

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° :/2023

MEMOIRE DE MASTER

DOMAINE: Sciences et Technologie

FILIERE: Génie des Procédés

SPECIALITE: Génie des Procédés des Matériaux

Thème

Synthèse et caractérisation d'un oxyde mixte pour une cathode de SOFC

Présenté Par : BENCHIKH Rania

Encadré Par : Dr. BOUDJADJA Yazid

ZERIMECHE Maissa

Date de soutenance : 18/06/2023

Jury de Soutenance

Présidente : Dr. SFERDJELLA Sabrina

M.C.B, Univ MSB Jijel

Encadrant : Dr. BOUDJADJA Yazid

M.C.A, Univ MSB Jijel

Examineur : Dr. SAOUDEL Abdelmalek

M.C.A, Univ MSB Jijel

Promotion : 2022 / 2023

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Remerciements

Avant tout, nous remercions ALLAH le tout puissant de nous avoir donné la force, la volonté, le courage et la patience pour achever ce travail.

Nous remercions également nos familles pour les sacrifices qu'elles ont faits pour que nous terminions nos études.

Nous tenons notamment à exprimer notre profonde gratitude à notre encadreur Dr « **BOUDJADJA Yazid** » pour nous avoir proposé cet intéressant thème, orienté, conseillé et les efforts qu'il a déployé pour l'élaboration de ce travail.

Aussi nous remercions les membres du jury : **Dr. SFERDJELLA Sabrina** et **Dr. SAOUDEL Abdelmalek** qui ont consacré leurs temps pour examiner et de juger notre travail.

Nous exprimons nos plus vifs remerciements particulièrement à la doctorante « **M^{elle} BOUFENCHOUCHE Ranya** » pour l'aide précieuse qu'elle nous a apporté au sein du laboratoire, pour son soutien et pour le temps qu'elle a pu consacrer pour nous aider, merci énormément.

Et en fin, nous remercions tous ceux qui ont contribué de loin ou de près à la réalisation de ce projet de fin d'études.



Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

Qui ont fait de moi ce que je suis aujourd'hui

Ma très chère maman « **HABIBA** »

Mon très cher père « **KAMEL** »

Qu'ils trouvent en moi la source de leur fierté

A qui je dois tout

« Que dieu les protège »

Mon cher frère « **Amine** »

Ma chère sœur « **Oumaima** »

Mes adorables jumeaux « **Alaa** » et « **Douaa** »

« A qui je souhaite un avenir radieux plein de réussite »

Toute ma famille

Ma partenaire de travail « **Maissa** »

Tous mes collègues et amis et tous qui m'ont un jour enseigné
une lettre ou un mot ...



Rania

Dédicace

Je dédie ce mémoire

*A mes chers parents ma mère « **Messoudane Nacira** »
Et mon père « **Djamal** » *Pour leurs patiences, leurs amours,
leurs Soutiens et leurs encouragements.**

*A mon cher frère « **Sid Ali** »*

*A ma chère sœur « **Hassiba** »*

A ma grande famille.

*A ma partenaire de travail « **Rania** »*

*A mes amies. Ainsi que tous les collègues de ma promotion de
génie des matériaux*

*Sans oublier tous les professeurs que ce soit du primaire, du
moyen, du secondaire ou de L'enseignement supérieur.*

Je dédie ce travail à tous ceux qui ont participés à ma réussite.



Maïssa

SOMMAIRE

Liste des tableaux

Liste des figures

Abréviations et symboles

I. INTRODUCTION GENERALE 1

<i>Chapitre I : Etude Bibliographique</i>
--

I. 1. Introduction	4
I. 2. Etat De L'art Sur Les PAC.....	4
I. 2. 1. Bref historique.....	4
I. 2. 2. Principe de fonctionnement d'une pile à combustible	4
I. 2. 3. Différents types des PAC	5
I. 2. 4. Domaines d'applications des piles à combustible.....	7
I. 2. 4. 1. Le transport	7
I. 2. 4. 2. Les appareils portables	7
I. 2. 4. 3. Les appareils stationnaires	8
I. 2. 5. Avantages et inconvénients des piles à combustible.....	8
I. 2. 5. 1. Les avantages	8
I. 2. 5. 2. Les Inconvénients.....	8
I. 3. Piles à combustible à oxyde solide (SOFC	9
I. 3. 1. Eléments d'une cellule SOFC	10
I. 3. 1. 1. Anode	10
I. 3. 1. 2. Cathode.....	10
I. 3. 1. 3. Electrolyte	11

