la macroporosité et aboutissent, finalement, à l'obtention de structures vitreuses. On obtient de cette manière un « xérogel ». La (figure II.3) nous montre les principales étapes de synthèse d'un matériau par voie sol-gel. Les xérogels sont généralement plus denses que les aérogels.

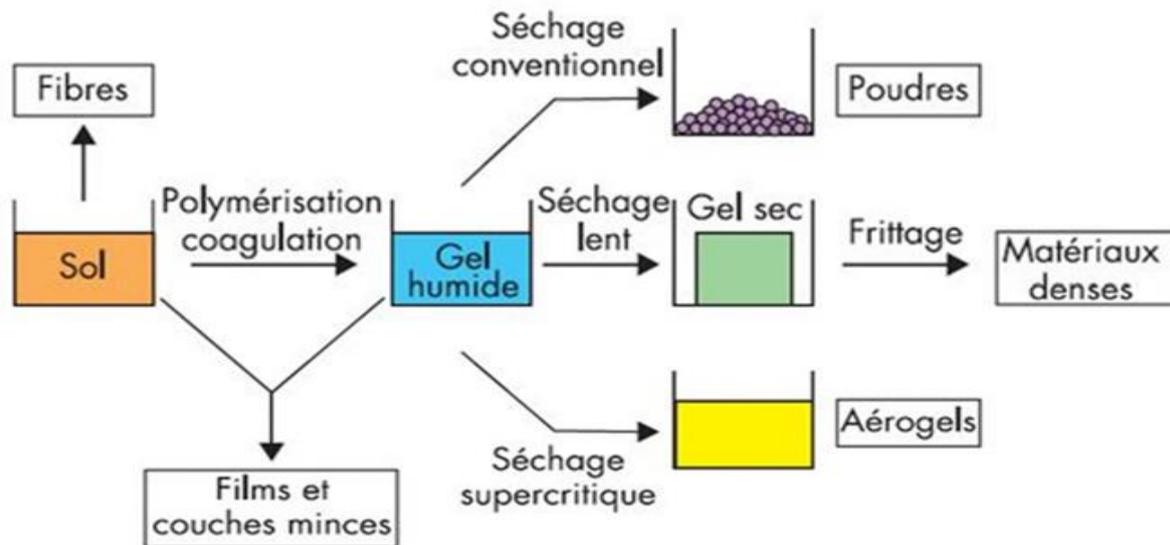


Figure II.3 : Principales étapes de synthèse d'un matériau par voie sol-gel

d. Recuit : Le traitement thermique permet d'éliminer les résidus des précurseurs utilisés dans le sol. Le traitement thermique permet également de densifier le matériau et éventuellement de le cristalliser dans la phase désirée. [43]

II.1.2.1.5. Les principaux facteurs qui contrôlent le processus sol-gel

On peut citer :

La nature du métal (coordinece, charge).

La température il faut augmenter la température accélère les réactions d'hydrolyse et condensation. Le terme sol-gel est une contraction des termes « solution-gélification ».

La concentration : elle est importante pour retarder les réactions lors de la condensation dans le sol : plus elle est faible, plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres.

Le solvant : Le choix du solvant dépend de la toxicité potentielle ou des limites environnement ne sont en général peu et pas miscibles dans l'eau et facilitée le séchage.

La catalyse : Ce facteur interviendra également de façon importante sur la porosité du matériau final.

Le pH du sol : Un pH acide accélère l'hydrolyse et ralentit la condensation contrairement au pH basique. [44]

II.1.2.1.6. Les étapes importantes dans la synthèse sol-gel

- **L'étape physico-chimique :** (préparation de la solution de dépôt)
- **Hydrolyse :** peut démarrer avec un mélange d'alcooates métalliques et de l'eau dans un solvant, des catalyseurs acides ou basiques sont ajoutés pour accélérer la réaction.
- **Polymérisation :** éliminés H₂O et ROH et les liaisons d'oxydes métalliques sont formés.
- **Gélification :** les réseaux polymères se lient pour former un réseau tridimensionnel dans le liquide le solvant reste à l'intérieur des pores du gel.
- **L'étape de séchage :** où la température joue un rôle fondamental, le solvant est éliminé de façon supercritique.
- **L'étape de déshydratation :** pour chasser les résidus organiques et l'eau chimiquement liée, produisant un oxyde métallique vitreux ayant jusqu'à 20%-30% de microporosité.
- **L'étape de densification :** par traitements thermiques (se forme le matériau cristallin et acquiert ses propriétés finales) [44]

II.1.2.1.7. Avantages et inconvénients du procédé sol-gel

❖ **Les Avantages :** Le procédé sol-gel présente plusieurs avantages, on peut citer [45] :

- **Faible coût énergétique :** les gels secs peuvent être vitrifiés ou frittés à plus basse température que celle utilisée dans l'industrie pour les matières premières conventionnelles.
- **Mise en œuvre simplifiée :** la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous les formes les plus variées : couches minces, fibres, poudres fines et matériaux massifs.
- **Des matériaux sur mesure :** le contrôle des réactions de condensation permet d'orienter la polymérisation et d'optimiser les caractéristiques du matériau en fonction de l'application envisagée.

❖ **Les inconvénients**

- Coût élevé des alcoxydes.
- Séchage délicat.
- Changement volumique important durant l'élaboration du matériau.
- Grande porosité résiduelle.
- Procédés longs et complexes.

II.1.2.2. Synthèse par voie sèche

C'est le mode de préparation le plus classique, très utilisé dans l'industrie. Il consiste en une réaction à l'état solide d'un mélange de poudre (mélange d'oxyde ou de carbonate de métaux). Ce mélange est porté à des température de frittage très élevées (pendant des durées relativement longues) pour permettre l'inter diffusion des ions à l'intérieur du solide et d'obtenir un corps homogène.

Une telle réaction se produit d'abord à l'interface entre les grains des solides, puis se poursuit par diffusion des réactifs du cœur vers l'interface réactionnelle. L'élévation de la température accélère ce processus de diffusion à travers le solide. Cette diffusion est souvent l'étape limitant. En dépit d'une utilisation très répandue, cette méthode simple présente cependant plusieurs inconvénients. [46]

- ✓ faible vitesse des réactions à l'état solide, cette vitesse dépend du cycle thermique utilisé (vitesse de chauffage et temps de recuit).
- ✓ mise en jeu de hautes températures qui nécessitent l'apport de grandes quantités d'énergie.
- ✓ inhomogénéité de la composition du produit final obtenu, la composition moyenne étant différente de la composition souhaitée.

II.1.2.2.1. Calcination

La calcination est une technique de préparation d'échantillon utilisée en chimie analytique. Elle consiste à chauffer l'échantillon sous l'air à haute température (typiquement 500 à 1000°C) pour provoquer des réactions physiques et chimiques et mettre ainsi l'échantillon dans un état de référence.

En effet, un certain nombre de propriétés des matériaux dépendent de la température et de l'historique de l'échantillon comme par exemple de l'humidité. La calcination permet de l'abstraire de ces effets et donc d'avoir des mesures reproductibles, de pouvoir comparer différents échantillons. En revanche, il faut être conscient que l'échantillon analysé n'est pas l'échantillon prélevé.

II.1.2.2.2. Frittage

Le frittage est un traitement thermique employé pour la consolidation des pièces à vert suite à une élévation de la température, ce qui a pour effet de densifier le matériau et de rehausser ses propriétés mécaniques. Il s'effectue à une température inférieure à celle de fusion

du constituant principal. Lors du frittage les grains s'unissent et se renforcent entre eux, avec formation de joints de grains et élimination de la porosité. [47]

II.1.2.2.3. Paramètres de frittage

1. Atmosphère de frittage

Le frittage peut être effectué sous différentes atmosphères et chacune d'elle influe sur la qualité du produit final. Les échantillons frittés sous air sont exposés à l'oxygène et à la vapeur d'eau ce qui altère considérablement les propriétés physico-chimiques des produits frittés par l'inclusion des oxydes qui sont souvent fragiles et ils modifient ainsi les propriétés mécaniques. Par contre une atmosphère neutre ou contrôlée (à titre d'exemple l'azote ou l'argon) protège la composition d'une corrosion à haute température durant le frittage. [48]

2. Température de frittage

Lors de la mise en température du comprimé, il se produit, aux basses températures (inférieures à 300°C), l'élimination du liant et du lubrifiant. Le frittage proprement dit ne débute qu'à des températures supérieures à 400°C et se traduit par un retrait de plus en plus important en fonction de la température. Les températures de frittage sont généralement comprises entre 0,6 et 0,9 fois la température de fusion du matériau. [47]

3. Durée de frittage

La durée du processus de frittage représente le temps nécessaire pour atteindre une densification complète du matériau. Elle dépend de plusieurs paramètres, mais elle est dominée par la température de frittage. Pour une densification incomplète, un temps prolongé est bénéfique car il élimine la porosité résiduelle. Cependant un long frittage grossit la microstructure, augmente la taille des pores. La durée de frittage est en fonction du matériau et elle peut varier de 15 minutes à plusieurs heures pour les alliages au carbone. [47]

II.1.2.2.4. Généralités sur le broyage

Le broyage est l'opération qui a pour objet de réduire les matières déjà à l'état granuleux, provenant du concasseur, à une finesse déterminée. Un broyage est caractérisé par différents paramètres :

- ❖ la capacité d'admission (taille des plus gros blocs pouvant être traités par la machine).
- ❖ le rapport optimal de réduction, c'est à dire le rapport de la taille des grains à la sortie sur la taille des grains à l'entrée.
- ❖ la distribution granulométrique en sortie.

❖ le coefficient de forme moyen, qui permet de caractériser la sphéricité des particules à la sortie.

Le but du broyage est de réduire des matières solides d'une taille donnée à une taille plus petite, en les fragmentant. [49]

II.1.3. Procédure d'élaboration de nos échantillons

II.1.3.1. Produit et procédure de nettoyage

Avant d'entamer la synthèse des poudres proprement dite une étape préalable est primordiale pour l'obtention de produits propres et non contaminés. Pour cela on procède au nettoyage de l'outillage à utiliser (verrerie et autres) pour se débarrasser des poussières pouvant incruster des impuretés non souhaitées ainsi que des résidus de matériaux qui ont été élaborés précédemment. La verrerie est nettoyée à l'éthanol, puis placée dans l'acétone pendant 10 minutes, puis rincée à l'eau distillée et enfin les outils sont séchés à l'air libre ou placés dans un four.

II.1.3.2. Préparation des mélanges

Les mélanges sont constitués des produits de départ : La_2O_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, et $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, sous forme de poudre d'oxyde ou des nitrates. Ils ont été pesés avec une précision de 0,0001g dans une balance de précision. Les teneurs en dopage des éléments dopants fer et nickel ont été choisies comme suivant ; $x = 0, 0,1, 0,2$ et $0,3$. Les échantillons sont préparés selon la réaction à la méthode sol-gel.

✚ La première série $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{4+\delta}$ (LCF)

Le composé céramique à base de lanthane est formé selon la réaction chimique suivante:



Nous avons préparé quatre échantillons avec les proportions de $x = 0, 0,1, 0,2$ et $0,3$:

- $x = 0$ $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$
- $x = 0,1$ $\text{La}_2\text{Cu}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{4+\delta}$
- $x = 0,2$ $\text{La}_2\text{Cu}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$
- $x = 0,3$ $\text{La}_2\text{Cu}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_{4+\delta}$

❖ Calcul théorique des masses :

R_p : rapport de division en (g)

m_t : la masse totale

m_i : la masse initiale et m' : la masse du produit sous forme de nitrate hydraté.

M_i : masse molaire totale du composé.

M_i : masse molaire initial de chaque constituant et M' : masse molaire sous forme de nitrate hydraté.

On propose : $m_T=3(g)$ $R_p=M_T/m_T$ $m_i=M_i/R_p$ $n_i=m_i/M_i$

	L_2O_3	(1-x) CuO (1-x)Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	(x/2) Fe ₂ O ₃ (x/2) Fe (NO ₃) ₂ .9H ₂ O	
x =0 (LCF)	$M_i=325,81(g/mol)$ $m_i=2,4113(g)$	$M_i=79,55(g/mol)$ $M'i=241,60(g/mol)$ $m_i=0,5887(g)$	$M_i=0(g/mol)$ $M_i= 0(g/mol)$ $m_i= 0(g)$	$M_T= 405,36(g/mol)$ $R_p= 135,12$ $m_T= 3(g)$
x =0,1 (LCF)	$M_i=325,81(g/mol)$ $m_i=2,4111(g)$	$M_i=71,595(g/mol)$ $M'i=217,44(g/mol)$ $m_i=0,5298(g)$	$M_i=7,9845(g/mol)$ $M'i=20,20(g/mol)$ $m_i=0,0591(g)$	$M_T=405,39(g/mol)$ $R_p=135,13$ $m_T= 3 (g)$
x =0,2 (LCF)	$M_i=325,81(g/mol)$ $m_i=2,4109(g)$	$M_i=63,64(g/mol)$ $M'i=193,28(g/mol)$ $m_i=0,4709(g)$	$M_i=15,969(g/mol)$ $M'i=40,40(g/mol)$ $m_i=0,1181(g)$	$M_T= 405,42(g/mol)$ $R_p=135,14$ $m_T=3(g)$
x = 0,3 (LCF)	$M_i= 325,81(g/mol)$ $m_i= 2,4107(g)$	$M_i=55,685(g/mol)$ $M'i=169,12(g/mol)$ $m_i=0,4120(g)$	$M_i=23,9535(g/mol)$ $M'i=60,60(g/mol)$ $m_i=0,1772(g)$	$M_T=405,45(g/mol)$ $R_p=135,15$ $m_T=3(g)$

Tableau II.1. Les masses des produits de départ de composé $La_2Cu_{1-x}Fe_xO_{4+\delta}$

La deuxième série $La_2Cu_{1-x}Ni_xO_{4+\delta}$



Nous avons préparé quatre échantillons avec une quantité de dopage de nickel égale à $x = 0, 0,1, 0,2$ et $0,3$:

- $x = 0$ $La_2CuO_{4+\delta}$
- $x = 0,1$ $La_2Cu_{0,9}Ni_{0,1}O_{4+\delta}$
- $x = 0,2$ $La_2Cu_{0,8}Ni_{0,2}O_{4+\delta}$
- $x = 0,3$ $La_2Cu_{0,7}Ni_{0,3}O_{4+\delta}$

	La_2O_3	$(1-x)\text{CuO}$ $(1-x)\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$(x)\text{NiO}$ $(x)\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
x = 0 (LCN)	$M_i = 325,81(\text{g/mol})$ $m_i = 2,4111(\text{g})$	$M_i = 79,55(\text{g/mol})$ $M'_i = 241,60(\text{g/mol})$ $m_i = 0,5887(\text{g})$	$M_i = 0(\text{g/mol})$ $M'_i = 0(\text{g/mol})$ $m_i = 0(\text{g})$	$M_T = 405,36(\text{g/mol})$ $R_P = 135,12$ $m_T = 3(\text{g})$
x = 0,1 (LCN)	$M_i = 325,81(\text{g/mol})$ $m_i = 2,4142(\text{g})$	$M_i = 71,595(\text{g/mol})$ $M'_i = 217,44(\text{g/mol})$ $m_i = 0,5304(\text{g})$	$M_i = 7,4692(\text{g/mol})$ $M'_i = 29,08(\text{g/mol})$ $m_i = 0,0553(\text{g})$	$M_T = 404,87(\text{g/mol})$ $R_P = 134,96$ $m_T = 3(\text{g})$
x = 0,2 (LCN)	$M_i = 325,81(\text{g/mol})$ $m_i = 2,4177(\text{g})$	$M_i = 63,64(\text{g/mol})$ $M'_i = 193,28(\text{g/mol})$ $m_i = 0,4721(\text{g})$	$M_i = 14,9385(\text{g/mol})$ $M'_i = 58,16(\text{g/mol})$ $m_i = 0,1108(\text{g})$	$M_T = 404,39(\text{g/mol})$ $R_P = 134,80$ $m_T = 3(\text{g})$
x = 0,3 (LCN)	$M_i = 325,81(\text{g/mol})$ $m_i = 2,4196(\text{g})$	$M_i = 55,685(\text{g/mol})$ $M'_i = 169,12(\text{g/mol})$ $m_i = 0,4136(\text{g})$	$M_i = 22,4078(\text{g/mol})$ $M'_i = 87,24(\text{g/mol})$ $m_i = 0,1664(\text{g})$	$M_T = 403,90(\text{g/mol})$ $R_P = 134,63$ $m_T = 3(\text{g})$

Tableau II.2. Les masses des produits de départ du composé $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$

Calcul de masse de l'acide citrique

$M=210.14\text{g/mol} \cdot n_t \cdot 0.5$

En respectant la condition **n acide citrique = Σ n Métaux**

Donc, la masse de l'acide citrique = Σ n Métaux \times masse molaire de l'acide citrique

Série I : $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{4+\delta}$

$m_{ac}(x=0) = 3.1415 \text{ g}$

$m_{ac}(x=0,1) = 5.1064 \text{ g}$

$m_{ac}(x=0,2) = 5.0958 \text{ g}$

$m_{ac}(x=0,3) = 5.0958 \text{ g}$

Série II: $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$

$$m_{\text{ac}}(x=0) = 3.1415 \text{ g}$$

$$m_{\text{ac}}(x=0,1) = 6.1676 \text{ g}$$

$$m_{\text{ac}}(x=0,2) = 6.1781 \text{ g}$$

$$m_{\text{ac}}(x=0,3) = 6.1781 \text{ g}$$

II.1.3.3. Préparation des échantillons par méthode sol-gel**II.1.3.3.1. Traitement thermique à basse température**

Tous les produits de départ nécessaires pour la formation de chaque échantillon sont dissous individuellement dans l'eau distillée et/ou par l'ajout de l'acide nitrique. Après homogénéisation des mélanges réactionnels les solutions obtenue des différents échantillons sont chauffées sous agitation jusqu'à l'obtention d'un gel (Figure II.5). Afin d'éliminer le solvant résiduel, le gel est placé dans une étuve pendant 8 heures ou traité sur une plaque chauffante à des températures supérieures de 100°C jusqu'à l'obtention d'une poudre sec bien calcinée.

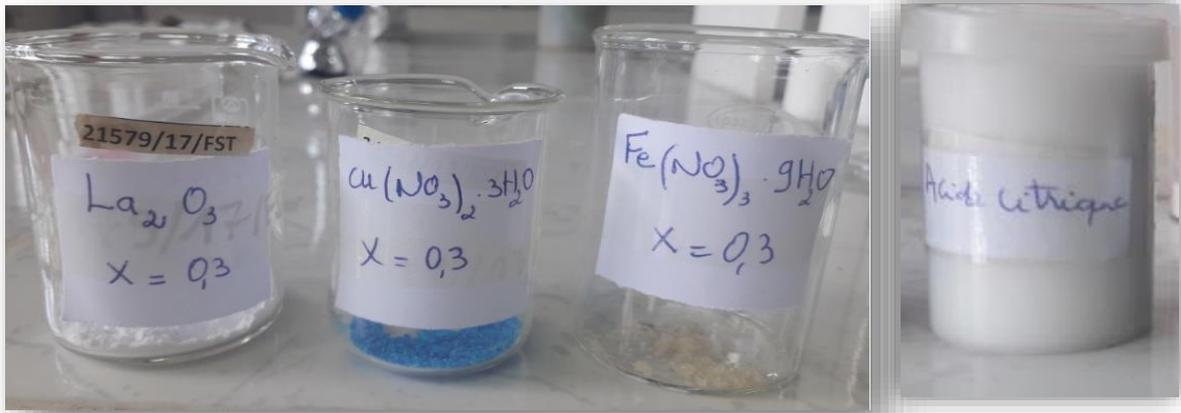
Les différentes étapes de préparation des solutions de départ à partir des nitrates et oxydes sont illustrées par les images suivantes :

1. Préparation des solutions de départ (précurseurs)**1. Les produits de départ:**

La_2O_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, et
 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



2. Dilution avec l'eau distillé et/ou Acide nitrique en présence de l'agitation.



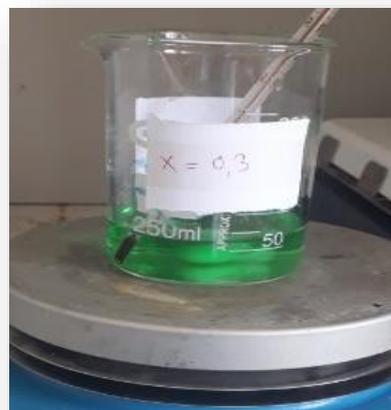
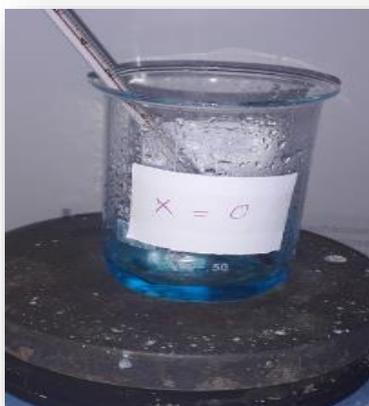
3. Obtention des solutions homogènes



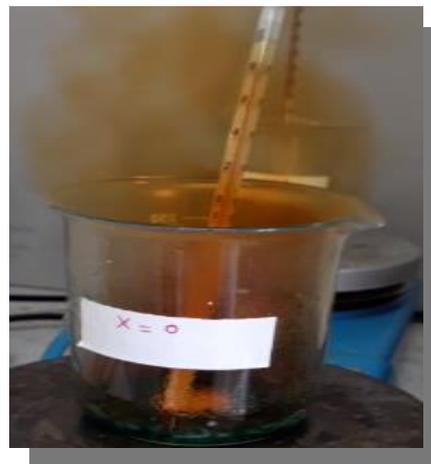
Figure II.4: Dissolution des précurseurs utilisés dans la synthèse des deux séries LCF et LCN.

2. Étapes de formation du gel jusqu'au produit final en poudre

1- Précurseur en solution



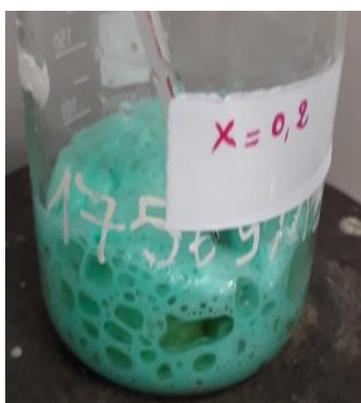
2-Chauffage à 60 C⁰



3-Formation de gel



4-Phénomène de gonflement



5-Cuisson



6-Broyage



7-Produit final

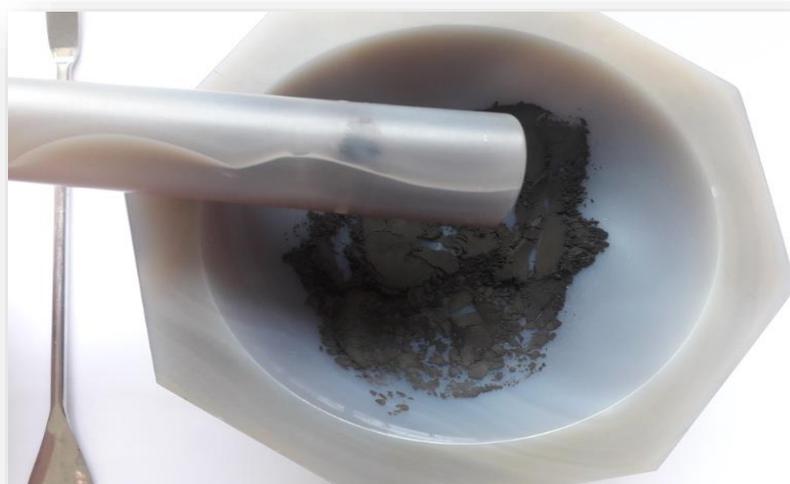


Figure II.5: Différentes étapes de formation du gel et par la suite le produit final en poudre

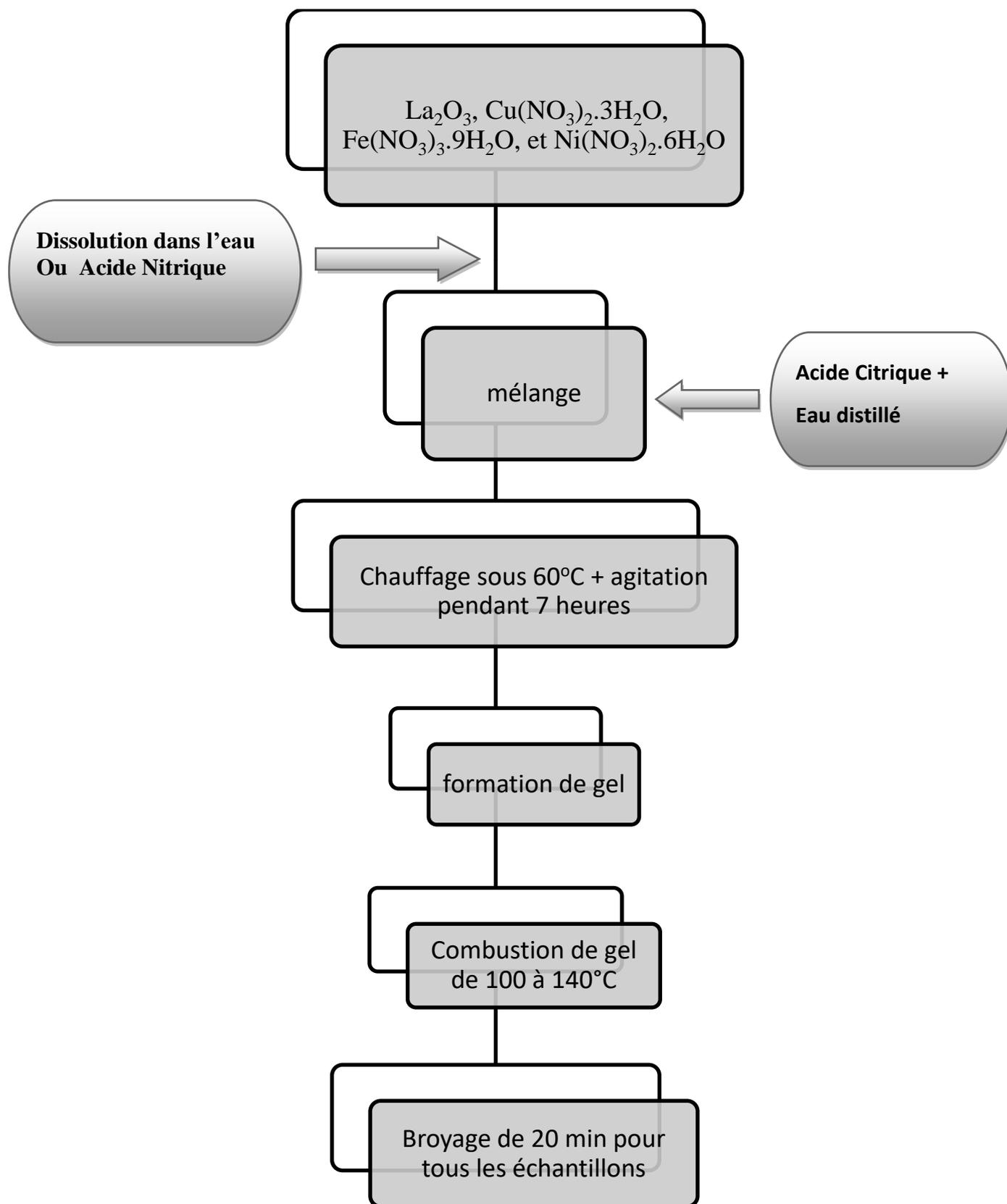


Figure II.6: Différentes étapes de synthèse des échantillons par la méthode sol-gel

II.1.3.3.2. Traitement thermique à haute température (méthode solide)

Les échantillons de la série LCF et LCN ont été synthétisés par réaction chimique à l'état humide puis suivi d'un cycle de traitement thermique à l'état solide. Le produit final obtenu sous forme de poudre pour chaque échantillon est broyé puis calciné pendant 6 heures dans un four électrique (CARBOLITE) dans un intervalle de température de 550°C et 750°C pour les deux séries LCF et LCN, avec une vitesse de chauffage de 10°C/min.

Les différentes étapes de la synthèse, par réaction à l'état solide, sont illustrées par l'organigramme dans la (figure II.12).

La méthode solide consiste à faire réagir, à haute température, un mélange d'oxyde des éléments du matériau à élaborer. Cette technique se fait selon les étapes suivantes:

a. Le mélange

Le mélange des oxydes appelés aussi précurseurs est broyé en milieu sec dans un mortier en agate pendant 20min de temps (figure II.7). Cette opération a pour but de favoriser l'homogénéité du mélange pour obtenir une poudre de granulométrie la plus fine possible.



Figure II.7: Broyage de la poudre obtenue par la méthode sol gel.

b. Calcination

C'est l'opération la plus délicate dans la méthode de préparation par voie solide. Cette opération a pour but de transformer un mélange de poudre en un matériau de composition et de structure cristalline bien définis. Dans ce but, les mélanges calcinés sont portés à une température de 550°C pendant 6 heures. A l'issue de la première calcination, les mélanges sont retirés du four et broyés finement puis calcinés une deuxième fois à la température de 750°C

pendant 6 heures. Les traitements thermiques de calcination sont réalisés dans un four (figure II.8) avec une vitesse de chauffage de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.



Figure II.8: Photographie d'un four Nabertherm - l'université de Jijel

c. Rebroyage

Les poudres obtenues à l'issue de ce dernier traitement sont bien broyées dans le but de séparer les agglomérats, homogénéiser la poudre qui n'a généralement pas réagi uniformément lors de la calcination, et réduire la taille des particules afin d'augmenter la réactivité de la poudre. Ce broyage est réalisé dans des conditions identiques.

d. Mise en forme

L'étape de mise en forme consiste à donner au matériau sa forme définitive par le pressage ou encore appelé compactage qui peut se faire de manière axiale ou isostatique.



Figure II.9 : Moule de presse



Figure II.10: Pastilles obtenues



Figure II.11: La presse hydrostatique

L'organigramme représenté dans la (figure II.12) résume la procédure d'élaboration des échantillons deux composés $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{4+\delta}$ et $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$

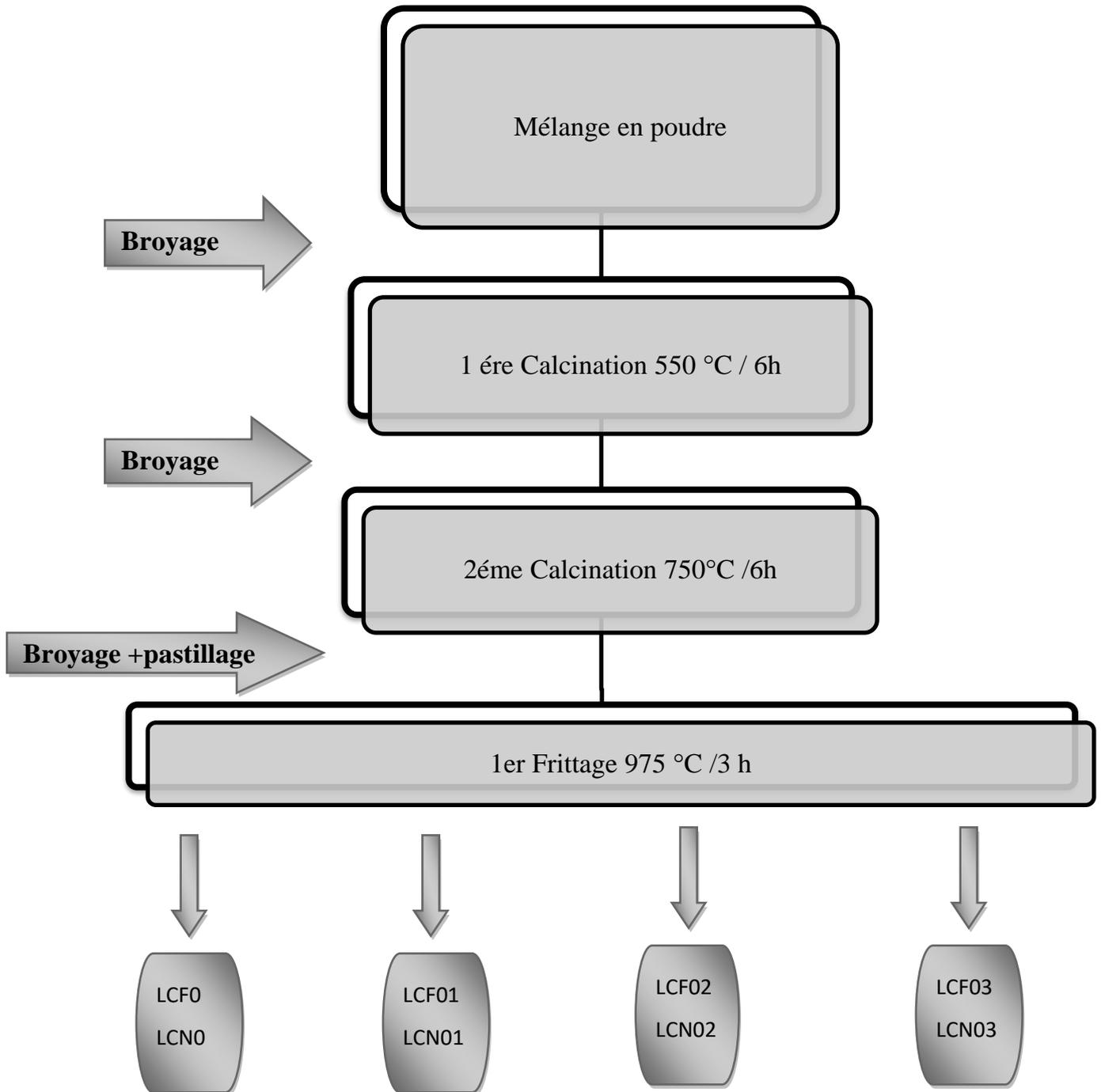


Figure II.12 : la procédure d'élaboration des échantillons deux composés

$\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{4+\delta}$ et $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$

II. 2. Techniques de caractérisation

Différentes techniques de caractérisation sont utilisées au cours de ce travail. Nous verrons pour chacun d'elles, à travers quelques rappels théoriques, l'intérêt qu'elles présentent et les informations qu'elles peuvent fournir pour la caractérisation de nos échantillons. Nous ferons également une description des appareillages et des principes de mesure.

Pour étudier les échantillons obtenus, différentes techniques de caractérisations ont été systématiquement employées : **LA DIFFRACTION DES RAYONS X** sur poudre suivie d'un affinement des paramètres de maille par logiciel Jana2006 et **FTIR**.

II.2.1. Diffraction des rayons X

II.2.1.1. Définition

Les rayons X sont à la base de différentes techniques d'analyse comme la radiographie, la spectroscopie et la diffractométrie. Un cristal est un agencement d'atomes, d'ions ou de molécules, avec un motif se répétant périodiquement dans les trois dimensions. Les distances interatomiques sont de l'ordre de l'Angström, du même ordre de grandeur que les longueurs d'onde des rayons X : un cristal est constitué donc d'un réseau de 3D qui peut diffracter les rayons X.

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. Cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique et ordonné des atomes dans des plans réticulaires (hkl) tridimensionnels. La méthode permet ainsi clairement de distinguer les produits amorphes (verres...) des produits cristallisés. [50]

Cette étude a pour but de préciser la structure des composés d'oxydes, de mesurer les paramètres de maille et la taille des cristallites. Elle doit aussi permettre d'examiner l'état de contrainte des grains et dépôts, etc.

II.2.1.2. Principe de cette technique

La méthode générale consiste à envoyer un faisceau des rayons X sur l'échantillon et à enregistrer l'intensité du faisceau des rayons X réfléchis de rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions ; on parle de phénomène de diffraction. On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau ; la courbe obtenue s'appelle

le diffractogramme. L'échantillon est une poudre homogène isotrope ou bien un solide composé de minuscules cristaux soudés entre eux ; on parle en fait de la méthode des poudres. La source de rayons X est un tube sous vide, muni d'un dispositif permettant de ne sélectionner qu'une seule longueur d'onde (filtre, monochromateur) ; on travaille en monochromatique.

Consiste à envoyer un faisceau des rayons X sur l'échantillon et à enregistrer l'intensité du faisceau des rayons réfléchis. Les rayons réfléchis sont en phase et donnent lieu à un pic sur un diffractogramme enregistré (figure II.13). [51]

Du point de vue instrumental, on peut distinguer plusieurs montages [52] en géométrie Bragg-Brentano. L'avantage de ce dernier par rapport aux autres est que l'enregistrement est effectué à l'aide d'un goniomètre mobile muni d'un détecteur au lieu d'un film photo sensible. [53]

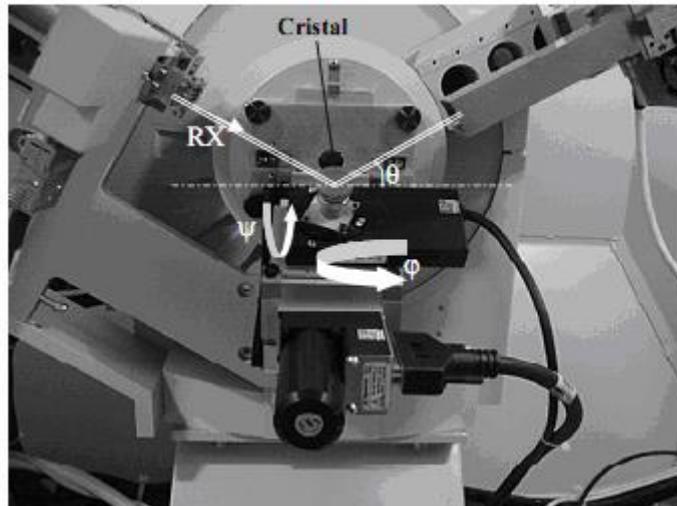


Figure II.13: Diffractomètre Xpert Pro (Panalytical)

II.2.1.3. Loi de Bragg

On représente l'équation fondamentale, régissant la diffraction par les cristaux, par la loi de Bragg qui est une construction dans l'espace géométrique. Pour un échantillon sous forme de poudre on considère un nombre très grand de cristallites ayant des orientations aléatoires. La condition de diffraction est remplie si certaines cristallites ont une orientation telle que l'angle du faisceau incident formé avec la famille de plans (hkl) est aussi l'angle de réflexion. Dans ce cas la condition de diffraction de Bragg est satisfaite (figure II.14).

Autrement dit, la condition de diffraction est vérifiée si l'interférence entre deux faisceaux réfléchis par des plans successifs constructives, alors la différence de marche est un multiple de la longueur d'onde, d'où la loi de Bragg : $2d_{hkl} \cdot \sin\theta_{hkl} = n\lambda$

Où

d_{hkl} : est la distance entre deux plans atomique {hkl} consécutifs.

θ_{hkl} : est l'angle de Bragg.

λ : est longueur d'onde du faisceau incident

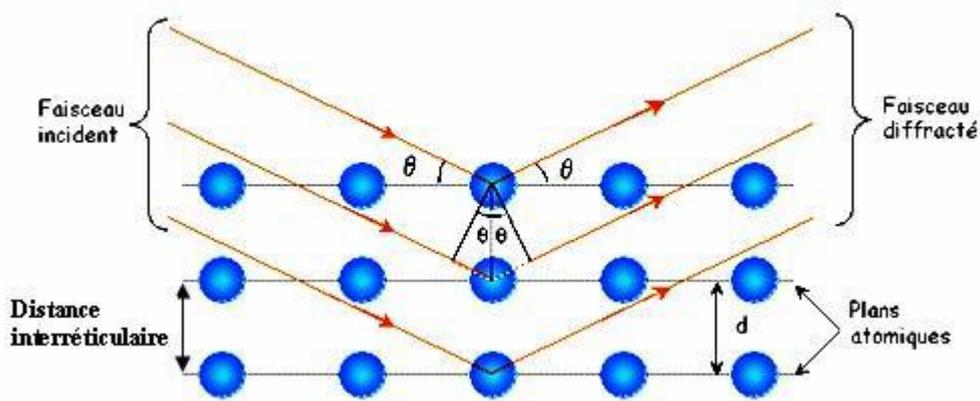


Figure II.14 : principe de la loi de Bragg.

II.2.1.4. Diffraction des RX sur poudres

Pour résoudre une structure cristalline par la méthode de diffraction X sur poudre, la première étape est l'enregistrement du diagramme de diffraction. Une fois l'enregistrement effectué, nous obtenons comme données brutes un diagramme en deux dimensions donnant l'encombre de coups de photons X reçus par le détecteur en fonction de sa position sur le cercle de diffraction [54]. Une analyse soignée des diffractogrammes permet d'accéder à diverses caractéristiques d'un matériau cristallisé :

La position : la détermination des positions des raies permet l'identification de la phase cristalline et le calcul de ses paramètres de maille.

La forme : la forme des raies donne des informations sur la taille des domaines cohérents de diffraction et sur le taux de défauts de structure présents dans l'échantillon.

Intensité relative : la détermination des intensités relatives des raies permet de remonter à la position des différents atomes dans la maille cristalline. [55]

II.2.1.5. Affinement de structure

Après avoir enregistré le diagramme de diffraction X, on procède comme suit :

- ✚ On compare les valeurs observées aux valeurs classées du fichier ASTM ou publiées dans les articles en commençant d'abord par les d_{hkl} correspondantes aux intensités les plus élevées.
- ✚ Indexation du diagramme de diffraction qui consiste à définir les plans auxquels correspond chaque réflexion, on obtient ainsi une liste des valeurs observées d_{hkl} associées à leurs intensités.
- ✚ Affinement des paramètres de maille, du profil total et l'indexation des pics, et ce en utilisant la méthode Rietveld, par les logiciels suivantes ; Full proof, Jana2006, Celref, etc.

II.2.1.6. Détection des rayons X :

1- Par pellicule photographique : Les rayons X sont invisibles à l'œil, mais ils impressionnent les pellicules photographiques riches en AgBr. Si l'on place un film vierge protégé de la lumière (dans une chambre noire ou enveloppée dans un papier opaque), la figure révélée sur le film donne l'intensité des rayons X ayant frappés la pellicule à cet endroit. Le noircissement est proportionnel au nombre de photons X reçus.

2- Par compteur G-M : compteur d'impulsions Comme tous les rayonnements ionisants, les rayons X sont détectés par les compteurs Geiger-Müller. Le compteur G-M travaille à saturation. Quand un rayonnement ionisant pénètre à l'intérieur du tube Geiger-Müller, il ionise le gaz inerte, c'est-à-dire qu'il arrache des électrons par effet Compton, Ces électrons se multiplient très vite par avalanche électronique, dite «avalanche de Townsend», rendant le gaz conducteur pendant un bref temps (phénomène de décharge) :

Les électrons sont accélérés par la haute tension, percutent des molécules de gaz et provoquent ainsi d'autres ionisations en cascade.

3- Par photo détection : compteur à scintillations Les rayons X provoquent aussi de la fluorescence lumineuse sur certains matériaux, comme l'iodure de sodium NaI. Ce principe est utilisé avec les "compteurs à scintillation" (ou "scintillateurs") : on place un photo détecteur après un cristal de NaI ; les intensités des impulsions électriques récoltées par le photomultiplicateur sont elles aussi proportionnelles aux énergies des photons.

4- Par détecteur solides : compteurs à semi-conducteurs De même qu'ils peuvent ioniser un gaz dans un compteur G-M ou proportionnel, les rayons X peuvent aussi ioniser les atomes d'un cristal semi-conducteur et donc provoquer des paires électron-trou d'électron. Si l'on soumet

un semi-conducteur à une haute tension de pré polarisation, l'arrivée d'un photon X va provoquer un courant électrique dont l'intensité est proportionnelle à l'énergie du photon. Ce principe est utilisé dans les détecteurs dits "solides", notamment pour l'analyse dispersive en énergie (EDX ou EDS). Pour avoir une résolution correcte, les détecteurs solides doivent être refroidis, soit avec une platine Peltier, soit à l'azote liquide. Les semi-conducteurs utilisés sont en général du silicium dopé au lithium Si(Li), ou bien du germanium dopé au lithium Ge(Li). [56]

II.2.1.7. Appareil utilisé

L'appareil est un diffractomètre de type **D8 Advance Bruker**, au sein du laboratoire des rayons X de l'Ecole Polytechnique de Constantine (figure II.15). Le faisceau incident des rayons X provient d'une anticathode en cuivre utilisant les rayonnements $K\alpha$ ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$) et, elle est alimentée par un générateur stabilisé fonctionnant sous une tension de 40 KV avec une intensité de 40 mA. Les profils des raies seront mesurés à l'aide d'un système automatique de comptage point par point avec un pas de $0,016^\circ$ pendant un temps de comptage de 3 secondes sur un domaine angulaire compris entre 30° - 90° .