I. 3. 1. 4. Interconnexion.....	12
I. 3. 2. Structure de cellule élémentaire des SOFCs	12
I. 3. 2. 1. Technologie tubulaire.....	12
I. 3. 2. 2. Configuration planaire.....	13
I. 3. 2. 3. Technologie monolithique.....	14
I. 4. Généralités sur les oxydes mixtes	14
I. 4. 1. Structures pérovskite	15
I. 4. 1. 1. Structures de pérovskite déformée	16
I. 4. 1. 1. 1. Structure orthorhombique	17
I. 4. 1. 1. 2. Structure rhomboédrique.....	17
I. 4. 2. Stabilité d'une structure pérovskite.....	18

<i>Chapitre II : Protocole d'élaboration et de caractérisation</i>

II. 1. Introduction.....	20
II. 2. Méthodes de synthèse.....	20
II. 2. 1. Synthèse par voie humide.....	20
II. 2. 1. 1. Méthode sol-gel.....	21
II. 2. 1. 1. 1. Les avantages	22
II. 2. 1. 1. 2. Les inconvénients.....	22
II. 2. 2. Synthèse par voie sèche.....	22
II. 3. Méthodologie d'élaboration	23
II. 3. 1. Préparation des échantillons.....	23
II. 3. 2. Produits de départ.....	23
II. 3. 3. Calcul théorique des masses initiales	23
II. 3. 4. Calcul de la masse d'acide citrique à peser	23
II. 4. Procédure expérimentale	23

II. 4. 1. Mélange et broyage	25
II. 4. 2. Calcination	26
II. 4. 3. Rebroyage	27
II. 4. 4. Mise en forme (Pastillage)	27
II. 4. 5. Frittage	27
II. 5. Techniques de caractérisation	30
II. 5. 1. Diffraction des rayons x (DRX).....	30
II. 5. 1. 1. Principe	30
II. 5. 2. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	32
II. 5. 3. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (FTIR-ATR)	32

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

III. 1. Introduction	34
III. 2. Caractérisation par diffraction des rayons x (DRX)	34
III. 2. 1. Identification de phases	36
III. 2. 2. Variation des paramètres de maille	43
III. 3. Variation de la densité	45
III. 4. Fractions volumiques des phases	46
III. 5. Taille moyenne des cristallites	47
III. 6. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (FTIR-ATR).....	48
III. 7. Microscopie électronique à Balayage (MEB)	49
Conclusion générale	52
Références	54

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I. 1 : Caractéristiques des différents types de pile à combustible	6
Tableau III. 1: Paramètres de maille, densité théorique et facteurs de tolérance des composés LSM0, LSM0.1, LSM0.2 et LSM0.3	43
Tableau III. 2: Pourcentages volumiques des phases LSM0, Ag et La ₂ O ₃	47
Tableau III. 3 : Valeurs obtenus de 2(θ), θ (radians), β (radians), βcos θ, λ, D (nm) basé sur les diffractogrammes des composés LSM0, LSM0.1, LSM0.2 et LSM0.3	48

LISTE DES FIGURES

Chapitre I :

Figure I. 1 : Les applications du transport.....	7
Figure 1. 2 : un portable chargé par une PAC model POWERTREEK (MyFc).....	7
Figure I. 3 : Unité de pile combustible.....	8
Figure I. 4 : Schéma de Principe d'une cellule élémentaire SOFC.....	9.
Figure I. 5 : Cellule tubulaire SOFC développée par Siemens-Westinghouse	13
Figure I. 6 : Schéma d'une SOFC en configuration planaire (cas d'un écoulement « croisé » des gaz combustibles et comburant).....	13
Figure I. 7 : Assemblage de cellules dans la configuration monolithique	14
Figure I. 8 : Représentation de la maille élémentaire d'une pérovskite idéale ABO ₃	16
Figure I. 9 : Structure orthorhombique d'une pérovskite GdFeO ₃	17
Figure I. 10 : Structure rhomboédrique d'une pérovskite	18

Chapitre II :