Figure II.15: Photographie d'un diffractomètre des rayons X, marque BRUKER D8, ENP de Constantine.

II.3.2. Spectroscopie Infrarouge FT-IR

II.3.2.1. Introduction Les spectromètres FT-IR ont été développés pour apporter une réponse aux limitations des spectromètres dispersifs. L'introduction de l'interféromètre de Michelson en spectroscopie IR a élargi considérablement les domaines d'application. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) est une technique de mesure qui utilise l'interaction de lumière IR avec les vibrations moléculaires et permet l'acquisition de spectres infrarouges. Le signal mesuré est un interférogramme. Le spectre IR est calculé en utilisant la transformée de Fourier. [57]

II.3.2.2. Historique Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Herschel. Ces radiations localisées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge, sont situées entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes. Les techniques d'analyses par Infrarouge à Transformée de Fourier ont fait leurs premiers pas au début des années 70. [58]

II.3.2.3. Définitions

II.3.2.3.1. Infrarouge : Le nom infra signifie (du latin: « plus bas »), car l'infrarouge est une onde électromagnétique de fréquence inférieure à celle de la lumière rouge [59]. Les radiations infrarouges (IR) se situent dans la partie du spectre électromagnétique comprise entre la région visible et celle des micro-ondes. La région limitée entre 4000 et 400 cm^{-1} est la plus utile d'un point de vue pratique pour le chimiste. [60]

II.3.2.3.2. Spectrométrie infrarouge : C'est une méthode d'analyse non destructive, basée sur l'étude de l'absorption par l'échantillon des radiations électromagnétiques dans la région infrarouge. La partie la plus riche en informations et la plus accessible du point de vue expérimental est celle du moyen infrarouge (λ comprise entre 2.5 et 25 μm soit ν compris entre 0.04 et 0.4 cm^{-1}). Les absorptions dans ce domaine forment une sorte d'empreinte digitale des composés caractéristiques des liaisons inter atomiques qui le composent, l'absorption de la lumière a pour origine l'interaction entre les radiations de la source lumineuse et les liaisons chimiques. Ces absorptions provoquent des vibrations et des rotations moléculaires. Les vibrations sont essentiellement localisées dans les groupements fonctionnels qui peuvent ainsi être identifiés par leur bande d'absorption. [61]

II.3.2.4. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge est l'une des techniques spectroscopiques d'absorption, non destructive, les plus utilisées. [62] elle permet d'identifier certains groupements ainsi donne des informations structurales à partir de leurs propriétés vibrationnelles. [63]

Deux types de déformations sont observés pour les vibrations : les élongations des liaisons appelées vibrations de valence ou stretching et les vibrations de déformation ou bending correspondant à des changements d'angles de liaisons. [62]

II.3.2.4.1. Principe

Quand on irradie une substance avec un faisceau infrarouge, cette substance transmet un faisceau dont l'intensité est généralement plus faible que l'intensité du faisceau incident. Cette diminution d'intensité traduit le fait que la substance absorbe certaines fréquences infrarouges caractéristiques de sa composition moléculaire. [64] Les spectres des poudres étudiés représentent soit leur absorbance, soit leur transmittance T_r , en fonction du nombre d'onde dans un domaine de 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} . La transmittance de chaque échantillon est définie comme étant le rapport entre l'intensité du rayonnement infrarouge ayant traversé l'échantillon I et l'intensité du rayonnement de référence I_0 , ainsi :

$$T_r = I / I_0 \text{ (II.1) [62]}$$

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes [65]:

- **Qualitatives** : Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé.
- **Quantitatives** : l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupement chimique responsable de l'absorption.

Les pastilles des poudres à analyser sont formées de 1% en masse du produit préalablement broyé et dispersé dans du KBr. Les pastilles ont été compactées sous une pression de 10 Tonnes par cm^2 (10 Kbars) pendant 15 minutes, de façon à obtenir des pastilles translucides de 13 mm de diamètre. [62]

L'étalonnage de l'appareil est réalisé à l'aide d'une pastille de KBr pur, bien séchée au paravent dans une étuve à 150°C, car il est hygroscopique. L'attribution des bandes aux différents modes de vibration se fait par comparaison avec celles citées dans la littérature.

II.3.2.5. Les composés essentiels d'un spectromètre FT-IR

- ❖ Une source lumineuse
- ❖ Un séparateur de rayons
- ❖ Un dispositif permettant de générer des interférences : l'interféromètre
- ❖ Un compartiment échantillon
- ❖ Un détecteur photosensible
- ❖ Un système de traitement de signal (transforme le signal analogique en signal numérique manipulable par le système informatique). [66]

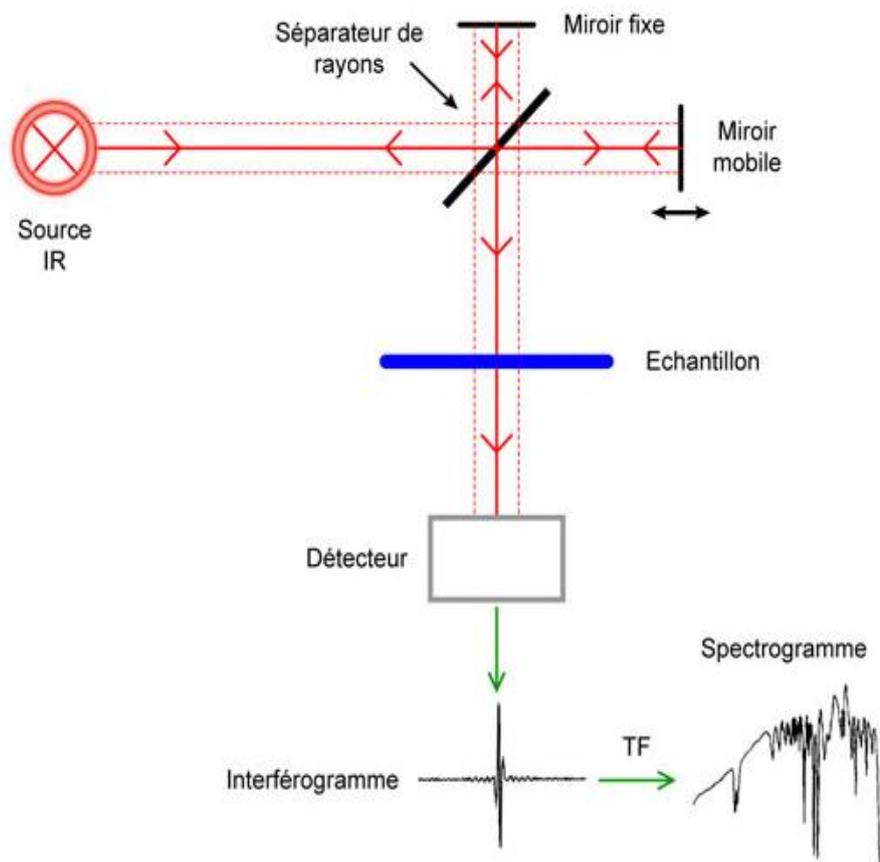


Figure II.16 : Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier.

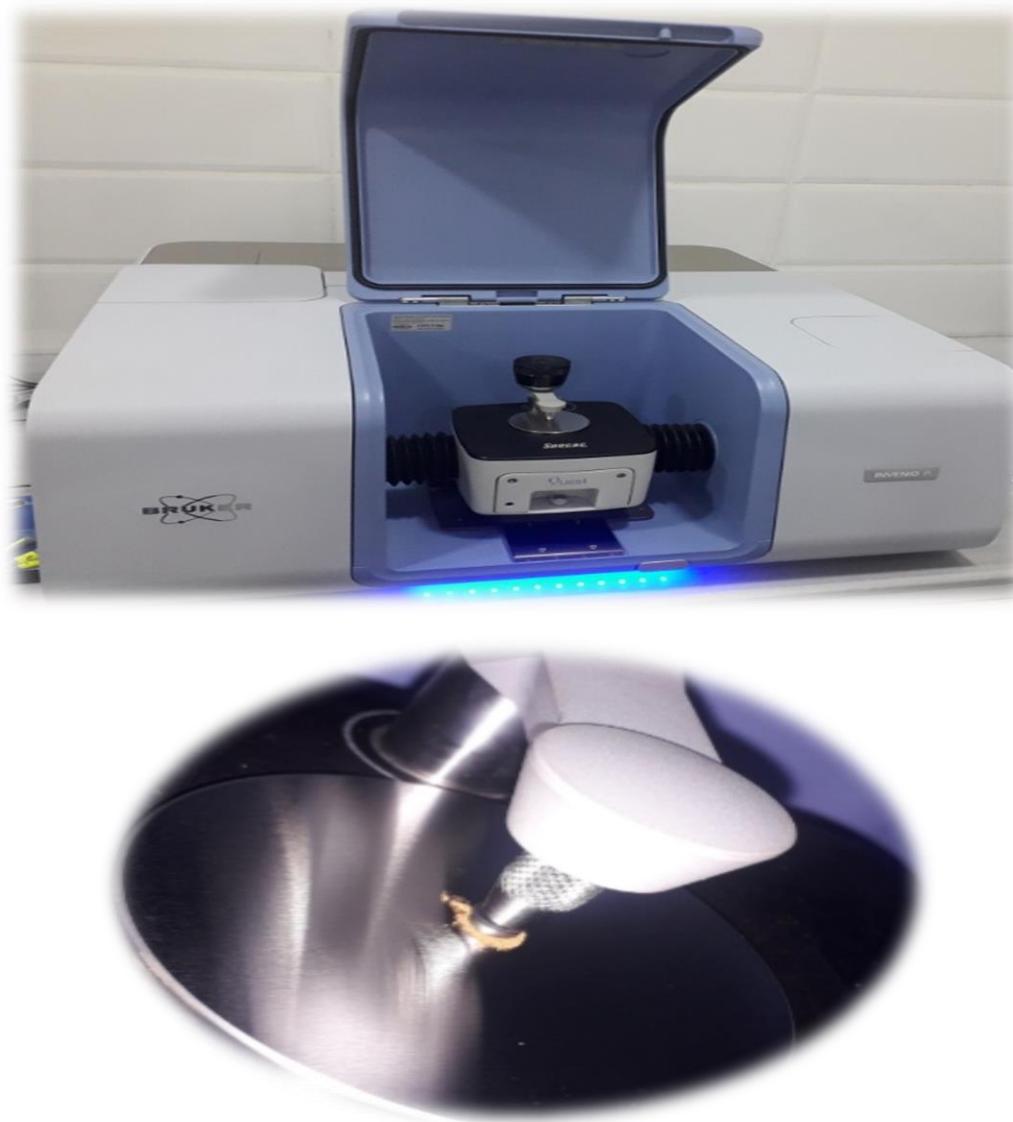


Figure II.17 : Photographie d'un appareil infrarouge de ENP de Constantine.

Chapitre III

Résultats et Discussions

III.1. Introduction

Dans ce chapitre nous avons présenté les résultats obtenus par les différentes techniques de caractérisation décrites au chapitre précédent. Les résultats de la diffraction des rayons X (DRX) des deux séries $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{4+\delta}$ avec $x = 0, 0,1, 0,2, 0,3$ et $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$ avec $x = 0, 0,1, 0,2, 0,3$, après l'étape finale de frittage, nous ont permis d'identifier les différentes phases présentes pour chaque échantillon, d'affiner leurs paramètres cristallins et d'indexer les raies (hkl). De plus, certaines grandeurs comme la fraction volumique, la largeur du pic à mi hauteur (FWHM) et le déplacement des pics sont aussi développées.

En plus, nous avons pu réaliser une analyse par infrarouge (FTIR), mesuré dans un intervalle de longueur d'onde de 500 cm^{-1} à 1200 cm^{-1} , pour les deux séries $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{4+\delta}$ et $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$ à base de lanthane dopé par le fer et le nickel, respectivement avec des teneurs de $x = 0, 0,1, 0,2$ et $0,3$.

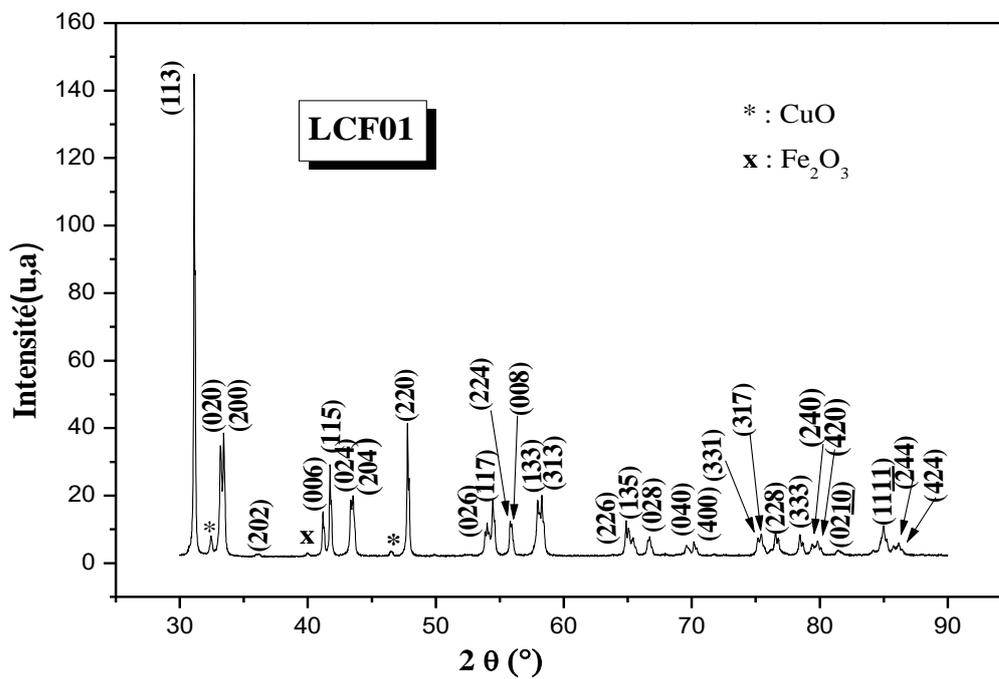
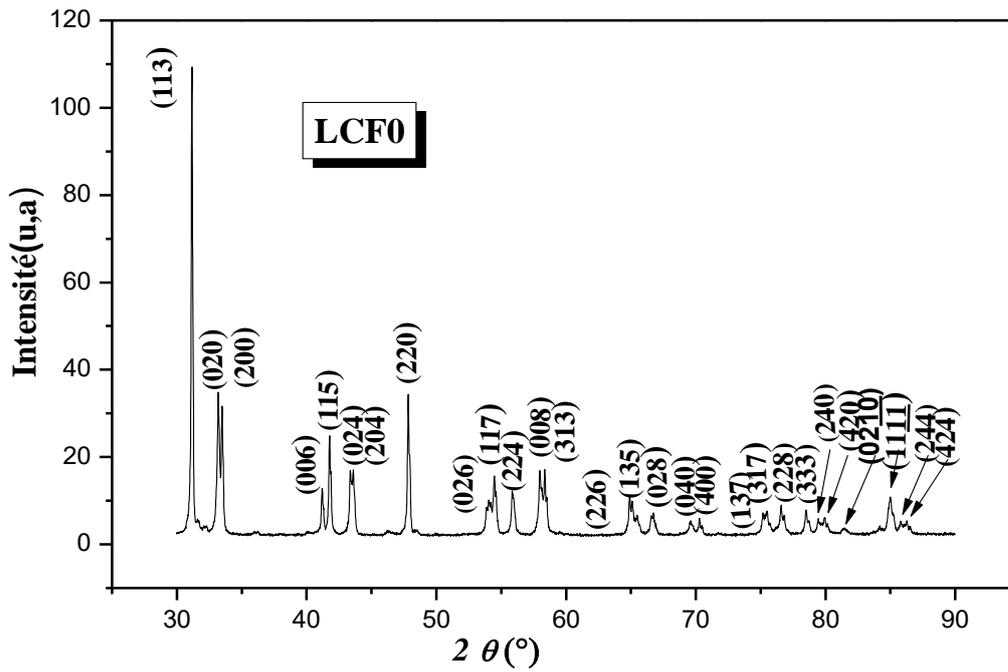
III.2. Analyse par diffraction des rayons X de la série $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{4+\delta}$

III.2.1. Identification de phases

Les échantillons LCF0 ($x= 0$), LCF01 ($x= 0,1$), LCF02 ($x= 0,2$) et LCF03 ($x= 0,3$) du composé $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{4+\delta}$ à différent taux de dopage de Fe^{+3} ont été analysés par la technique de diffraction des rayons X (DRX). L'identification des phases et l'indexation des raies de diffraction sont réalisées par comparaison avec les fiches ASTM de la base de données JCPDFWIN et ceux obtenus après affinement par le logiciel Jana2006. Les paramètres de mailles a , b , c , V et les facteurs d'agréments sont obtenus après affinement.

La figure III.1 montre que tous les diagrammes de DRX des échantillons LCF0, LCF01, LCF02 et LCF03 sont bien cristallisés. Les diagrammes de DRX des quatre échantillons attestent sur une très bonne cristallisation des grains vus la finité des pics et le bruit de fond qui est presque linéaire. L'affinement de ces diagrammes a confirmé la formation du composé principal $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{4+\delta}$ et que sa présence est dominante par rapport à quelque trace de phase secondaire. Ainsi, cette opération d'affinement a révélé l'existence d'autres phases secondaires. Les pics les plus intense indexés par les indices de Miller (hkl) ; (113) , (020) , (115) , (204) et (220) sont considérés comme des raies caractéristiques de la phase principale.

On remarque que le diagramme de DRX de l'échantillon dopé avec 0,1 de fer a la même allure du diagramme de l'échantillon non dopé, avec des petits changements dans l'intensité des pics. L'apparition d'un pic minoritaire à la position $2\theta = 32,28^\circ$ non affiner par le Jana2006 (voir la figure III.2) est la preuve de la présence d'une phase secondaire identifier par CuO à partir de la base des données PCPDFWIN de fiche ASTM 44-0706, voir l'annexe 01[67, 68]. Cependant, dans les deux autres échantillons dopés avec $x = 0,2$ et $0,3$ nous avons remarqué l'apparition d'autres phases secondaires aux positions $2\theta = 32,28^\circ$, $46,29^\circ$ et $39,59^\circ$, $48,78^\circ$ qui ont été identifié par CuO, Fe_2O_3 , respectivement. Nous avons remarqué que l'intensité des pics des phases secondaires a augmenté de valeur avec l'augmentation de la quantité de dopage de l'oxyde de fer surtout pour $x = 0,3$, alors qu'elle est sous forme de trace pour $x = 0,2$.



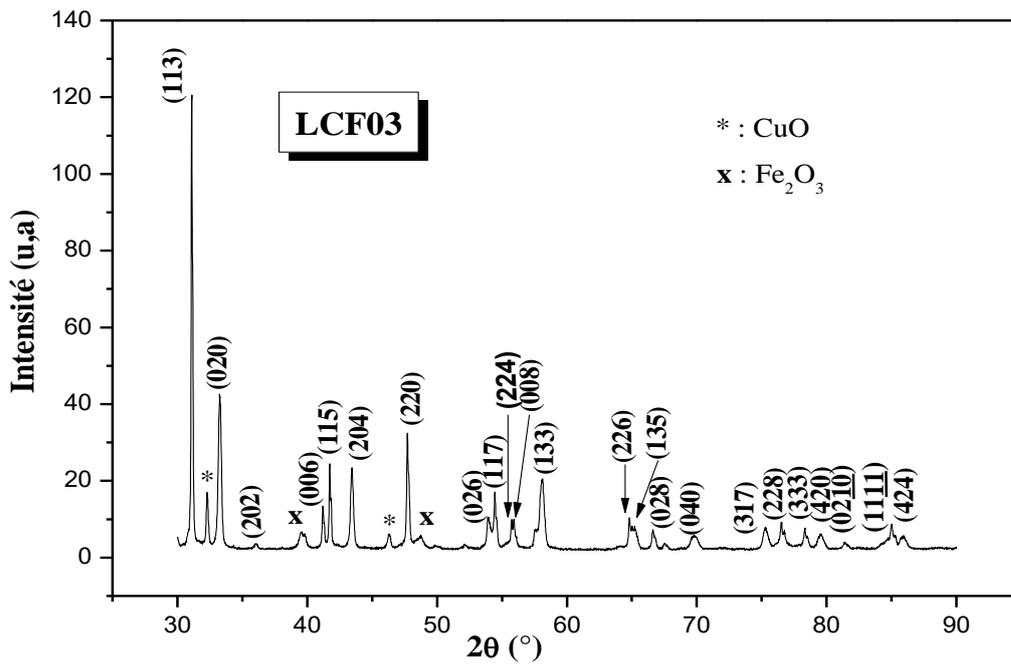
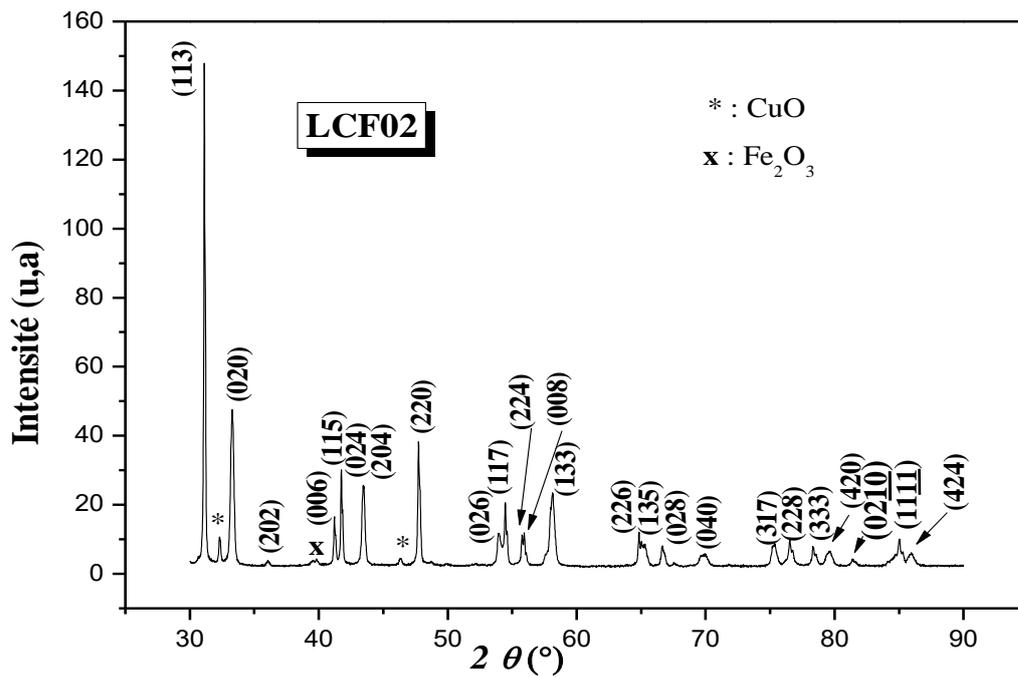
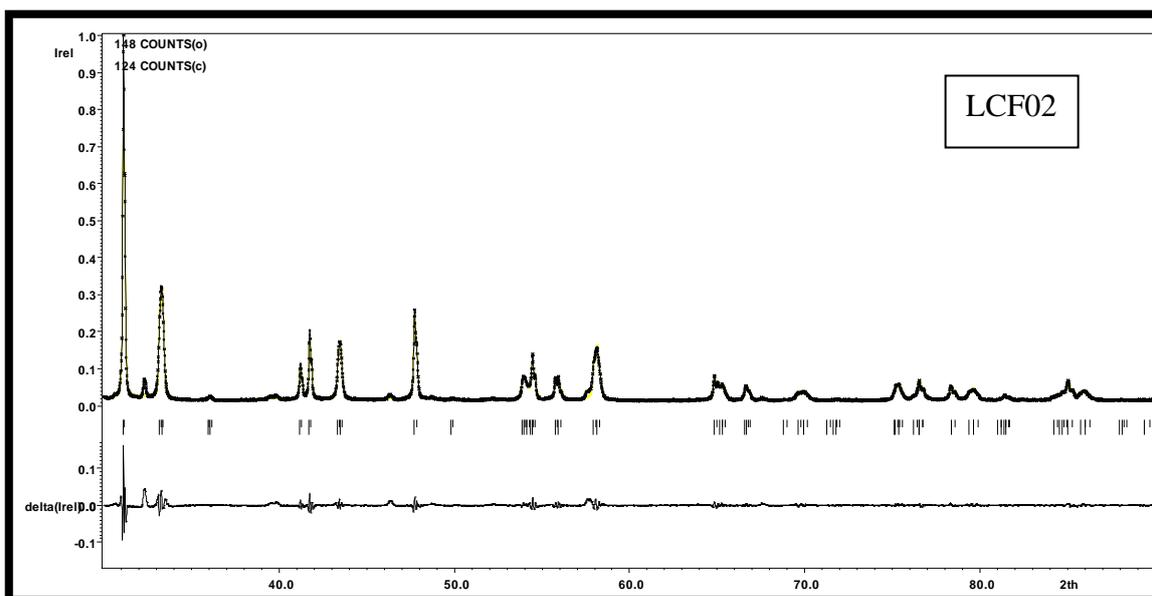
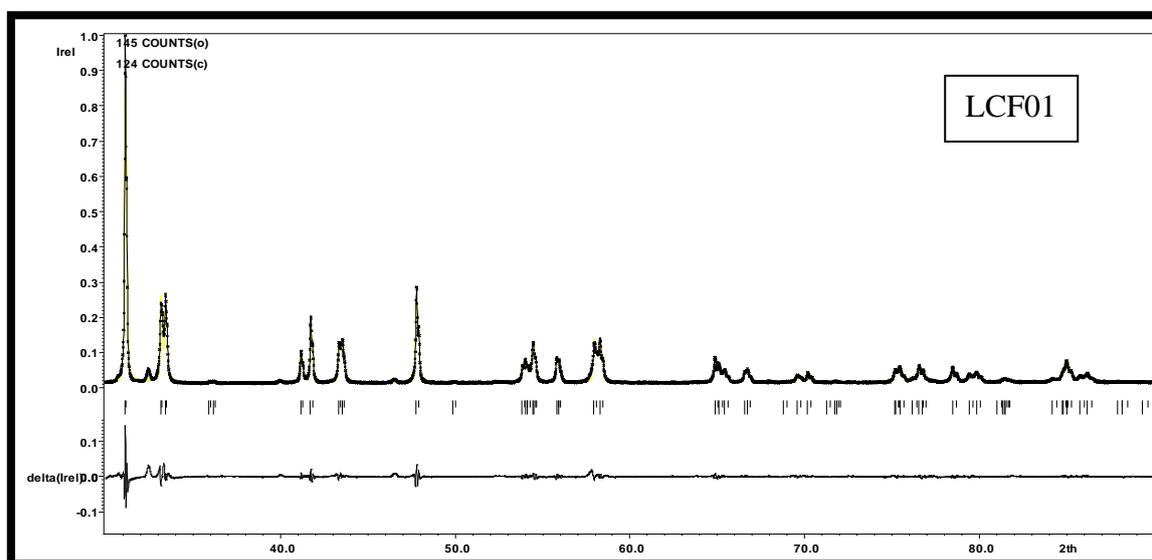
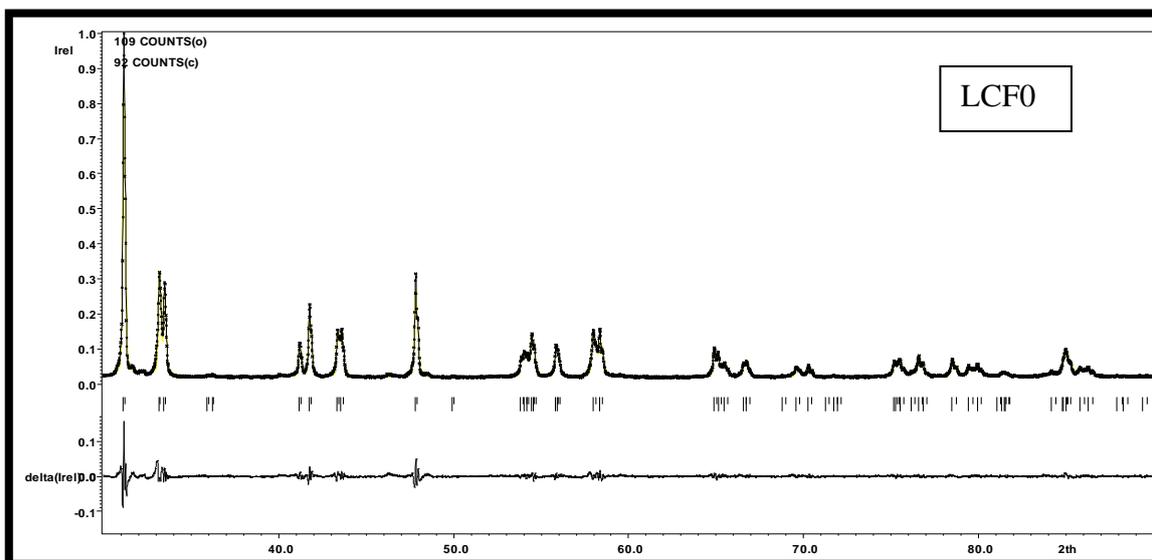


Figure III.1 : Diagramme de DRX des échantillons LCF0, LCF01, LCF02 et LCF03



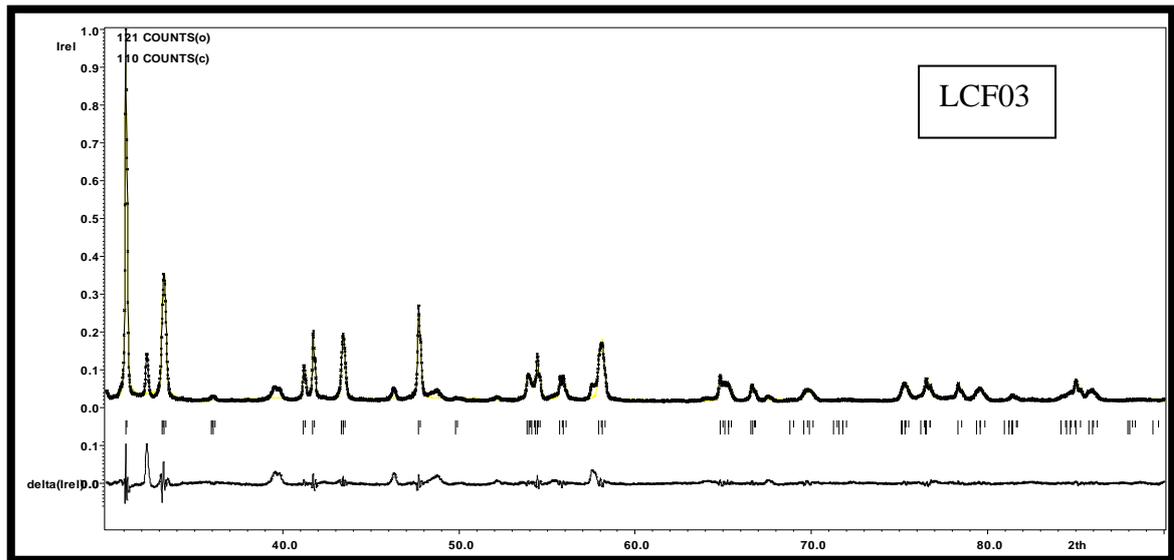


Figure III.2: Superposition des diagrammes de DRX calculés et observés de la série LCF

La figure III.2 montre la superposition des diagrammes DRX observés et calculés des échantillons LCF0, LCF01, LCF02 et LCF03 obtenus après l'affinement des données expérimentales par le logiciel Jana2006. La différence entre le diagramme calculé et observé est donnée en bas de la figure. Elle montre un bon recouvrement de tous les pics observés (expérimentales) par ceux calculés, excepté quelque pic minoritaire non affiné dans l'échantillon LCF03. Les barres justes en dessous des diagrammes représentent les positions angulaires calculées et observées des raies (hkl) de diffraction sur lesquels on a affiné.

La fraction volumique de chaque phase est calculée à partir des intensités des pics selon la relation suivante:

$$f_{(LCF)} = \frac{\sum I(LCF)}{\sum I(LCF) + \sum I(Fe_2O_3) + \sum I(CuO)} \times 100\%$$

$$f_{(Fe_2O_3)} = \frac{\sum I(Fe_2O_3)}{\sum I(LCF) + \sum I(Fe_2O_3) + \sum I(CuO)} \times 100\%$$

$$f_{(CuO)} = \frac{\sum I(CuO)}{\sum I(LCF) + \sum I(Fe_2O_3) + \sum I(CuO)} \times 100\%$$

f : la fraction volumique

I : intensité des pics(c/s)

Les résultats obtenus de la fraction volumique des différentes phases $f_{LCF}\%$, $f_{CuO}\%$ et $f_{Fe_2O_3}\%$ sont calculé à partir des intensités des raies indexées pour les échantillons LCF0, LCF01, LCF02 et LCF03 et ils sont représentés dans le tableau III.1. La variation des fractions volumiques des phases LCF, CuO, et Fe₂O₃ en fonction du dopage est bien montrée dans (la figure III.3). La

fraction volumique de la phase LCF a diminué de 100% pour $x = 0$ à 91,91% pour une teneur de $x = 0,3$. La proportion la plus élevée est obtenue pour l'échantillon LCF0 de valeur 100 %. Le dopage par l'oxyde de fer a augmenté les fractions volumiques des phases secondaires CuO et Fe₂O₃. Leur variation est inversement proportionnelle à celle de la phase principale. Les proportions les plus élevées des phases secondaires CuO et Fe₂O₃ sont obtenues pour l'échantillon LCF03, voir le tableau.

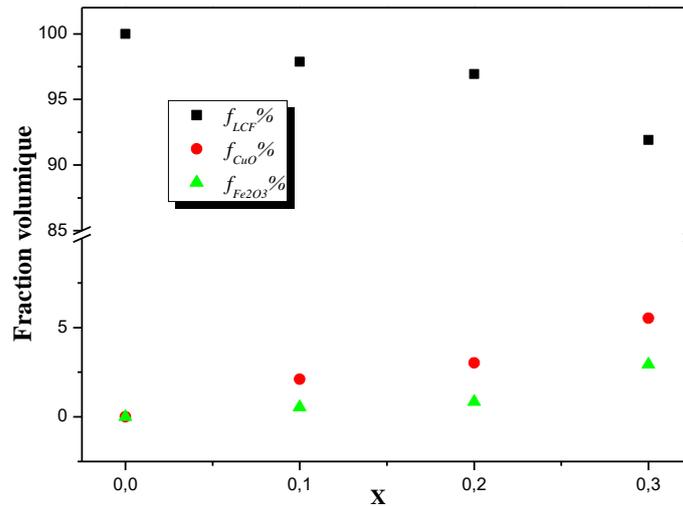


Figure III.3 :Variation de la fraction volumique des phases $f_{LCF}\%$, $f_{CuO}\%$ et $f_{Fe_2O_3}\%$ en fonction du dopage.

III.2 .2. Affinement des paramètres de maille

L'affinement des paramètres de maille des échantillons LCF0, LCF01, LCF02 et LCF03 est réalisé par le logiciel JANA2006 dans le système orthorhombique de groupe d'espace Fmmm [69]. Les valeurs des paramètres de maille (a , b , c), du volume V , des facteurs d'agrément (R_p , R_{wp} , GOF) et la fraction volumique ($f\%$) des échantillons du composé $La_2Cu_{1-x}Fe_xO_{4+\delta}$ sont représentés dans (le tableau III.1). Il est bien montré dans le tableau que les valeurs des paramètres de maille a, b, c attestent sur une précision d'affinement de quatrième chiffre (10^{-4}) après la virgule.

Echantillons	La ₂ Cu _{1-x} Fe _x O _{4+δ}							
	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	(GOF, <i>R_p</i> , <i>R_{wp}</i>)	<i>V</i> (Å ³)	<i>f</i> (%)		
						LCF	CuO	Fe ₂ O ₃
LCF0 (précision)	5.3517 0.0001	5.3979 0.0001	13.1400 0.0003	0,15, 5,56, 7,41	379,5931 0,0223	100	0	0
LCF01	5.3602 0.0001	5.3998 0.0001	13.1467 0.0004	0,18, 6,04, 8,74	380,5264 0,0366	97,87	2,10	0,55
LCF02	5.3737 0.0002	5.3975 0.0002	13.1379 0.0005	0,21, 6,98, 10,01	381,0645 0,0437	96,94	3,02	0,84
LCF03	5.3779 0.0002	5.3996 0.0002	13.1417 0.0005	0,31, 9,77 15,19	381,6266 0,0351	91,91	5,52	2,93

Tableau III.1: les valeurs des paramètres de maille (*a*, *b*, *c*), du volume *V*, des facteurs d'agrément (*R_p*, *R_{wp}*, *GOF*) et des fractions volumiques (*f* %) des échantillons de LCF.

La variation des paramètres (*a*, *b*, *c*) en fonction de la teneur du dopage par Fe³⁺ est représenté sur (la figure III.4). D'après le tableau et la figure ci-dessous, nous avons remarqué qu'il y a une augmentation claire des paramètres de maille de façon générale, mais cette augmentation est remarquable surtout dans le paramètre *a* et le volume de la maille (*V*). Cela atteste sur l'incorporation du fer dans la matrice des différents composés et que le dopage ici est substitutionnel. Alors, on peut dire que les sites vacants de l'atome du cuivre, après le dopage, sont occupés par ceux des atomes de fer introduits dans les échantillons.

De plus, Cette augmentation des paramètres de maille est due avant tout à un changement dans la valence de l'élément dopant (Fe₂O₃) de Fe³⁺ de rayon ionique 0.64 Å au Fe²⁺ de rayon ionique 0,78Å. Ce comportement est peut être dû à la différence de taille entre l'élément dopant Fe²⁺ de rayon ionique 0,78Å substitué au site Cu²⁺ de rayon ionique 0,73 Å [70] Ces résultats sont en très bon accord avec ceux déjà réalisé sur le composé La_{0,7}Ca_{0,3}Co_{1-x}Fe_xO₃. [71]

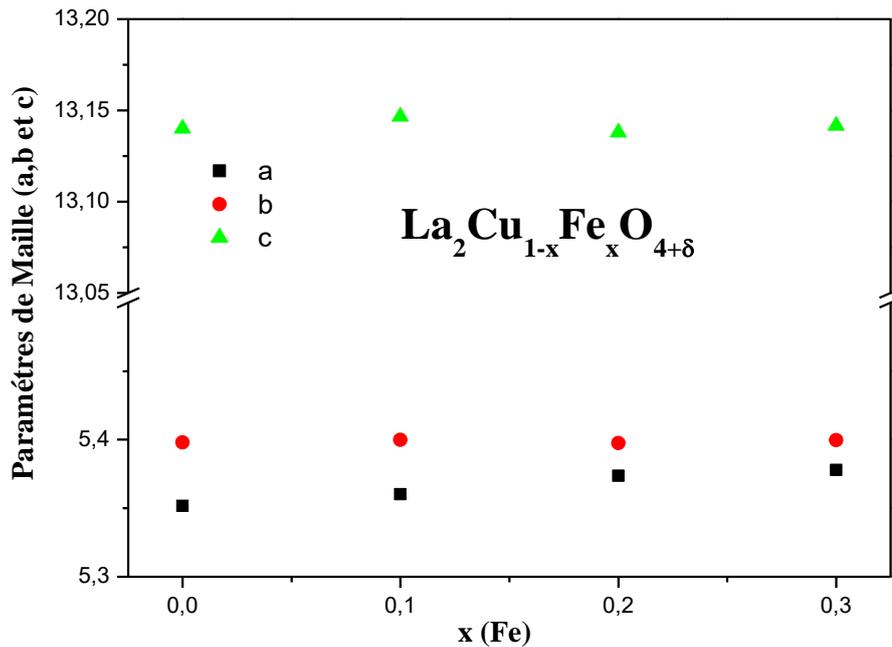
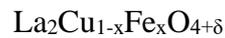


Figure III.4 : variation des paramètres de maille (a,b,c) en fonction en fonction de x dans



III.2 .3. Déplacement des pics en fonction du dopage pour $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$

On a pris comme exemple la raie caractéristique (113), d'où la superposition des pics pour les échantillons LCF0, LCF01, LCF02 et LCF03 est bien montré dans (la figure III.5). Nous remarquons qu'il y a un petit déplacement du pic (113) vers les basses valeurs de 2θ au moment où la quantité de dopage par Fe^{3+} continué a augmenté. Ce comportement de déplacement des pics est en corrélation directe avec le changement des paramètres de maille. Il a été montré par d'autres travaux [71] que lorsque la raie caractéristique du composé principale est déplacée vers les bas angles en fonction du dopage, les paramètres de maille ont tendance d'augmenter de valeur et vis-versa. Cette explication concorde bien avec notre résultat, voir le tableau des paramètres de maille.

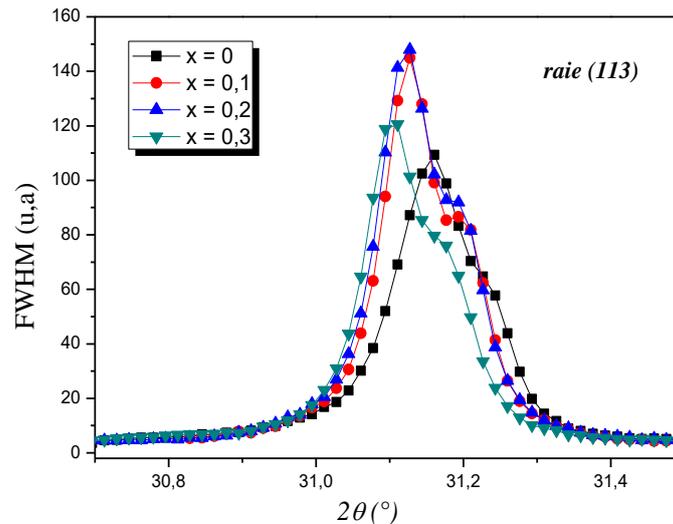


Figure III.5: Superposition de la raie caractéristique (113) des échantillons $x = 0, 0,1, 0,2$ et $0,3$

III.2 .4. Variation de la largeur à mi-hauteur(FWHM) du pic (113) en fonction du dopage

La figure III.6 montre la variation de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic (113) en fonction du dopage en oxyde de fer. La largeur à mi-hauteur du pic a diminué avec le dopage pour un taux de 0,1 de 0,1251(u. a) jusqu'à 0,1071(u. a) et la même chose pour l'échantillon avec $x = 0,3$ le FWHM a diminué de 0,1214(u. a) jusqu'à 0,1069. Cependant, cette dernière a augmenté avec l'augmentation du dopage pour $x=0,2$ de 0,1071(u. a) jusqu'à 0,1214(u. a). Nous pouvons dire que la diminution de FWHM avec la première valeur du dopage $x=0,1$ et la troisième valeur $x=0,3$ attestent sur la diminution des micro-contraintes, alors que leur augmentation en valeur pour une quantité de dopage de $x=0,2$ atteste sur l'augmentation des micro-contraintes en sein des échantillons. Les valeurs de FWHM et 2θ de la raie (113) pour différente quantité de dopage $x = 0, 0,1, 0,2$ et $0,3$ sont représentées dans (le tableau III.2).