Figure II. 1 : Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol-gel.....	22
Figure II. 2 : Les différentes étapes de préparation de nos échantillons élaborés	25
Figure II. 3 : Opération du broyage dans un mortier en agate	26
Figure II. 4 : Opération de calcination dans un four de traitement thermique.....	27
Figure II. 5 : Opération de mise en forme des pastilles	28
Figure II. 6 : Opération de frittage des échantillons sous forme de pastilles.....	28
Figure II. 7 : Protocole de synthèse des échantillons $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ag}_x\text{O}_3$	29
Figure II. 8 : Diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires (<i>hkl</i>)	30
Figure II. 9 : Diffractomètre à haute résolution Bruker D8 Advance	31
Figure II. 10 : Vue générale d'un MEB-FEG Quattro S.....	32
Figure II. 11 : Spectromètre FTIR-ATR (Marque BRUKER, ENP de Constantine)	33

Chapitre III :

Figure III. 1 : Méthodologie pour le traitement des diagrammes de DRX enregistrés.....	36
Figure III. 2 : Diffractogramme de DRX du composé $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ag}_x\text{O}$ ($x=0$).....	37
Figure III. 3 : Diagrammes de DRX des composés LSM0.1, LSM0.2 et LSM0.3	39
Figure III. 4 : Superposition de diagramme de DRX calculé et observé du composé LSM0 ..	40
Figure III. 5 : Superposition de diagramme de DRX calculé et observé du composé LSMA0.1.....	41
Figure III. 6 : Superposition de diagramme de DRX calculé et observé du composé LSMA0.2.....	41

Figure III. 7 : Superposition de diagramme de DRX calculé et observé du composé LSMA0.3.....	42
Figure III. 8 : Variation des paramètres de maille a et b des composés LSM0, LSMA0.1, LSMA0.2 et LSMA0.3.....	44
Figure III. 9 : Variation de paramètre de maille c des composés LSM0, LSMA0.1, LSMA0.2 et LSMA0.3.....	44
Figure III. 10 : Variation de volume de maille V des composés LSM0, LSMA0.1, LSMA0.2 et LSMA0.3.....	45
Figure III. 11 : Variation de la densité d des composés LSM0, LSMA0.1, LSMA0.2, LSMA0.3.....	46
Figure III. 12 : Spectre infrarouge obtenu pour le composé $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	49
Figure III. 13 : Micrographie au MEB de l'échantillon LSM0.....	50
Figure III. 14 : Distribution des particules estimée par le logiciel Image-J	51

ABREVIATIONS ET SYMBOLES

LSM0 : $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$,

LSMA0.1 : $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{O}_3$

LSMA0.2 : $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{O}_3$

LSMA0.3 : $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{O}_3$

PAC: les piles à combustibles

SOFC: Solid Oxide Fuel Cells (Pile à combustible à oxyde solide)

ABO₃ : Oxyde de type pérovskites,

PEMFC : Proton Exchange Membrane Fuel Cell (Pile à combustible à membrane d'échange de protons)

PAFC : Phosphoric Acid Fuel Cell (Pile à combustible à acide phosphorique)

AFC : Alkaline Fuel Cell (Pile à combustible alcaline)

MCFC : Molten Carbonate Fuel Cell (Pile à combustible à carbonate fondu)

DMFC : Direct Methanol Fuel Cell (Pile à combustible à méthanol direct)

DRX: Diffraction des rayons X

FTIR-ATR: Fourier transform infrared spectroscopy-Attenuated Total Reflectance

MEB: Microscopie électronique à balayage

λ : longueur d'onde (nm)

D_{moy} (nm): la taille moyenne des cristallites

d (hkl): Distance entre les plans réticulaires

a, b, c (Å) : Paramètres de maille

α, β, γ : Paramètre angulaire

hkl (Å) : Les indices de Miller

GOf : Goodness of fit

Rp: Facteur de fiabilité

R_{wp} : Facteur de fiabilité pondéré

θ : la position du pic

β : la largeur à mi-hauteur du pic en radian

nm: Nanomètre

INTRODUCTION GENERALE

La problématique de la production et du stockage d'énergie est un des enjeux majeurs de l'humanité. La demande en énergie ne cesse de s'accroître alors que les principales sources d'énergie non renouvelables (le pétrole, le charbon, le gaz naturel...etc.) sont en quantité limitée.