Echantillons	$x = 0$	$x = 0,1$	$x = 0,2$	$x = 0,3$
(hkl)	113	113	113	113
FWHM (moy)	0,1251	0,1071	0,1214	0,1069
2θ (moy)	31,1697	31,1448	31,1349	31,1202

Tableau III.2 : Les valeurs de FWHM et 2θ de la raie (113) pour $x = 0, 0,1, 0,2$ et $0,3$ (LCF)

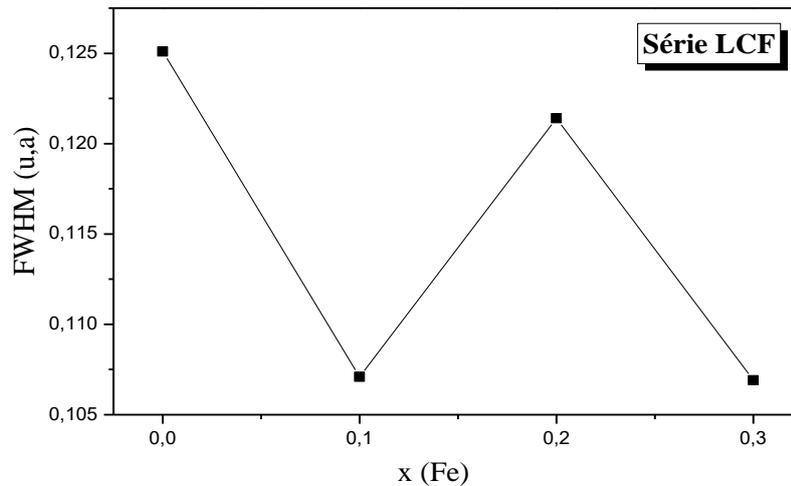
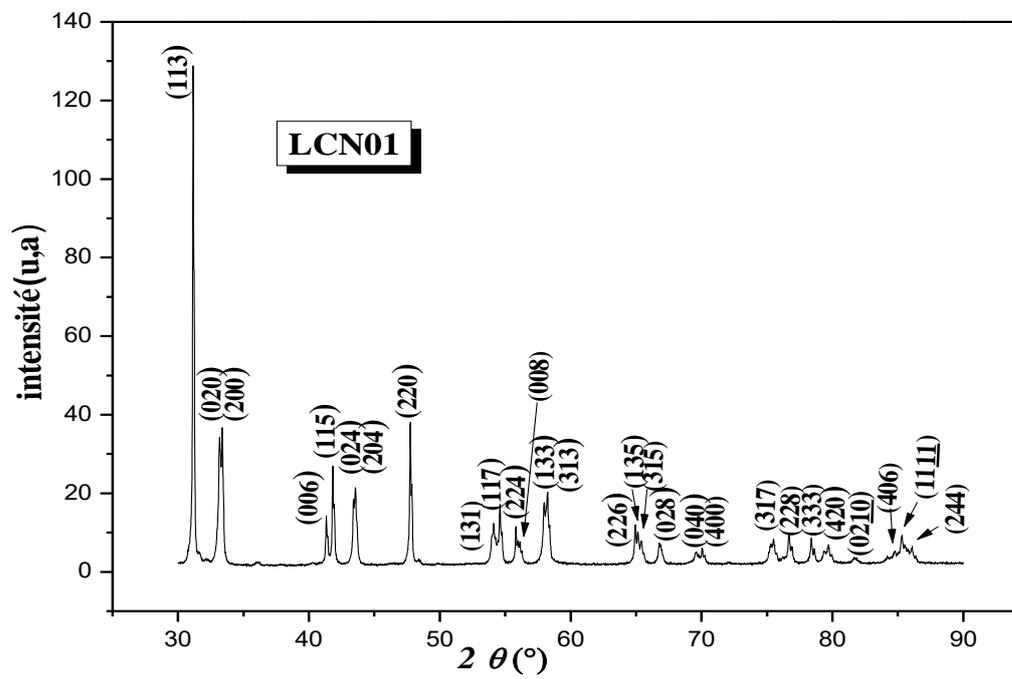
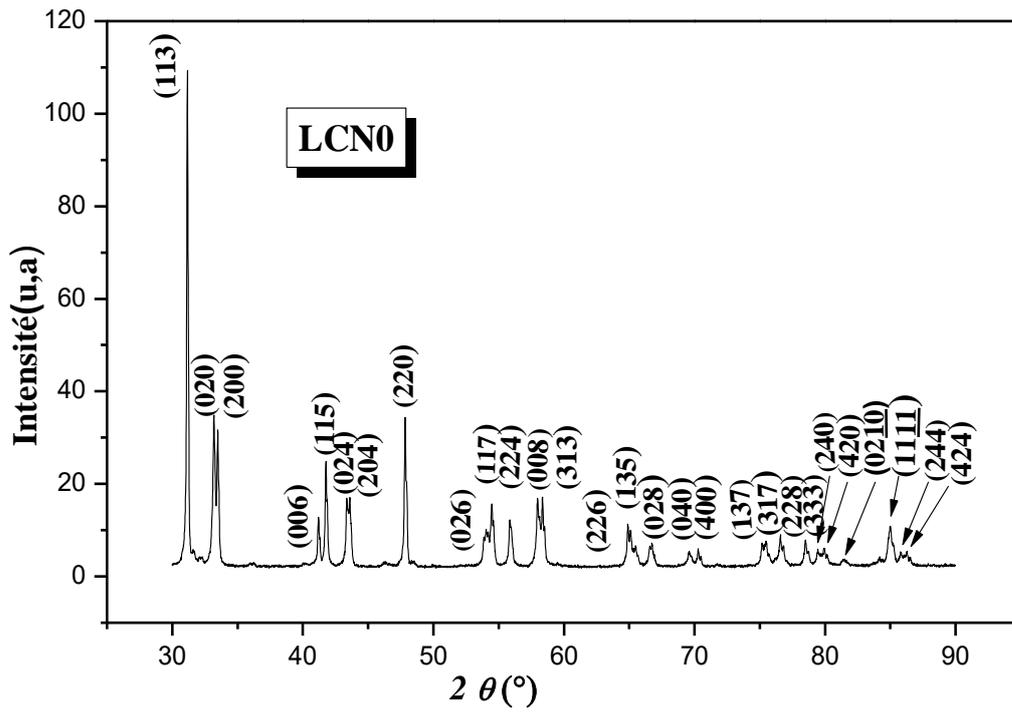


Figure III.6: évolution de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic (113) en fonction de x.

III.3. Analyse par diffraction des rayons X de la série $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$

III.3.1. Identification de phases

Les diagrammes de diffraction par rayons X de la série $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$ après le frittage finale sont illustrés dans la figure III.7. Les diagrammes des échantillons LCN0, LCN01, LCN02 et LCN03 attestent sur la même allure, une bonne cristallisation des grains et que tous les pics de chaque échantillons sont indexés en faisant référence au composé $\text{La}_2\text{Cu}_1\text{O}_{4+\delta}$ de la fiche ASTM 38-0709 (voir l'annexe 01) de base des données PCPDFWIN et Janna2006 [72,69]. A partir de ces mesures de DRX, nous avons eu la confirmation sur la formation de notre composé principale identifiée par les raies caractéristiques (113), (200), (115), (204) et (220) et que sa présence est majoritaire. En plus, nous avons une absence totale de toute présence de phases secondaires par rapport aux résultats de la série précédente $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{4+\delta}$, où nous avons remarqué une présence minoritaire de phases secondaires. Donc, on peut dire que le dopage par le nickel n'a pas affecté la formation du composé nominal $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$ à part quelque augmentation dans l'intensité des pics.



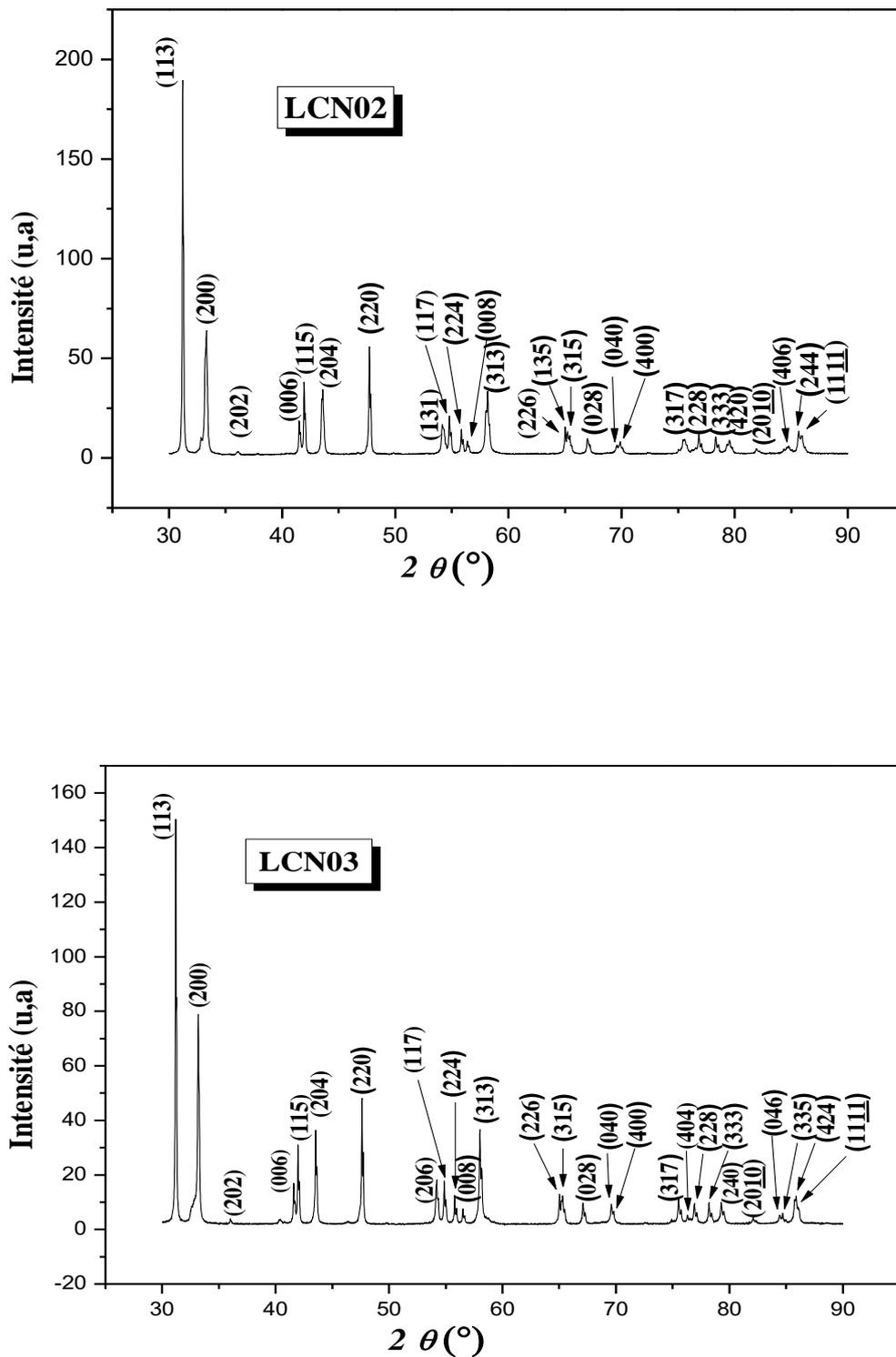
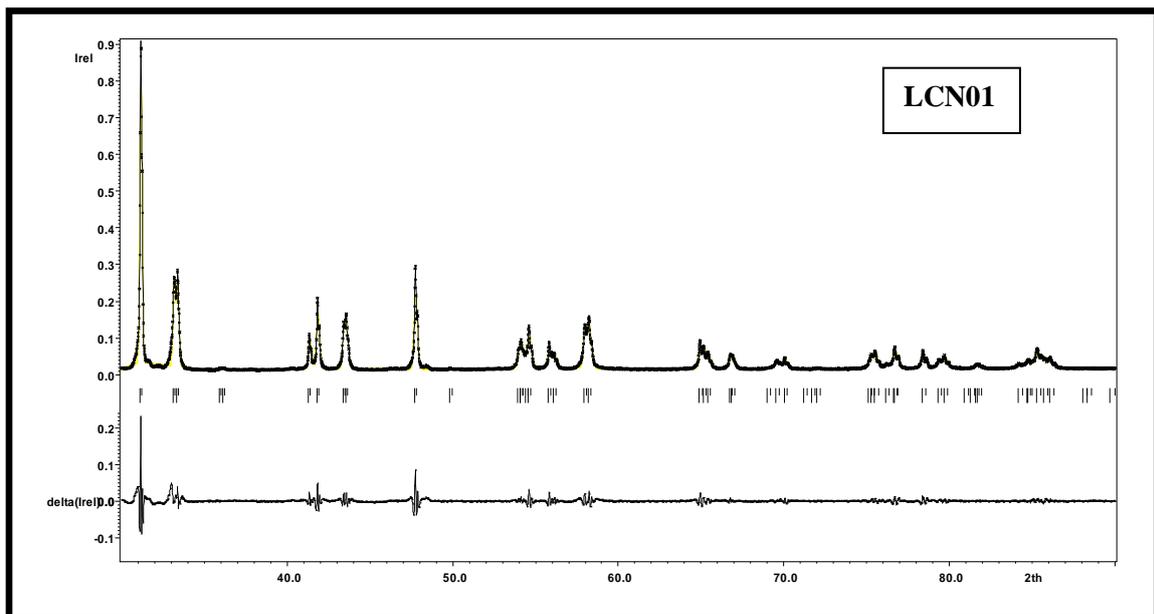
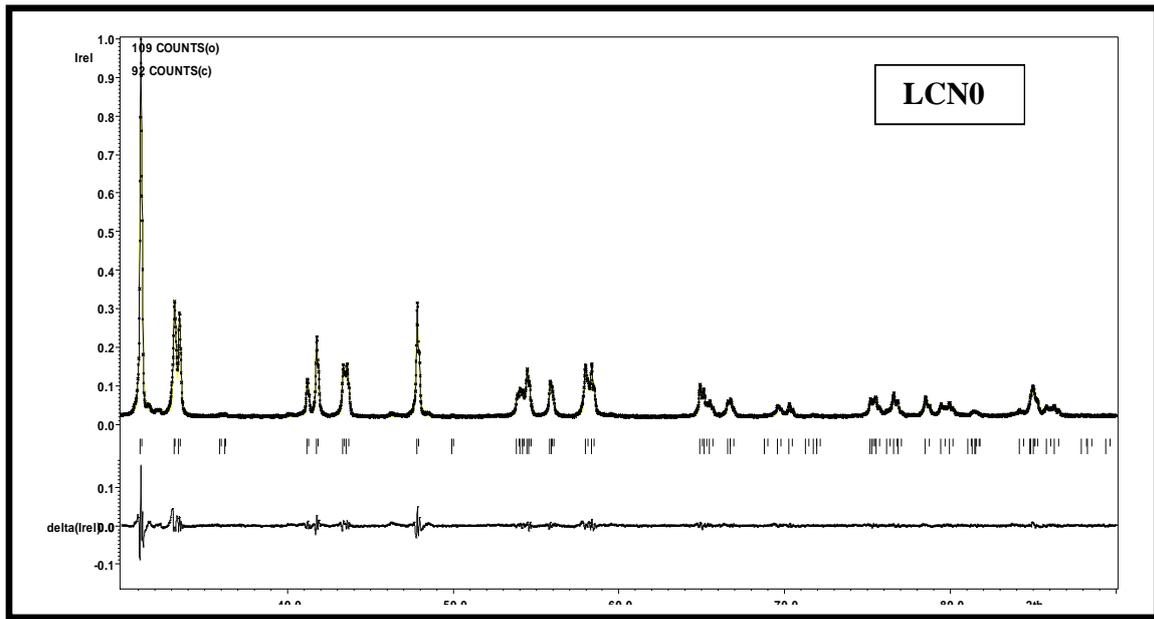


Figure III.7: Diagramme de DRX des échantillons LCN0, LCN01, LCN02 et LCN03

(La figure III.8) montre la superposition des diagrammes calculés et observés des échantillons LCN0, LCN01, LCN02 et LCN03 après affinement des paramètres cristallins dans le système orthorhombique de groupe d'espace Fmmm , en utilisant bien sûr le logiciel Jana2006 [69]. Nous avons remarqué qu'il y a une très belle superposition des deux diagrammes, conséquence d'un affinement réussi du composé $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$. Les barres justes en dessous des diagrammes représentent les positions angulaires calculées et observées des raies (hkl) de diffraction sur lesquels on a affiné.



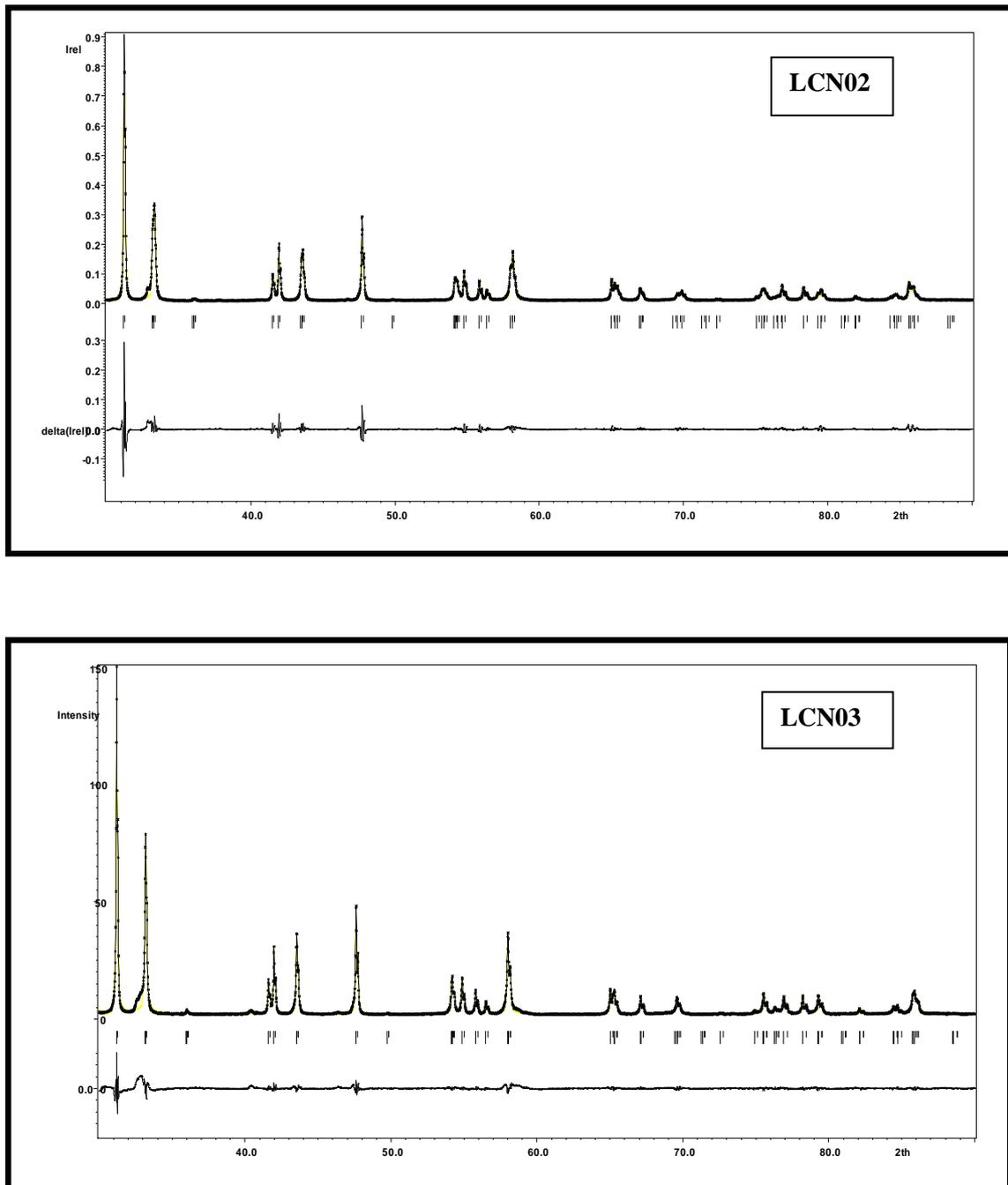


Figure III.8: Superposition des diagrammes de DRX calculés et observés de la série LCN.

III.2 .2. Affinement des paramètres de maille

L'affinement des paramètres de maille des échantillons LCN0, LCN01, LCN02 et LCN03 est réalisé par le logiciel JANA2006 dans le système orthorhombique de groupe d'espace Fmmm [69]. Les valeurs des paramètres de maille (a , b , c), du volume V et les facteurs d'agrément (R_p , R_{wp} , GOF) du composé $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$ sont représentés dans (le tableau III.3). Il est bien

montré dans le tableau que les valeurs des paramètres de maille a, b, c attestent sur une précision d'affinement de quatrième chiffre (10^{-4}) après la virgule. D'après les valeurs du R_p qui varie entre 5 et 7, on peut dire que notre structure est bien affinée. Il est bien connu dans la littérature [73] que la qualité d'affinement est vérifiée par deux indicateurs statistiques numériques R_p et R_{wp} , paramètres comparatifs entre diagrammes de DRX théoriques et expérimentaux, qui peuvent être utilisés pour contrôler la convergence du modèle. R_{wp} est l'un des indices qui reflète le mieux la progression d'affinement. Les facteurs qui modifient le R_{wp} sont les différences dans les pics (comme la largeur), le nombre de coups et le rayonnement de fond. Ainsi, le R_{wp} pondéré est l'indice qui doit être analysé pour voir si l'affinement est convergent.

LCN	$La_2Cu_{1-x}Ni_xO_{4+\delta}$				
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	(GOF, R_p, R_{wp}) %	V (Å ³)
LCF0	5.3517	5.3979	13.1400	0.15 ; 5.56 ; 7.41	379.5931
(précision)	0.0001	0.0001	0.0003		0.0223
LCF01	5.3682	5.4012	13.0991	0.16 ; 5.95 ; 8.04	379.8133
	0.0001	0.0001	0.0003		0.0262
LCF02	5.3769	5.3982	13.0448	0.21 ; 7.19 ; 9.74	378.6431
	0.0001	0.0001	0.0002		0.0148
LCF03	5.3964	5.4019	13.0199	0.23 ; 7.83 ; 11.51	379.5477
	0.0001	0.0001	0.0003		0.0285

Tableau III.3: Valeurs des paramètres de maille (a, b, c), du volume V et des facteurs d'agrément (R_p, R_{wp}, GOF) des échantillons de la série LCN.

La variation des paramètres (a, b, c) en fonction de la teneur x du dopant Ni dans le composé $La_2Cu_{1-x}Ni_xO_{4+\delta}$ est représenté sur (la figure III. 09). Il est bien montré que le dopage par le nickel au site du cuivre a fait diminué le paramètre c de façon monotone, cette diminution considérable est peut être due à la différence entre le rayon ionique de Ni^{2+} qui est de 0,69Å et celui de Cu^{2+} qui est de 0,73Å. De l'autre côté, on remarque une stabilité dans la variation du paramètre b autour de la valeur de 5,40Å, alors que le paramètre a a connu une certaine augmentation.