Les piles à combustible (PAC) sont des systèmes de génération électrique qui convertissent directement l'énergie chimique en énergie électrique. Les PAC font l'objet d'un regain d'intérêt dû à la forte croissance de la demande mondiale en énergie, dans un contexte de réchauffement climatique de la planète. Cependant, l'application pratique des piles à combustible est encore limitée pour des raisons économiques, en particulier à cause des coûts élevés des différents matériaux constitutifs [1]. Il existe plusieurs types de piles à combustible, qui se différencient notamment par le type d'électrolyte. Les plus prometteuses semblent être les piles à combustible à oxyde solide (SOFC).

La recherche de nouveaux matériaux, susceptibles de développer des propriétés physico-chimiques intéressantes et utiles dans différents domaines, a toujours occupé une place de choix parmi les préoccupations des chimistes du solide. Parmi ces matériaux recherchés, nous retrouvons les oxydes mixtes qui suscitent depuis longtemps un grand intérêt technologique et industriel [2, 3].

Les oxydes mixtes à structure pérovskite de formule générique ABO_3 ; ou (A est habituellement une terre rare et B, un métal de transition) peuvent être de bons conducteurs mixtes (conduction électronique et ioniques par ions oxydes O^{2-}). Ils sont utilisés comme cathode de pile SOFC à hautes températures dus à leur stabilité thermique et chimique élevée en atmosphère réductrice [4, 5].

Au cours des dernières années, le manganite de lanthane dopé au strontium de formule générale $(La, Sr) MnO_3$ (LSM ou LSMO) a été largement étudié [6], en particulier leur

utilisation en tant que cathode de pile à combustible à oxyde solide [7, 8]. De nombreux travaux ont montré que la taille, la morphologie, et la texture des poudres jouent un rôle significatif sur les propriétés intrinsèques de ces matériaux [9, 10].

Dans ce contexte, nous sommes intéressés à la synthèse et la caractérisation des oxydes mixtes de type pérovskite de stœchiométrie théorique $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. Ce travail est consacré à l'étude de l'effet du dopage par l'élément de l'argent (Ag^+) sur la formation et les propriétés microstructurales de la phase $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ag}_x\text{O}_3$ ($x = 0 ; 0,1 ; 0,2$ et $0,3$). La méthode de préparation des oxydes mixtes est un paramètre clef pour la structure finale de ces matériaux. La méthode d'élaboration utilisée est celle de la réaction à l'état humide (méthode citrate).

Notre présent travail est subdivisé en trois chapitres :

Le premier chapitre présente des généralités sur les piles à combustibles, les différents types, leurs applications dans différents domaines et une description de leurs structures cristallines.

Le second chapitre est consacré à la présentation du protocole expérimental de synthèse de nos échantillons ainsi que les techniques de caractérisation utilisées dans le cadre de cette étude.

Le dernier chapitre donnera une discussion et interprétation des différents résultats obtenus.

Enfin, une conclusion générale résume les plus importants résultats de ce travail.

Références :

- [1] Elisa Lay, Thèse de doctorat, Nouveaux matériaux d'électrode SOFC. Université de Grenoble, (2009).
- [2] M-F.M. Zwinkels et al., Catal. Today 47 (1999) 73.
- [3] K. Huang et al. J. Mater. Sci. 36 (2001) 1093.
- [4] F-C. Buciuman et al., Appl. Catal. B 35 (2002) 175.
- [5] M. Alifanti, J. Kirchnerova, B. Delmon, Appl. Catal. A 245 (2003) 231.
- [6] F. BOUREMMAD, Thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine, 2010.
- [7] R. Hildrum, S. Aasland and O. Johannesen, Solid-State Ionics 66 (1993) 207.
- [8] A.M. Duprat, P. et al., J. Mater. Chem. Phys. 37 (1994) 76.
- [9] L.E. Huesco et al., J. Magn. Magn. Mater. 189 (1998) 321.
- [10] J.H. Kuo, H.U. Anderson and D.M. Sparlin, J. Solid-State Chem. 87 (1990) 55.

CHAPITRE I :

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. 1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous présentons un état de l'art sur les piles à combustible (PAC). Tout d'abord, des généralités sur les piles à combustible sont présentées. Ensuite, une brève vue d'ensemble sur les aspects de base de cristallographie de ce type de matériaux sera donnée, notamment celles relatives à oxyde solide (ou SOFC selon l'acronyme anglais de Solid Oxide Fuel Cells). Plus précisément, nous intéresserons au matériau de cathode de manganite de lanthane dopé au strontium (La, Sr) MnO_3 à structure pérovskite de formule générale ABO_3 .