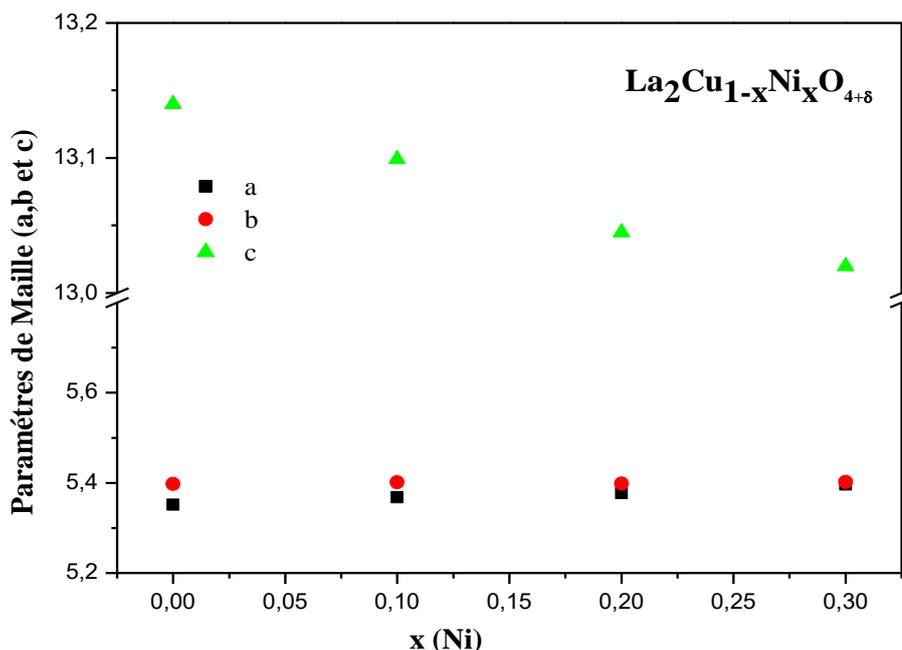


Figure III.09 : Variation des paramètres de maille (a,b,c) en fonction de x dans



III.3 .3. Déplacement des pics en fonction du dopage pour $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$

On tenant compte du fait que le pic (113) le plus intense est considéré comme la raie caractéristique, la plus importante parmi les autres pics, du composé $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$ et pour cela on l'a choisi comme sujet d'étude. Il est bien montré dans (la figure III.10) que le pic (113) est déplacé vers les valeurs élevées de 2θ lorsque la teneur du dopant Ni^{2+} augmente aussi. Le déplacement du pic vers les angles élevés est légèrement remarquable en passant de l'échantillon non dopé à l'échantillon LCN01, alors que ce comportement de déplacement est un peu remarquable dans l'échantillon LCN02 et LCN03. Cette attitude de déplacement des pics est en corrélation directe avec le changement des paramètres de maille, d'où le paramètre c a diminué considérablement avec le déplacement du pic (113) vers les angles haut.

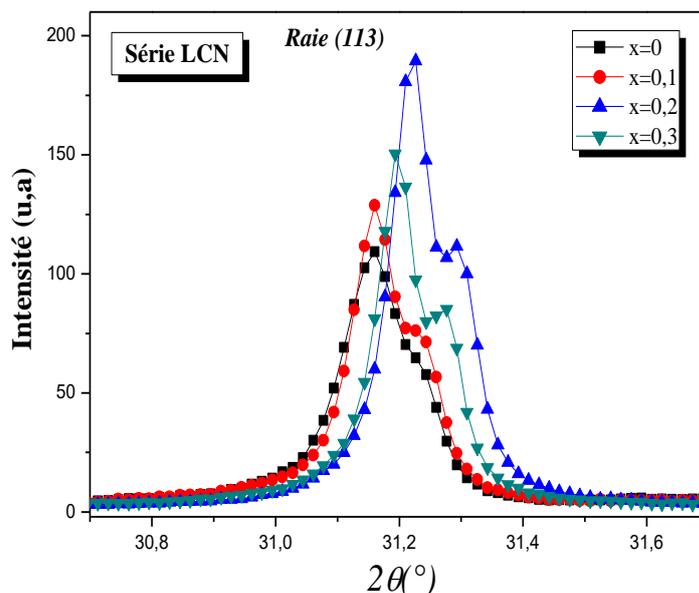


Figure III.10: Superposition de la raie (113) dans les quatre échantillons

III.3.4. Variation de la largeur à mi-hauteur(FWHM) du pic (222) en fonction du dopage

(La figure III.10) montre la variation de la largeur à mi-hauteur de pic (113) en fonction du dopage par l'oxyde de Nickel. Pour un taux de dopage de $x = 0,1$, la largeur à mi-hauteur du pic a diminué de $0,1251$ (u. a) pour l'échantillon non dopé jusqu'à $0,1071$ (u. a) et puis elle a augmenté avec l'augmentation du dopage pour $x = 0,2$ de $0,1071$ (u. a) jusqu'à $0,1292$ (u. a). Cette dernière valeur a diminué encore une fois pour un taux du dopage égal à $0,3$ jusqu'à $0,1069$ (u. a). Nous pouvons dire que la diminution de FWHM avec la première et la troisième valeur du dopage $x=0,1$ et $x= 0,3$ atteste sur la diminution des micro-contraintes, alors que leur augmentation en valeur pour une quantité de dopage de $x=0,2$ atteste sur l'augmentation des micro-contraintes en sein des échantillons.

Echantillons	$x = 0$	$x = 0,1$	$x = 0,2$	$x = 0,3$
Hkl	113	113	113	113
FWHM (moy)	0,1251	0,1071	0,1292	0,0920
2θ (moy)	31,1697	31,1788	31,2265	31,2161

Tableau III.4 : Les valeurs de FWHM et 2θ de la raie (113) pour $x = 0, 0,1, 0,2$ et $0,3$ (LCN)

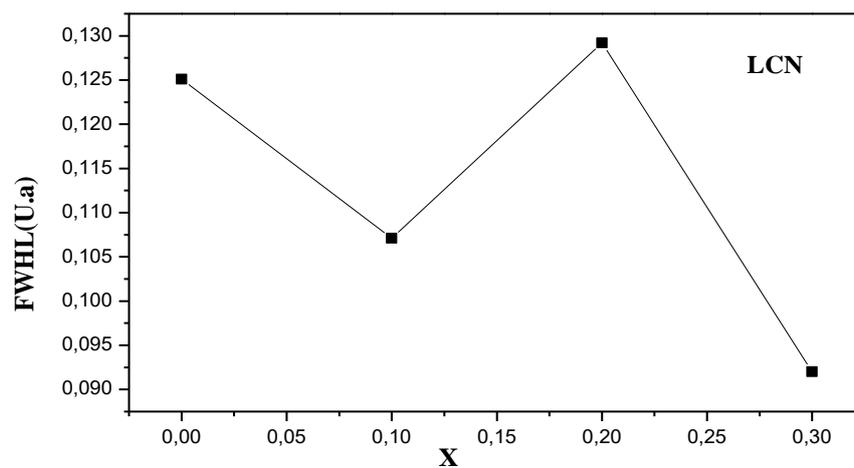


Figure III.11 : évolution de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics en fonction de x (LCN)

III.4. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (FTIR)

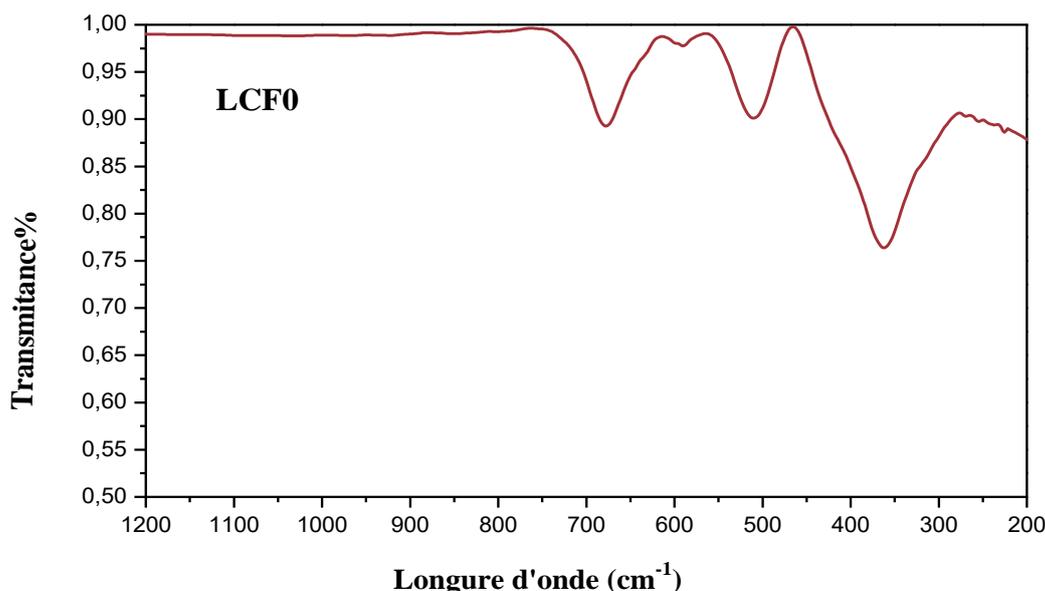
Les spectres infrarouges relatifs aux échantillons des deux séries $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{4+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,3$) et $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,3$) enregistrés sur un intervalle de longueur d'onde de 200-1200 cm^{-1} sont représentés dans la figure III.12 et 13.

Les spectres infrarouges des échantillons LCF0, LCF01, LCF02, LCF03, LCN0, LCN01, LCN02 et LCN03 montrent qu'il y a formation de trois bandes identiques aux environs de 352 - 362 cm^{-1} , 505-513 cm^{-1} et 669-678 cm^{-1} .

L'apparition de deux bandes caractéristiques dans la région de 355 et 505 cm^{-1} révèle la formation de la liaison Cu-O d'après M. Elango et al [74,75]. Une bande caractéristique à la région 671,2 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration de La-O.

Avec le dopage par l'oxyde de fer et de nickel la bande située à 355 cm^{-1} est devenue plus large (entre 455 et 220 cm^{-1}) et plus intense. D'après Hélène Laversin [76], les bandes situées vers 530 cm^{-1} et 467 cm^{-1} sont relatives aux vibrations des liaisons Fe-O dans les oxydes de fer. Une bande caractéristique attribuée à la vibration de Ni-O située aux environs de 450 cm^{-1} est attendue. Elle peut être masquée dans le cas des échantillons LCN01-LCN03 par la large bande située à 362 cm^{-1} .

Les spectres des deux séries confirment l'absence de toute phase organique, qui a relation avec l'acide citrique et l'acide nitrique utilisés au cours de l'élaboration des échantillons par la méthode sol gel, après le traitement thermique de frittage ou de calcination à haute température.



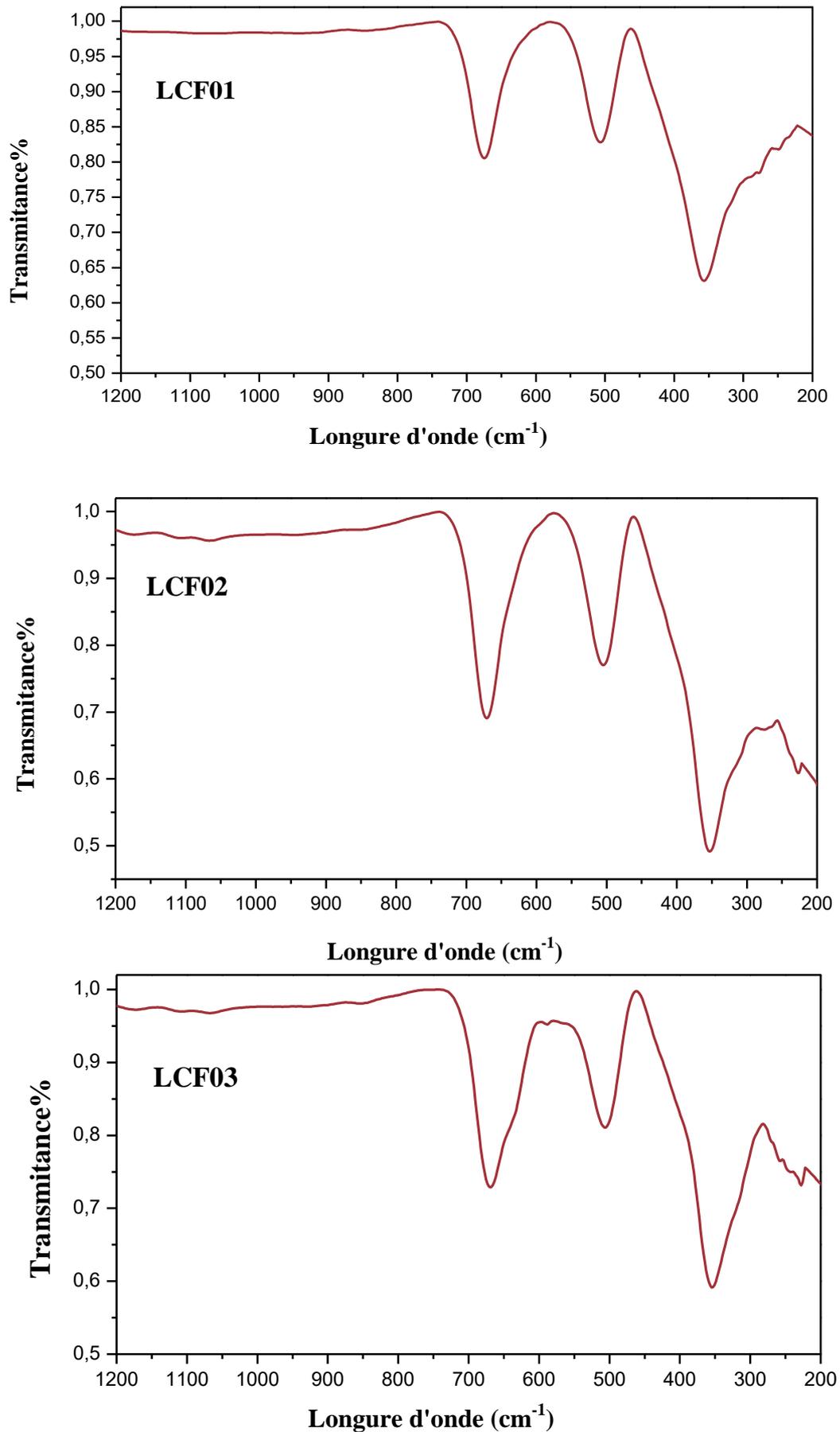
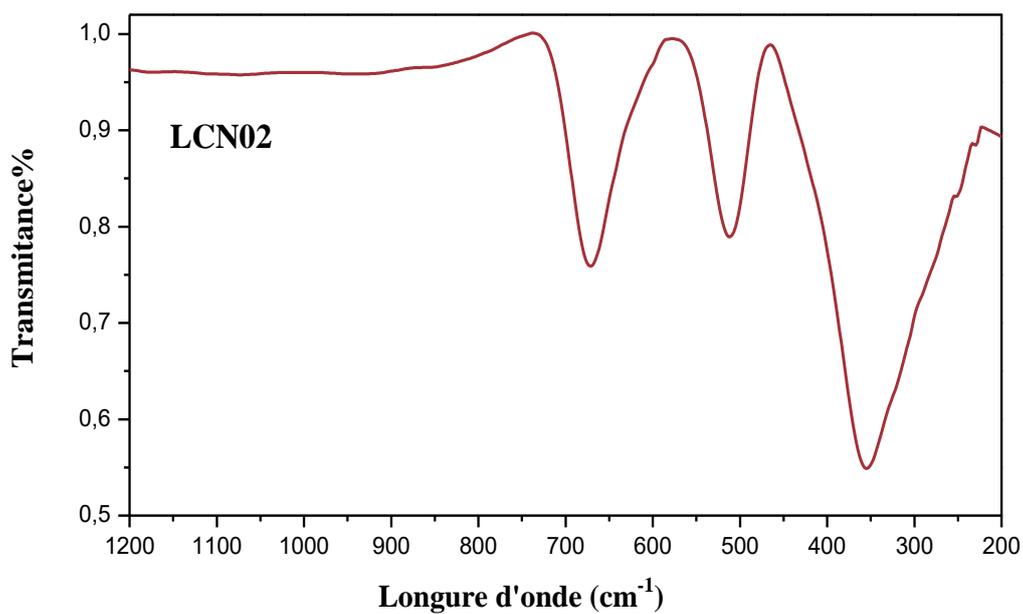
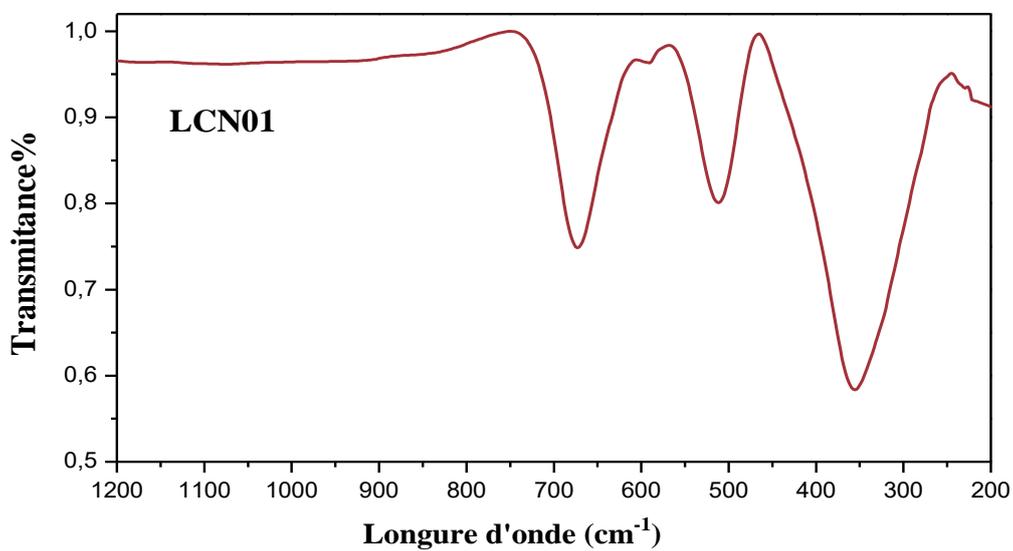
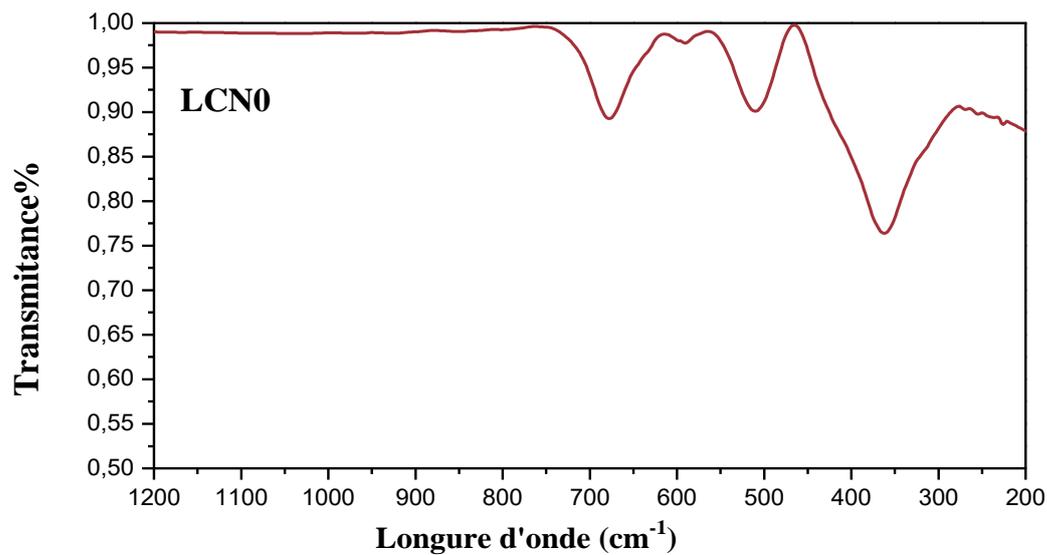


Figure III.12: Spectres IR des échantillons LCF ($x=0, 0,1, 0,2$ et $0,3$)



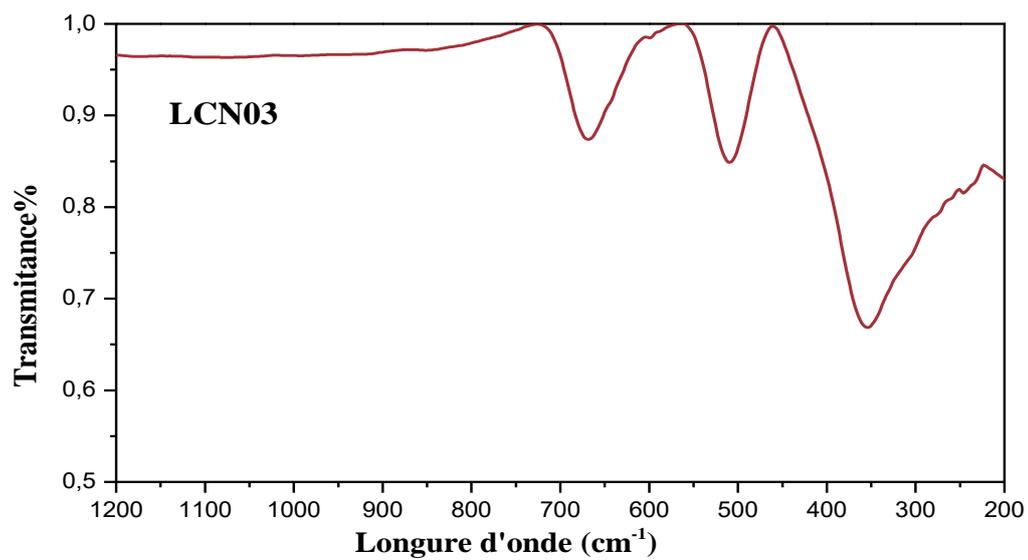


Figure III.13: Spectres IR des échantillons LCN (x=0, 0,1, 0,2 et 0,3)

Conclusion générale

Conclusion générale

Au cours de ce travail de mémoire, nous avons mis le point sur les différentes étapes de synthèse par voie sol-gel des composés d'électrode pour pile à combustible de structure Ruddlesden-Popper. Deux séries à base de lanthane de composition nominale $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{4+\delta}$ et $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$ avec des teneurs de dopage en Fe_2O_3 et NiO égale à $x = 0, 0,1, 0,2$ et $0,3$ sont élaborées. Les échantillons obtenus ont été caractérisés par la diffraction des rayons X et la spectroscopie FTIR dans le but d'étudier l'effet de la substitution par Fe^{3+} et Ni^{2+} dans le site Cu^{2+} sur les propriétés structurales de ces matériaux de cathode. Les différents résultats obtenus nous ont permis d'arriver aux conclusions suivantes:

Dans la première série l'étude par diffraction des rayons X, nous a permis d'identifier la présence de toutes les phases existantes au sein des échantillons sa d'une part, de l'autre part nous avons pu confirmer la présence majoritaire de la phase principale La_2CuO (LCF) avec les fractions volumiques $f_{LCF} \% = 100, 97,87, 96,94$ et $91,91\%$ pour des teneurs Fe_2O_3 égales à $0, 0,1, 0,2$ et $0,3$, respectivement. On a montré aussi l'existence minoritaire de deux phases secondaires CuO et Fe_2O_3 . Le dopage par Fe_2O_3 a fait diminuer la fraction volumique de la phase principale, par contre augmenter la fraction volumique des phases secondaires surtout dans l'échantillon $x = 0,3$. L'affinement des paramètres de maille et l'indexation des raies (h k l) par l'utilisation du Logiciel Jana 2006 dans les groupes d'espace Fmmm ont attesté sur le changement des paramètres de maille et les facteurs d'agréments apportés par le dopage. Le changement dans la valence de l'élément dopant Fe_2O_3 , de Fe^{3+} de rayon ionique $0,64 \text{ \AA}$ au Fe^{2+} de rayon ionique $0,78 \text{ \AA}$ substitué au site Cu^{2+} de rayon ionique $0,73 \text{ \AA}$ (l'effet de taille) peut être la cause directe qui a provoqué cette augmentation dans les paramètres de maille a, b et V .

Dans la deuxième série $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$, la fraction volumique de la phase principale $f_{LCN} \%$ est estimée au environ de 100% pour les différents taux de dopage d'oxyde de Nickel, avec une absence totale de toutes phases secondaires par rapport à la première série. Il a été bien montré que le dopage par le nickel au site du cuivre a fait diminuer le paramètre c , cette diminution considérable est peut être due à la différence entre le rayon ionique de Ni^{2+} qui est de $0,69 \text{ \AA}$ et celui de Cu^{2+} qui est de $0,73 \text{ \AA}$. Les spectres infrarouges des deux composés d'oxydes $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{4+\delta}$ et $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,3$) attestent sur la présence des liaisons La-O, Cu-O, Fe-O et Ni-O ce qui confirme la formation de la structure Ruddlesden-Popper.

Liste des Références

- [1] M.Jourdani, Simulation Numérique Couplée des Phénomènes Thermo- fluide, Electrochimique et Mécanique dans une Pile à Combustible type PEMFC, Thèse de doctorat, université de Rabat, 2019
- [2] S.Thomas and M. Zalbowitz, Fuel Cells Green Power. New Mexico : Los Alamos National Laboratory, 2000.
- [3] P. Stevens, F.Novel-Cattin, A. Hammou, C. Lamy, and M. Cassir, "Piles à combustible," Techniques de l'Ingénieur, no. D 3340, 2001.
- [4] A. L. Dicks and D. A. J. Rand, "*Fuel cell systems explained : Third Edition* ", Wiley, 2018.
- [5] M. C. Williams and H. Quedenfeld, "*Fuel Cell Handbook : Seventh Edition*", U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy National Energy Technology Laboratory, Morgantown, West Virginia, 2016.
- [6] F.Ouaguni, Modélisation et Commande des Piles à Combustible, thèse de doctorat, université de Biskra ,2021
- [7] N. P. Brandon and D. Thompsett, "*Fuel Cells Compendium*", Elsevier, 2005,
- [8] G. Hoogers, "*Fuels Cell Technology Handbook* ", CRC Press, Birkenfeld. Germany, 2003.
- [9] A. Haddad, "*Modélisation dynamique non linéaire de la pile à combustible du type PEM : application à la régulation de l'humidité dans la membrane électrolytique*", Thèse de Doctorat, Université de Technologie de Belfort Montbéliard, 2009.
- [10] J. Larminie et A. Dicks, Fuel cell systems explained, Chinchester: Wiley, 2000.
- [11] Fuel Cell Handbook, U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy National Energy Technology Laboratory P.O. Box 880 Morgantown, West Virginia 26507-0880 November 2004.
- [12] I.Sadli, *Modélisation par impédance d'une pile à combustible PEM pour utilisation en électronique de puissance*, Thèse de doctorat, université de Béjaia,2006.
- [13] M.Ferkhi, *Elaboration, caractérisation et mise en œuvre de matériaux à base d'oxydes mixtes ternaires de type lanthanide-métal de transition-O (Ln_xMyO_z) et étude électrochimique*, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas-Sétif, 2010
- [14] F. A. Kröger, *The chemistry of imperfect crystals*. North-Holland publishing, Amsterdam, 1973
- [15] A. Helfen. *Elaboration et caractérisation d'un nouvel électrolyte solide pour les piles à combustible : δ -Bi₂O₃*. Thèse de doctorat. Université de Marne la Vallée. 2004
- [16] S. J. Skinner, J. A.Kilner, *Oxygen ion conductors*. Materials Today, vol 6, (3), p 30-37.2003

- [17] G. Corbel, P. Lacorre, *Compatibility evaluation between La₂Mo₂O₉ fast oxide-ion conductor and Ni-based materials*. J. Solid State Chem, vol 179, (5), p 1337–1342. 2006
- [18] S. Célérier, *Synthèse par voie sol-gel, mise en forme et caractérisation de nouveaux matériaux d'électrolyte et d'anode pour piles à combustible SOFC: Oxyapatite à charpente silicatée et Ni/Oxyapatite*, Thèse de doctorat. Université Toulouse III- France. 2005
- [19] H. Arikawa, H. Nishiguchi, T. Ishihara, Y. Takita. Oxide ion conductivity in Sr-doped La₁₀Ge₆O₂₇ apatite oxide. Solid State Ionics, vol 136–137, p 31– 37. 2000
- [20] R.F. Cienfuegos. *Synthèse par voie sol-gel et mise en forme de couches épaisses de nickelates de lanthane. Applications comme cathodes de piles à combustible SOFC*. Thèse de doctorat. Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2008
- [21] C. Gaudillere. « *Développement de matériaux d'électrodes pour pile à combustible SOFC dans un fonctionnement sous gaz naturel / biogaz. Applications dans le cadre des procédés "pré-reformeur" et mono-chambre* ». Thèse de doctorat. Université de Bourgogne UFR sciences et techniques. 2010
- [22] M.C. Brant, T. Matencio, L. Dessemond, R.Z. Domingues. *Electrical degradation of porous and dense LSM/YSZ interface*. Solid State Ionics, vol 177,(9-10), p 915-921. 2006
- [23] Lim, H. H., Sulistya, E., Wong, M. Y., Salamatinia, B., & Horri, B. A. (2017). *Ceramic Nanocomposites for Solid Oxide Fuel Cells*. In *Sol-gel Based Nanoceramic Materials: Preparation, Properties and Applications*. Springer, Cham. 157-183.
- [24] Wang, S., Jiang, Y., Zhang, Y., Yan, J., & Li, W. (1998). *Promoting effect of YSZ on the electrochemical performance of YSZ+LSM composite electrodes*. Solid State Ionics, 113, 291-303.
- [25] Conder, K., Podlesnyak, A., Pomjakushina, E., & Stingaciu, M. (2007). *Layered cobaltites: synthesis, oxygen nonstoichiometry, transport and magnetic properties*. Acta Physica Polonica A, 111(1), 7-14.
- [26] Brown, I. D. (1992). *Modelling the structures of La₂NiO₄*. Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials, 199(1-4), 255-274.
- [27] Aguadero, A., Escudero, M. J., Perez, M., Alonso, J. A., & Daza, L. (2007). *Hyperstoichiometric La_{1.9}Sr_{0.1}NiO_{4+δ} mixed conductor as novel cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells*.
- [28] Skinner, S. J., & Kilner, J. A. (2000). *Oxygen diffusion and surface exchange in La_{2-x}Sr_xNiO_{4+δ}*. Solid State Ionics, 135(1-4), 709-712.

- [29] Rene Fabian cienfuegos. Synthèse par voie sol-gel et mise en forme de couche épaisses de nickelâtes de lanthane. Applications comme cathodes de piles à combustible SOFC. Thèse de doctorat. Université Toulouse III-Paul Sabatier(France), 2008.
- [30] Bassat, J. M., Burriel, M., Wahyudi, O., Castaing, R., Ceretti, M., Veber, P., ... & Kilner, J. A. (2013). Anisotropic oxygen diffusion properties in $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ and $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ single crystals. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(50), 26466-26472.
- [31] De Souza, R. A., & Kilner, J. A. (1998). Oxygen transport in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ perovskites: Part I. Oxygen tracer diffusion. *Solid State Ionics*, 106(3-4), 175-187.
- [32] Berenov, A. V., Atkinson, A., Kilner, J. A., Bucher, E., & Sitte, W. (2010). Oxygen tracer diffusion and surface exchange kinetics in $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$. *Solid State Ionics*, 181(17-18), 819-826.
- [33] Ishihara, T., Kudo, T., Matsuda, H., & Takita, Y. (1995). Doped PrMnO_3 perovskite oxide as a new cathode of solid oxide fuel cells for low temperature operation. *Journal of the Electrochemical Society*, 142(5), 1519.
- [34] Chen, D., Ran, R., Zhang, K., Wang, J. et Shao, Z. (2009). Performances électrochimiques à température intermédiaire d'une cathode polycristalline $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ sur un électrolyte en céramique dopé au samarium. *Journal of Power Sources*, 188 (1), 96-105.
- [35] Jin, F., Shen, Y., Wang, R., & He, T. (2013). Double-perovskite $\text{PrBaCo}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$ as cathode material for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 234, 244-251.
- [36] F. Kharchouche. Modélisation et élaboration des varistances à coefficient de température positif. Thèse de doctorat .université Ferhat Abbas-Sétif. 2014
- [37] C. Abdellaoui, Synthèse de spinelle $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Cu}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ par la méthode sol-gel pour un matériau cathode dans les piles à combustible, mémoire de master, Université de Biskra, 2019
- [38] F. Huet. A review of impedance measurements for determination of the state-of-charge or state-of-health of secondary batteries. *J Power Sources*, vol 70,(1), p 59-69. 1998
- [39] T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, M.S. Wilson and S. Gottesfeld. Characterization of polymqéer electrolyte fuel cells using AC impedance spectroscopy. *jelechemsoci*, vol 143, (2). 1996
- [40] Cahier technologique Sol-Gel. Centre de Ressources Technologiques en Chimie. Belgium.
- [41] Bulletin d'Information Technologique Chimie/Parachimie. Institut Marocain de l'Information Scientifique et Technique N° 5 - Année 2013
- [42] Y. Bouznit. Synthèse et caractérisation de pérovskites à base de lanthane. Thèse de doctorat. Université de Jijel. 2007

- [43] M.Messouaf, Elaboration et caractérisations de l'alumine par sol-gel, mémoire de master, université de Bejaia, 2017
- [44] A.Medjitna, N.Sadoudi, Elaboration, caractérisation et étude de quelques propriétés des oxydes mixtes ; cuprate de lanthane substituée et cobaltite de lanthane doublement substituée, mémoire de master, université de Jijel ,2021
- [45] A.K. Zak, W.H.A.Majid, M.E. Abrishami, R.Yousefi, Solid State Sciences 251 256,13.
- [46] B.Bourmal, Synthèse et caractérisation structurale des oxydes mixtes de structure perovskite $SrCo_{1-x}Cu_xO_3$ ($x=0-0,1-0,2-0,3$), mémoire de master, université de Biskra, 2019.
- [47] K.Kheloui, Elaboration de l'intermétallique Fe Al utilisé comme renfort particulaire dans les matériaux composites, mémoire de magister, université de Tizi-Ouzou, 2011
- [48] Didier Bernache-Assollant et Jean-Pierre Bonnet : Frittage : Aspects physicochimique : partie 2 : Frittage en phase liquide. AF6621. Techniques de l'ingénieur.
- [49] R.Mbolanoro, A. HeryTsihoarana, Etude et conception d'appareils de broyage et de classement en vue de la concentration des déchets de la société kraomita malagasy,mémoire de mémoire, université d'antananarivo, 2003
- [50] S, Abdelmalek. «*Effet des dopages et additions sur les propriétés physico structurales des céramiques Bi(Pb)-2223*». Thèse de doctorat. Université de Jijel. 2015.
- [51] A.Guemache, *Synthèse et caractérisations d'oxydes mixtes*, mémoire de magister, université de Biskra, 2008
- [52] U.D. Altermatt and I. D. Brown, ActaCryst, A34 (1987).
- [53] R.Hasseni, Effet de la température de calcination et de l'agent de complexation sur les propriétés structurales d'un oxyde mixte, mémoire de master, université de Biskra, 2014
- [54] S.Lifa. « Synthèse, Caractérisation et Etude Structurale Par DRX de l'oxalate mixte de cuivre et de sodium $Na_2Cu(C_2O_4)2.H_2O$, et de l'acide oxalique $2[1/2 (C_2H_2H_4)]C_2H_1O_4-(H_3O^+)2(H_2O)$ ».de magister .Université Mentouri Constantine. 2009.
- [55] R.Yakoubi, N.Mehennef, Effet de dopage dans la synthèse des composés pour pile à combustible caractérisé par diffraction des rayons X , microscope électronique à balayage (MEB) et EDAX, mémoire de master, université de Jijel,2021
- [56] Gravereau.P, introduction à la pratique de la diffraction des rayons x par les poudres, université bordeaux 1, france, 2011.
- [57] F.A. Batzias, D.K. Sidiras*.Simulation of methylene blue adsorption by salts-treated beech sawdust in batch and fixed-bed systems. Journal of HazardousMaterials 149 (2007)8-17.

- [58] SbahElbariji, Maria Elamine, HabibaEljazouli, Hassan Kabli, Abdellah Lacherai, Abdallah Albourine, Traitement et valorisation des sous-produits du bois. Application à l'élimination des colorants industriels. C. R. Chimie 9 (2006) 1314–1321.
- [59] Spectroscopie infrarouge, Richard Giasson ; CHM 1312.
- [60] Etude d'un traitement combiné bio-physico-chimique pour la décontamination des eaux polluées en atrazine. S. Gendrault Derveaux, thèse de doctorat ès science en biochimie, 2004.
- [61] The Fundamental Rotational-Vibrational Band of CO and NO, H.H.R.Schoret E.L. Teixeira - J. Chem. Ed,1994.
- [62] R.Benakcha .Synthèse et étude physicochimique des oxydes $La_{1-x}Mg_xAlO_3$.Thèse de doctorat. Université Mohamed Khider de Biskra.2017
- [63] N.Madoui .Synthèse et caractérisation d'oxydes par précipitation des sels précurseurs. Thèse de doctorat. Université Mohamed Khider de Biskra. 2017
- [64] A.Dehbu, A.Khchkhouché, N.E.Méchara. Synthèse de carbone nano structure et son application dans l'étude de la qualité de pétrole brut. Mémoire de magister. Université Hamma Lakhdar .El oued .2019
- [65] F.Bouanaka .Spectroscopie d'émission optique (SEO)paranalyseur optique multicanaux d'un plasma basse pression. Mémoire de magister. Université de Constantine.2008
- [66] A.Alhajji ; S.Zaydoun. Master sciences analytiques. Cours de Spectroscopie Infrarouge. U.M. V, FSR. p1.
- [67] 1997 JCPDS-international Centre for Diffraction Data. PCPDFWIN V. 1.30
- [68] Nair, C., Mathew, S.,Ninan,K.,J.Therm.Anal.,37, 2325(1991).
- [69] Petricek V, Dusek M, Palatinus L. JANA2006, The crystallographic computing system. Praha, Czech Republic: Institute of Physics; 2006.
- [70] R.D.Shannon, published in ActaCrystallographica (1976), A32, P751-767.
- [71] S. Hamdi, W. Lecheheb, Elaboration et caractérisation d'un matériau de cathode pour pile à combustible à oxyde solide, mémoire de master, université de jjel,2020.
- [72] Moorthy,A.,Schimierer,J.,McCarthy.G.,North Dakota State Univ., Fargo, ND,USA,ICDD Grant-in-Aid,(1987).
- [73] A. Saoudeh et al, Cryogenics 117 (2021) 103326.
- [74] M. Elango et al, Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2017.
- [75] K. TOUATI, Caractérisation par spectroscopie IR des complexes de cuivre II, de cérium III et de lanthane III, Mémoire de Master 2017. Université A. MIRA – Bejaïa.
- [76] H.Laversin, Thèse de doctorat 2006, N° d'ordre : ULCO2006.23, Université du Littoral - Côte d'Opale-France.

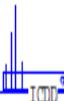


Annexes

Annexes 1
FICHES ASTM

38-0709		Wavelength= 1.54178			*
La ₂ CuO ₄	2 θ	Int	h	k	l
Copper Lanthanum Oxide	13.415	4	0	0	2
	24.352	24	1	1	1
	27.119	13	0	0	4
	31.140	100	1	1	3
	33.191	29	0	2	0
Rad.: CuK α λ : 1.54178 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.	33.470	28	2	0	0
Cut off: Int.: Diffract. I/Icor.:	41.200	10	0	0	6
	41.750	20	1	1	5
Ref: Moorthy, A., Schmierer, J., McCarthy, G., North Dakota State Univ., Fargo, ND, USA, ICDD Grant-in-Aid. (1987)	43.370	15	0	2	4
	43.580	15	2	0	4
	47.839	27	2	2	0
Sys.: Orthorhombic S.G.: Fmmm (69)	53.871	6	0	2	6
a: 5.3556(6) b: 5.4011(9) c: 13.149(5) A: 0.9916 C: 2.4345	54.049	7	2	0	6
α : β : γ : Z: 4 mp:	54.191	6	1	3	1
Ref: Ibid.	54.480	11	1	1	7
	54.589	8	3	1	1
	55.850	8	2	2	4
	55.938	9	0	0	8
Dx: 7.079 Dm: SS/FOM: F ₂₆ = 75(.0116 , 30)	58.008	12	1	3	3
	58.370	12	3	1	3
Color: Black	64.957	7	2	2	6
Prepared by solid-state reaction with dried La ₂ O ₃ and CuO by firing at 1100 C for 24 hours with regrinding. Mica used as external standard. Intensities in good agreement with calculated pattern of Longo and Raccach (1973). Cell refined from parameters by Longo, Raccach, J. Solid State Chem., 6 526 (1973): a=5.363, b=5.409, c=13.17, Z=4, Space Group=Fmmm, orthorhombic. C.D. Cell: a=5.401, b=13.149, c=5.356, a/b=0.4108, c/b=0.4073, S.G.=Fmmm(69). Silicon used as an external stand. PSC: oF28. Mwt: 405.35. Volume[CD]: 380.35.	65.135	7	1	3	5
	65.516	4	3	1	5
	66.628	4	0	2	8
	66.789	4	2	0	8
	69.621	2	0	4	0



47-1409		Wavelength= 1.54056			0
Fe2O3		2 θ	Int	h	k l
Iron Oxide		26.831	5	0	0 2
		29.756	5	1	1 1
		36.190	50	0	2 0
		38.100	100	1	1 2
		39.491	50	2	0 0
Rad.: White	λ :	Filter: S.S.	d-sp: Diff.	47.305	100
Cut off:	Int.: Estimation	I/Cor.:		48.929	5 1 1 3
Ref: Olsen, J et al., Phys. Scr., 43, 327 (1991)				54.935	100 0 0 4
				60.024	50
				66.761	50
				70.176	100 3 1 2
Sys.: Orthorhombic	S.G.: Pbnm (62)				
a: 4.59(3)	b: 4.97(3)	c: 6.68(5)	A: 0.9235	C: 1.3441	
α :	β :	γ :	Z: 4	mp:	
Ref: Ibid.					
Dx: 6.961	Dm:	SS/FOM: F _g = 2(0.114 , 37)			
<p>Pattern taken at 60 GPa with energy dispersive method. Fe Gd O3 type. C.D. Cell: a=4.970, b=6.680, c=4.590, a/b=0.7440, c/b=0.6871, S.G.=Pnma(62). NaCl used as an external stand. PSC: oP20. Mwt: 159.69. Volume[CD]: 152.39.</p>					
 <p>© 1997 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved PCPDFWIN v. 1.30</p>					

Annexes 2

TABLEAU D’AFFINEMENT

```

////////////////////////////////////
Refinement program

```

```

// structure : LCF0

```

```

Centrosymmetric space group: Fmmm Number : 69

```

```

// Last screen information window:

```

```

-----
Profile R factors : [3621/30+1], Damping factor: 1.0000

```

```

// GOF = 0.15 Rp = 5.56 Rwp = 7.41

```

```

// Last Rwp : 7.44 7.41 7.41 7.41 7.41 7.41 7.41 7.41

```

```

Maximum change/s.u. : 0.0434 for LY

```

```

-----
* R-factors overview *

```

Cycle	Rp	wRp	cRp	cwRp	npnts	nppwd	np	npnts/np	damp	gof	av ch/su	max ch/su
3	5.56	7.41	12.59	13.35	3621	30	31	116.806	1.0000	0.15	0.0419	-0.1148 asym3
4	5.56	7.41	12.59	13.35	3621	30	31	116.806	1.0000	0.15	0.0309	0.0866 LY
5	5.56	7.41	12.59	13.35	3621	30	31	116.806	1.0000	0.15	0.0246	0.0656 LY
6	5.56	7.41	12.59	13.34	3621	30	31	116.806	1.0000	0.15	0.0193	0.0521 LY
7	5.56	7.41	12.58	13.34	3621	30	31	116.806	1.0000	0.15	0.0185	0.0434 LY
8	5.56	7.41	12.58	13.34	3621	30	31	116.806				

```

=====
Refinement program