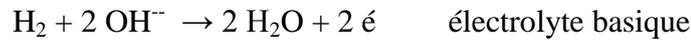
I. 2. ETAT DE L'ART SUR LES PAC**I. 2. 1. Bref historique**

L'effet pile à combustible est découvert par l'Allemand Christian Schönbein en 1839. Le premier modèle de laboratoire de pile à combustible est réalisé par William R. Grove sur les trois années suivantes. En 1889, Ludwig Mond et Carl Langer donnent à la pile à combustible son nom et sa forme actuelle. Francis T. Bacon reprend les études de la pile à combustible en 1932 et réalise un premier prototype de 1 kW en 1953, puis de 5 kW en 1959. Ce prototype servira de modèle pour les futures piles à combustible utilisées lors des missions spatiales Apollo. La longue période (plus d'un siècle) qui s'est écoulée entre la réalisation du premier modèle de pile à combustible et les premières utilisations s'explique par le très fort développement qu'ont connu les autres types de générateurs d'énergie électrique et par le fait que le coût des matériaux utilisés dans la pile à combustible reste encore actuellement élevé [1].

I. 2. 2. Principe de fonctionnement d'une pile à combustible

Une pile à combustible est un convertisseur électrochimique qui transforme directement l'énergie chimique de la réaction entre un combustible (généralement l'hydrogène) et un comburant (généralement l'oxygène de l'air) en énergie électrique [2, 3]. Elle est constituée

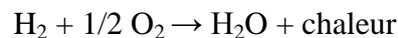
de deux électrodes séparées par un électrolyte formant un empilement. Dans le cas d'une pile "hydrogène/oxygène", on a oxydation de l'hydrogène à l'anode selon [4] :



L'atome d'hydrogène réagit en libérant deux électrons, qui circulent dans le circuit électrique qui relie l'anode à la cathode. A la cathode, on assiste à la réduction cathodique de l'oxygène selon :



Donc, la réaction globale associée à la production d'électricité est :



I. 2. 3. Différents types des PAC:

Il existe plusieurs types de piles à combustible et elles sont classées selon l'application, la puissance, le type du comburant, le type de charge transféré par l'électrolyte, la température de fonctionnement et l'électrolyte utilisé. Les plus étudiées sont [5] :

- **La SOFC** : Solid Oxide Fuel Cell ; Pile à combustible à oxyde solide,
- **La PEMFC** : Proton Exchange Membrane Fuel Cell ; Pile à combustible à membrane d'échange de protons,
- **La PAFC** : Phosphoric Acid Fuel Cell ; Pile à combustible à acide phosphorique,
- **La AFC** : Alkaline Fuel Cell ; Pile à combustible alcaline,
- **La MCFC** : Molten Carbonate Fuel Cell ; Pile à combustible à carbonate fondu,
- **La DMFC** : Direct Methanol Fuel Cell ; Pile à combustible à méthanol direct.

Tableau 1. 1: Caractéristiques des différents types de pile à combustible [4]

	AFC	PAFC	PEMFC	MCFC	SOFC
Température (C°)	Basse température			Haute température	
	80 à 250	150 à 220	70 à 100	600 à 800	600 à 1100
Electrolyte	Potasse (<i>KOH</i>) liquide	Acide phosphorique (PO_4H_3) liquide	Membrane en polymère solide	Mélange de Li_3CO_3 et k_2CO_3 liquide	Céramique Solide ($ZrO_2-Y_2O_3$)
Combustible possible	H_2	H_2 (pur ou reformé)	H_2	Hydrogène, gaz naturel, méthanol...	Hydrogène, gaz naturel, méthanol...
Catalyseur	Platine	Platine	Platine	Nickel et l'oxyde de nickel	Nickel-zircone (Cermet)
Oxydant	O_2 (pur)	Air/ O_2	Air/ O_2	Air/ O_2	Air/ O_2
Ion mobile	OH^-	H^+	H^+	CO_3^{-2}	O^{-2}
Rendement	55-60%	35-50% +75% avec cogénération	35-45%	50-60%	50-55% +70% en cogénération
Gamme de Puissance (KW)	1-100	50-1000	10^{-3} -1000	100- 10^5	$5-10^5$
Applications	Spatial Militaire Equipement portable	Transport, Equipements portable	Cogénération, Téléphone portable, Sous-marin, Automobile, Spatiale	Cogénération, production centralisée d'électricité	Cogénération, production centralisée d'électricité, automobile, maritime

I. 2. 4. Domaines d'applications des piles à combustible

Les PAC peuvent être utilisées dans quasiment toutes les applications où de l'énergie électrique est demandée. Le problème de stockage du dihydrogène est également un vecteur important de recherches. La société McPhy propose de stocker le dihydrogène sous forme solide en plus de la réserve classique. Cela permet de réduire le volume occupé et de réduire le risque d'explosion. Nous distinguons principalement trois familles d'applications [7] :

I. 2. 4. 1. Le transport : dans lesquelles les piles sont utilisées pour l'entraînement ou la fourniture d'électricité pour les appareils de bord dans des systèmes mobiles embaqués (automobile, ferroviaire, aéronautique, spatiale, sous-marine),



Figure I. 1 : Les applications du transport [4].

I. 2. 4. 2. Les appareils portables : Les piles à combustibles sont aussi utilisées dans le domaine des téléphones mobiles, des ordinateurs portables ou encore des tablettes tactiles...etc.



Figure 1. 2 : un portable chargé par une PAC model POWERTREEK (MyFc) [8].

I. 2. 4. 3. Les appareils stationnaires : où les piles fournissent de l'énergie électrique et thermique dans des réseaux ou dans des installations décentralisées. Les petites unités sont utilisées pour le chauffage domestique. Elles fournissent également de l'eau chaude et de l'énergie électrique, c'est la cogénération (capacité de récupérer la chaleur en plus de l'électricité).



Figure I. 3 : Unité de pile combustible [4].

I. 2. 5. Avantages et inconvénients des piles à combustible

Les avantages et inconvénients des piles à combustible dépendent du type de pile considéré, mais aussi du mode d'application visé [9, 10].

I. 2. 5. 1. Les avantages :

- Rendement de la conversion énergétique important (jusqu'à 70%).
- Propre : Les piles à combustible rejettent moins de gaz nocifs (CO₂, NO_x).
- Pas de vibration (pas de pièces tournantes)
- Température de fonctionnement allant jusqu'à 1000 degrés Celsius
- Peu bruyante

I. 2. 5. 2. Les Inconvénients :

- les piles à combustible utilisent des catalyseurs chers.
- Durée de vie : elle n'est que de quelques milliers d'heures

- Disponibilité des combustibles de qualité adéquate : réseaux de distribution

I. 3. Piles à combustible à oxyde solide (SOFC)

Les SOFC sont considérées comme des dispositifs très prometteurs. Elles fonctionnent de façon propre et son avantage réside dans leur rendement à convertir l'énergie chimique en combustible pour produire de l'électricité. Une pile SOFC travaille à très haute température (entre 600 et 1000 °C) qui permet également une utilisation en cogénération (production d'électricité et de chaleur).). La gamme de puissance électrique des PAC-SOFC s'échelonne de quelques kW à plusieurs MW [11].

Le principe de fonctionnement d'une SOFC est illustré sur la Figure I. 4. La réduction électrochimique de l'oxygène à la cathode conduit à la formation d'ions oxyde qui diffusent à travers l'électrolyte conducteur ionique pour atteindre le matériau d'anode où se produit l'oxydation électrochimique du combustible avec production simultanée d'électricité, d'eau et de chaleur [12].

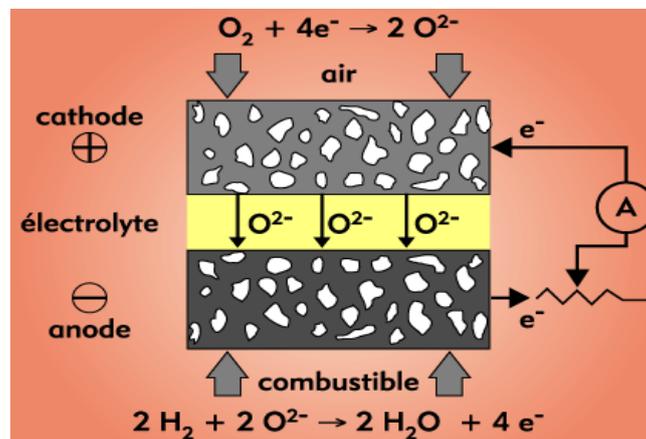


Figure I. 4 : Schéma de Principe d'une cellule élémentaire SOFC [13].