```

```

structure : LCF0

```

```

=====

```

	a	b	c	alpha	beta	gamma	Volume	Density	
3	5.351757	5.397970	13.14011*	90.00000	90.00000	90.00000	379.5999	1.773199	-0.11
4	5.351748	5.397958	13.14008*	90.00000	90.00000	90.00000	379.5973	1.773211	-0.06
5	5.351743	5.397952	13.14006*	90.00000	90.00000	90.00000	379.5960	1.773217	-0.06
6	5.351738	5.397947	13.14004*	90.00000	90.00000	90.00000	379.5948	1.773222	-0.04
7	5.351735*	5.397943	13.14003	90.00000	90.00000	90.00000	379.5939	1.773227	-0.03
8	5.351731	5.397939	13.14002	90.00000	90.00000	90.00000	379.5931	1.773231	
su	0.000124	0.000127	0.00032	0.00000	0.00000	0.00000	0.0223	0.000104	

```

=====

```

Refinement program

structure : LCF01

Centrosymmetric space group: Fmmm Number : 69

Last screen information window:

 Profile R factors :[3621/29+1], Damping factor: 1.0000

GOF = 0.18 Rp = 6.04 Rwp = 8.74

Last Rwp : 9.15 8.75 8.75 8.74 8.74 8.74 8.74

Maximum change/s.u. : -0.0311 for bckg2

 * R-factors overview *

Cycle	Rp	wRp	cRp	cwRp	npnts	nppwd	np	npnts/np	damp	gof	av ch/su	max ch/su
2	6.04	8.75	13.10	15.09	3621	29	30	120.700	1.0000	0.18	0.0621	0.2814 asym3
3	6.04	8.74	13.09	15.08	3621	29	30	120.700	1.0000	0.18	0.0479	-0.0963 asym2
4	6.04	8.74	13.09	15.08	3621	29	30	120.700	1.0000	0.18	0.0280	-0.0592 bckg1
5	6.04	8.74	13.08	15.08	3621	29	30	120.700	1.0000	0.18	0.0288	-0.0664 bckg2
6	6.04	8.74	13.08	15.08	3621	29	30	120.700	1.0000	0.18	0.0125	-0.0311 bckg2
7	6.04	8.74	13.08	15.08	3621	29	30	120.700				

=====

Refinement program

structure : LCF01

=====

	a	b	c	alpha	beta	gamma	Volume	Density
2	5.360222	5.399865	13.14673*	90.00000	90.00000	90.00000	380.5253	1.765527 0.13
3	5.360246	5.399885	13.14679*	90.00000	90.00000	90.00000	380.5301	1.765504 -0.07
4	5.360235	5.399872	13.14676	90.00000	90.00000	90.00000	380.5275	1.765517* 0.03
5	5.360233	5.399869	13.14676	90.00000	90.00000	90.00000	380.5272	1.765518* 0.03
6	5.360231	5.399868	13.14676	90.00000	90.00000	90.00000	380.526	1.765520* 0.01
7	5.360230	5.399866	13.14675	90.00000	90.00000	90.00000	380.5264	1.765522
su	0.000183	0.000188	0.00047	0.00000	0.0000	0.00000	0.0366	0.000170

Refinement program

structure : LCF02

Centrosymmetric space group: Fmmm Number : 69

Last screen information window :

 Profile R factors : [3621/30+1], Damping factor : 1.0000

GOF = 0.21 Rp = 6.98 Rwp = 10.01

Last wRp: 10.03 10.02 10.01 10.01 10.01 10.01

Maximum change/s.u. : -0.0390 for bckg2

* R-factors overview *

Cycle	Rp	wRp	cRp	cwRp	npnts	npp	wdnp	npnts/np	damp	gof	av ch/su	max ch/su
1	6.99	10.02	15.49	17.58	3621	30	31	116.806	1.0000	0.21	0.1013	-0.4561 asym1
2	6.98	10.01	15.48	17.57	3621	30	31	116.806	1.0000	0.21	0.0548	-0.1608 asym3
3	6.98	10.01	15.48	17.57	3621	30	31	116.806	1.0000	0.21	0.0330	0.0779 asym2
4	6.98	10.01	15.47	17.56	3621	30	31	116.806	1.0000	0.21	0.0244	-0.0543 bckg2
5	6.98	10.01	15.47	17.56	3621	30	31	116.806	1.0000	0.21	0.0190	-0.0390 bckg2
6	6.98	10.01	15.46	17.56	3621	30	31	116.806				

=====

Refinement program

structure : LCF02

	a	b	c	alpha	beta	gamma	Volume	Density	
1	5.373758	5.397544	13.13799*	90.00000	90.00000	90.00000	381.0686	1.759655	0.08
2	5.373771	5.397557	13.13804*	90.00000	90.00000	90.00000	381.0718	1.759640	-0.10
3	5.373760	5.397536	13.13798	90.00000	90.00000	90.00000	381.0679	1.759658*	0.05
4	5.373755	5.397530	13.13798	90.00000	90.00000	90.00000	381.0670	1.759662*	0.04
5	5.373749	5.397521	13.13796	90.00000	90.00000	90.00000	381.0655	1.759669*	0.03
6	5.373744	5.397516	13.13795	90.00000	90.00000	90.00000	381.0645	1.759674	
su	0.000228	0.00229	0.00057	0.00000	0.00000	0.00000	0.0437	0.000202	

Refinement program

structure : LCF3

Centrosymmetric space group: Fmmm Number : 69

Last screen information window:

Profile R factors :[3621/27+1], Damping factor: 1.0000

GOF = 0.31 Rp = 9.77 Rwp = 15.19

Last wRp: 15.27 15.20 15.19 15.19

Maximum change/s.u. : -0.0179 for asym3

* R-factors overview *

Cycle	Rp	wRp	cRp	cwRp	npnts	nppwd	np	npnts/np	damp	gof	av	ch/su	max	ch/su
0	9.85	15.27	23.67	28.95	3621	27	28	129.321	1.0000	0.31	0.4847	6.0298	asym3	
1	9.77	15.20	23.46	28.81	3621	27	28	129.321	1.0000	0.31	0.0777	0.4036	asym1	
2	9.77	15.19	23.45	28.80	3621	27	28	129.321	1.0000	0.31	0.0329	0.0586	bckg3	
3	9.77	15.19	23.46	28.81	3621	27	28	129.321	1.0000	0.31	0.0127	-0.0179	asym3	
4	9.77	15.19	23.46	28.81	3621	27	28	129.321						

Refinement program

structure : LCF3

	a	b	c	alpha	beta	gamma	Volume	Density
0	5.377953	5.399564*	13.14173	90.00000	90.00000	90.00000	381.6175	1.753774 0.46
1	5.377960	5.399682	13.14189*	90.00000	90.00000	90.00000	381.6310	1.753712 -0.14
2	5.377937	5.399689	13.14181*	90.00000	90.00000	90.00000	381.6277	1.753727 -0.05
3	5.377935	5.399693	13.14179*	90.00000	90.00000	90.00000	381.6269	1.753731 -0.01
4	5.377933	5.399694	13.14178	90.00000	90.00000	90.00000	381.6266	1.753732
su	0.000241	0.000258	0.00057	0.00000	0.00000	0.00000	0.0351	0.000161

Refinement program

structure : LCN0

Centrosymmetric space group: Fmmm Number : 69

Last screen information window:

 Profile R factors :[3621/30+1], Damping factor: 1.0000

GOF = 0.15 Rp = 5.56 Rwp = 7.41

Last wRp : 7.44 7.41 7.41 7.41 7.41 7.41 7.41 7.41

Maximum change/s.u. : 0.0434 for LY

 * R-factors overview *

Cycle	Rp	wRp	cRp	cwRp	npnts	nppwd	np	npnts/np	damp	gof	av ch/su	max ch/su
3	5.56	7.41	12.59	13.35	3621	30	31	116.806	1.0000	0.15	0.0419	-0.1148 asym3
4	5.56	7.41	12.59	13.35	3621	30	31	116.806	1.0000	0.15	0.0309	0.0866 LY
5	5.56	7.41	12.59	13.35	3621	30	31	116.806	1.0000	0.15	0.0246	0.0656 LY
6	5.56	7.41	12.59	13.34	3621	30	31	116.806	1.0000	0.15	0.0193	0.0521 LY
7	5.56	7.41	12.58	13.34	3621	30	31	116.806	1.0000	0.15	0.0185	0.0434 LY
8	5.56	7.41	12.58	13.34	3621	30	31	116.806				

=====

Refinement program

structure : LCN0

	a	b	c	alpha	beta	gamma	Volume	Density
3	5.351757	5.397970	13.14011*	90.00000	90.00000	90.00000	379.5999	1.773199 -0.11
4	5.351748	5.397958	13.14008*	90.00000	90.00000	90.00000	379.5973	1.773211 -0.06
5	5.351743	5.397952	13.14006*	90.00000	90.00000	90.00000	379.5960	1.773217 -0.06
6	5.351738	5.397947	13.14004*	90.00000	90.00000	90.00000	379.5948	1.773222 -0.04
7	5.351735*	5.397943	13.14003	90.00000	90.00000	90.00000	379.5939	1.773227 -0.03
8	5.351731	5.397939	13.14002	90.00000	90.00000	90.00000	379.5931	1.773231
su	0.000124	0.000127	0.00032	0.00000	0.00000	0.00000	0.0223	0.000104

Refinement program

structure : LCN01

Centrosymmetric space group: Fmmm Number : 69

Last screen information window:

Profile R factors :[3621/30+1], Damping factor: 1.0000

GOF = 0.16 Rp = 5.95 Rwp = 8.04

Last wRp: 8.04 8.03 8.04 8.03 8.04 8.03 8.04 8.03

Maximum change/s.u. : 1.2414 for GU

* R-factors overview *

Cycle	Rp	wRp	cRp	cwRp	npnts	nppwd	np	npnts/np	damp	gof	av ch/su	max ch/su
5	5.94	8.03	12.41	13.57	3621	30	31	116.806	1.0000	0.16	0.1791	1.2387 GU
6	5.95	8.04	12.42	13.58	3621	30	31	116.806	1.0000	0.16	0.2188	-1.5819 GU
7	5.94	8.03	12.41	13.57	3621	30	31	116.806	1.0000	0.16	0.1800	1.2412 GU
8	5.95	8.04	12.42	13.58	3621	30	31	116.806	1.0000	0.16	0.2193	-1.5835 GU
9	5.94	8.03	12.41	13.57	3621	30	31	116.806	1.0000	0.16	0.1811	1.2414 GU
10	5.95	8.04	12.42	13.58	3621	30	31	116.806				

Refinement program

structure : LCN01

	a	b	c	alpha	beta	gamma	Volume	Density	
5	5.368198	5.401285	13.09910*	90.00000	90.00000	90.00000	379.8106	1.770092	0.19
6	5.368206	5.401288	13.09916*	90.00000	90.00000	90.00000	379.8132	1.770080	-0.19
7	5.368198	5.401284	13.09910*	90.00000	90.00000	90.00000	379.8105	1.770092	0.19
8	5.368206	5.401287	13.09916*	90.00000	90.00000	90.00000	379.8132	1.770080	-0.19
9	5.368198	5.401284	13.09910*	90.00000	90.00000	90.00000	379.8104	1.770093	0.19
10	5.368206	5.401288	13.09916	90.00000	90.00000	90.00000	379.8133	1.770080	
su	0.000139	0.000141	0.00035	0.00000	0.00000	0.00000	0.0262	0.000122	

Refinement program

structure : LCN02

Centrosymmetric space group: Fmmm Number : 69

Last screen information window:

 Profile R factors : [3621/30+1], Damping factor: 1.0000

GOF = 0.21 Rp = 7.19 Rwp = 9.74

Last wRp: 9.74 9.80 9.74 9.80 9.74 9.80 9.74 9.80

Maximum change/s.u. : -3.5582 for GU

 * R-factors overview *

Cycle	Rp	wRp	cRpc	wRp	npnts	nppwd	np	npnts/np	damp	gof	av ch/su	max ch/su
5	7.23	9.80	13.61	15.28	3621	30	31	116.806	1.0000	0.21	0.7639	-3.3007 GU
6	7.19	9.74	13.53	15.19	3621	30	31	116.806	1.0000	0.21	0.8339	3.7538 GU
7	7.25	9.80	13.63	15.27	3621	30	31	116.806	1.0000	0.21	0.8158	-3.5675 GU
8	7.19	9.74	13.53	15.19	3621	30	31	116.806	1.0000	0.21	0.8165	4.1374 GU
9	7.24	9.80	13.62	15.28	3621	30	31	116.806	1.0000	0.21	0.7772	-3.5582 GU
10	7.19	9.74	13.53	15.19	3621	30	31	116.806				

=====

Refinement program

structure : LCN02

	a	b	c	alpha	beta	gamma	Volume	Density
5	5.376881	5.398182*	13.04478	90.00000	90.00000	90.00000	378.6297	1.773483 0.79
6	5.376954*	5.398273	13.04492	90.00000	90.00000	90.00000	378.6452	1.773411 -0.78
7	5.376871	5.398183*	13.04476	90.00000	90.00000	90.00000	378.6284	1.773489 0.67
8	5.376939	5.398261*	13.04490	90.00000	90.00000	90.00000	378.6430	1.773421 -0.70
9	5.376875	5.398180*	13.04480	90.00000	90.00000	90.00000	378.6296	1.773484 0.74
10	5.376942	5.398266	13.04489	90.00000	90.00000	90.00000	378.6431	1.773420
su	0.000106	0.000116	0.00025	0.00000	0.00000	0.00000	0.0148	0.000069

Refinement program

structure : LCN03

Centrosymmetric space group: Fmmm Number : 69

Last screen information window:

 Profile R factors :[3621/29+1], Damping factor: 1.0000

GOF = 0.23 Rp = 7.83 Rwp = 11.51

Last wRp: 11.50 11.51 11.51 11.51

Maximum change/s.u. : -0.0486 for a

 * R-factors overview *

Cycle	Rp	wRp	cRp	cwRp	npnts	nppwd	np	npnts/np	damp	gof	av ch/s	max ch/su
0	7.85	11.50	17.14	19.81	3621	29	30	120.700	1.0000	0.23	0.1493	0.5969 LX
1	7.84	11.51	17.11	19.81	3621	29	30	120.700	1.0000	0.23	0.0583	-0.2091 LX
2	7.84	11.51	17.10	19.81	3621	29	30	120.700	1.0000	0.23	0.0244	-0.0706 bckg2
3	7.84	11.51	17.10	19.81	3621	29	30	120.700	1.0000	0.23	0.0133	-0.0486 a
4	7.83	11.51	17.09	19.81	3621	29	30	120.700				

=====

Refinement program

structure : LCN03

=====

	a	b	c	alpha	beta	gamma	Volume	Density	
0	5.396508*	5.402019	13.02005	90.00000	90.00000	90.00000	379.5610	1.767007	-0.37
1	5.396441	5.401987	13.01994	90.00000	90.00000	90.00000	379.5510	1.767054*	0.03
2	5.396447	5.401983*	13.01994	90.00000	90.00000	90.00000	379.5510	1.767054	-0.06
3	5.396441*	5.401971	13.01992	90.00000	90.00000	90.00000	379.5491	1.767063	-0.05
4	5.396432	5.401966	13.01991	90.00000	90.00000	90.00000	379.5477	1.767069	
su	0.000177	0.000183		0.00037	0.00000	0.00000	0.00000	0.0285	0.000133

Thesis title: *Synthesis by sol-gel method of a solid electrode of Ruddlesden-Popper structure for a fuel cell*

Name: *Benchabane and Kemouche* **First name:** *Ahlem and Nour el Houda* **Directed by:** *Abdelmalek SAOUDEL*

Abstract

In this work, we have reviewed the different stages of sol-gel synthesis of electrode compounds for Ruddlesden-Popper structure fuel cells. Two series of oxides $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{4+\delta}$ (LCF) and $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$ (LCN) doped with different levels of Fe_2O_3 and NiO ($x = 0, 0.1, 0.2$ and 0.3) are elaborated. The effect of substitution by Fe^{3+} and Ni^{2+} in the Cu^{2+} site on the properties of these cathode materials was studied. XRD results showed the presence of some secondary phases as CuO and Fe_2O_3 with minority proportions in the $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{4+\delta}$ compound. The highest volume fraction of the LCF phase, among the doped samples, is reached a value of 97.87% for $x = 0.1$ sample. However, no secondary phase was detected in $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$ compound hence the volume fraction of the main phase LCN is estimated to be around 100% in all samples. Counter to nickel doping, iron doping decreased the volume fraction of the main phase. The refinement of cell parameters in the orthorhombic system of space group *Fmmm* by the use of the Jana 2006 software attested on the increase of the cell parameters a , b and V . This behavior may be due to the size effect between the element of Cu^{2+} (0.73 \AA) substituted by Fe^{2+} (0.78 \AA). This latter is the direct result of a change in the valence of the doping element Fe_2O_3 , from Fe^{3+} (0.64 \AA) to Fe^{2+} . However, nickel doping at the copper site, in the $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$ series, decreased the c parameter. This considerable decrease may be due to the difference between the ionic radius of Ni^{2+} (0.69 \AA) and that of Cu^{2+} (0.73 \AA). The infrared spectra of $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{4+\delta}$ and $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.3$) compounds are attested to the presence of La-O, Cu-O, Fe-O and Ni-O bonds which confirms the formation of the Ruddlesden-Popper structure.

Keywords: Sol-gel, Fuel cell SOFC, Doping, X-ray diffraction, Infrared.

Titre du mémoire: Synthèse par méthode sol-gel d'une électrode solide de structure Ruddlesden-popper pour pile à combustible

Nom: Benchabane Et Kemouche **Prénom:** Ahlem Et Nour el Houda **Encadreur:** Abdelmalek.SAOUDEL

Résumé

Dans ce travail de mémoire, nous avons mis le point sur les différentes étapes de synthèse par voie sol-gel des composés d'électrode pour pile à combustible de structure Ruddlesden-Popper. Deux séries d'oxydes $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{4+\delta}$ (LCF) et $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$ (LCN) dopés par différentes teneurs de Fe_2O_3 et NiO ($x = 0, 0,1, 0,2$ et $0,3$) sont élaborées. L'effet de la substitution par Fe^{3+} et Ni^{2+} dans le site Cu^{2+} sur les propriétés de ces matériaux de cathode a été étudié. Les résultats de DRX ont montré la présence de quelques phases secondaires CuO et Fe_2O_3 avec des proportions minoritaires dans le composé $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{4+\delta}$. La fraction volumique la plus élevée de la phase LCF, parmi les échantillons dopés, est atteinte une valeur de 97,87% pour $x = 0,1$. Cependant, aucune phase secondaire n'a été détectée dans le composé $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$, d'où la fraction volumique de la phase principale LCN est estimée au environ de 100% dans tous les échantillons. Contrairement au dopage par le nickel, le dopage par le fer a fait diminuer la fraction volumique de la phase principale. L'affinement des paramètres de maille dans le système orthorhombique de groupe d'espace $Fm\bar{m}m$ par l'utilisation du Logiciel Jana 2006 a attesté sur l'augmentation des paramètres de maille a , b et V . Ce comportement est peut être due à l'effet de taille entre l'élément Cu^{2+} ($0,73 \text{ \AA}$) substitué par Fe^{2+} ($0,78 \text{ \AA}$) qui est lui-même le résultat d'un changement dans la valence de l'élément dopant Fe_2O_3 , de Fe^{3+} ($0,64 \text{ \AA}$) au Fe^{2+} . Cependant, le dopage par le nickel au site du cuivre, dans la série $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$, a fait diminué le paramètre c . Cette diminution considérable est peut être due à la différence entre le rayon ionique de Ni^{2+} ($0,69 \text{ \AA}$) et celui de Cu^{2+} ($0,73 \text{ \AA}$). Les spectres infrarouges des deux composés d'oxydes $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{4+\delta}$ et $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,3$) ont attesté sur la présence des liaisons La-O, Cu-O, Fe-O et Ni-O ce qui confirme la formation de la structure Ruddlesden-popper.

Mots clés: Sol-gel, Pile à combustible (SOFC), Dopage, Diffraction RX, Infrarouge.

عنوان المذكرة: تحضير الكتروليت صلب لخلاية الوقود ذو بنية Ruddelsden-Popper بطريقة sol-gel.

المؤطر: سعود عبد المالك

الإسم: أحلام و نور الهدى

اللقب: بن شعبان و كموش

ملخص:

في هذه الأطروحة ، ركزنا على تتبع المراحل المختلفة لتحضير مركبات الإلكتروليت الخاصة بخلايا الوقود بطريقة sol-gel ذات البنية Ruddelsden-Popper. لقد تمت دراسة تأثير استبدال Cu^{2+} ب Fe^{3+} و Ni^{2+} على خصائص مواد الإلكتروليت. النتائج المتحصل عليها بواسطة تقنية الأشعة السينية DRX أكدت وجود المركبات الثانوية CuO و Fe_2O_3 بنسب حجمية قليلة في المركب العام

$\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{4+\delta}$. أعلى نسبة مئوية للمركب الأساسي LCF تم تسجيلها من طرف العينة المطعمة $x=0.1$ بنسبة 97.87% من بين العينات الأخرى المطعمة. كما انه لم يتشكل أي مركب ثانوي في المركب الرئيسي

$\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$ وهذا ما أدى إلى تسجيل نسبة مئوية في المركب LCN تقارب 100% في كل العينات المطعمة. على النقيض من ذلك ، عملية التطعيم بالحديد Fe أدت إلى تناقص النسبة المئوية الحجمية للمركب الرئيسي. صقل أبعاد الخلية في نظام orthorhombique للمجموعة الفضائية Fmmm من خلال استعمال برنامج Jana 2006 والتي شهدت على تغيير في أبعاد الخلية a, b و V . قد يكون هذا السلوك راجع لتأثير الاختلاف الموجود بين حجم العنصر Cu^{2+} (0.73 \AA) المستبدل ب Fe^{2+} (0.78 \AA) والذي هو في حد ذاته نتيجة لتغير في تكافؤ عنصر التطعيم Fe_2O_3 من Fe^{3+} (0.64 \AA) إلى Fe^{2+} . ومع ذلك، فإن التطعيم بالنيكل في موقع النحاس في السلسلة $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$ خفض بعد الخلية c. لقد تمت عملية التأكيد بأطياف تحت الحمراء للمركبين $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{4+\delta}$ و $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.3$) على وجود روابط

La-O ، Cu-O ، Fe-O و Ni-O التي تؤكد تشكيل البنية Ruddlesden-popper.

الكلمات المفتاحية: طريقة الهلام ، بطارية SOFC ، التطعيم ، الأشعة السينية ، الأشعة تحت الحمراء.