✚ Les réactions électrochimiques et la réaction globale sont [12] :



I. 3. 1. Eléments d'une cellule SOFC

Revenons sur les constituants principaux d'une cellule SOFC : anode, cathode et électrolyte, afin de préciser leurs caractéristiques spécifiques [14,15].

I. 3. 1. 1. Anode

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 avoir [16]:

- une meilleure porosité pour permettre d'acheminer le combustible et d'évacuer l'eau formée.
- un coefficient de dilatation compatible avec celui des autres composants de la pile
- une bonne activité électro-catalytique
- une mobilité des ions pour réaliser l'oxydation de l'hydrogène sur le catalyseur (Ni)
- une conduction électronique élevée à la température de fonctionnement de la pile.
- une surface élevée et une stabilité chimique dans un environnement réducteur

Le matériau d'anode le plus couramment utilisé est un cermet (Ni-YSZ) constitué de nickel mélangé avec le matériau céramique utilisé pour l'électrolyte [16, 17].

I. 3. 1. 2. Cathode

La cathode est simultanément un collecteur de charge et le siège de la réduction de l'oxygène qui diffuse ensuite à l'état d'ions O^{2-} à travers l'électrolyte. Cette double propriété (conducteur électrique et catalyseur de la réduction de l'oxygène) est assurée le plus

couramment par des oxydes de structure pérovskite [18]. La conductivité électrique provient de la valence mixte du manganèse Mn^{3+}/Mn^{4+} [19].

La cathode doit avoir une bonne stabilité chimique, morphologique et dimensionnelle dans l'environnement oxydant. Il doit avoir une activité électro-catalytique élevée pour réduire l'oxygène et une conductivité électrique élevée ($>100 \text{ S.cm}^{-1}$). Il faut également que la cathode possède une porosité suffisante pour permettre le transport de l'oxygène gazeux vers les sites réactifs. La cathode doit être chimiquement compatible avec les autres composants de la pile, les interactions chimiques ou les inter-diffusions élémentaires entre la cathode et les composants adjacents doivent être limités afin de minimiser l'apparition de phases secondaires non conductrices, des changements de coefficient de dilatation et l'introduction d'une conduction électronique dans l'électrolyte.

Le matériau le plus utilisé et étudié dans la littérature est le manganite de lanthane dopée au strontium $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (x est généralement compris entre 0,2 et 0,4) de structure pérovskite. Ce matériau possède une conductivité électronique et ionique élevées et présente une grande stabilité chimique en milieu oxydant [20]. L'inconvénient majeur de matériau LSM est leur importante réactivité chimique à haute température ($> 1200^\circ\text{C}$) avec l'électrolyte, entraînant la formation de phases secondaires isolantes [21]. Pour éviter cela, une couche de cériine gadolinée (CGO) est déposée à l'interface électrolyte – cathode, comme barrière de diffusion entre le lanthane et la zirconne.

1. 3. 1. 3. Électrolyte

L'électrolyte doit jouer le rôle d'un parfait isolant électronique au cœur de la pile et doit être à la fois un bon conducteur ionique par O^{2-} qui diffusent de la cathode vers l'anode [22]. Il doit être étanche, afin d'empêcher la communication entre les deux compartiments (cathode et l'anode) de la cellule et donc le mélange du combustible avec le comburant.

- Le coefficient de dilatation doit être compatible avec celui des électrodes, afin de minimiser les contraintes thermomécaniques aux interfaces.
- La conductivité ionique doit être de l'ordre de $10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ à la température de fonctionnement de la pile.
- Il doit avoir une bonne stabilité chimique en milieu oxydant et réducteur [23].

L'électrolyte le plus commun utilisé actuellement est la Zircone Stabilisée à l'Yttrium YSZ (Yttria Stabilised Zirconia) [24].

I. 3. 1. 4. Interconnexion

Les interconnexions dans la SOFC doivent jouer le rôle du collecteur de courant et aussi assurer l'étanchéité. En raison de la température élevée de fonctionnement, les interconnexions doivent avoir une bonne résistance en milieu oxydant et réducteur. On utilise en général un métal à base de chrome [25, 26].

I. 3. 2. Structure de cellule élémentaire des SOFC

I. 3. 2. 1. Technologie tubulaire

Depuis plus de 30 ans, Siemens-Westinghouse développe les SOFC de technologie tubulaire avec l'appui de l'US Department of Energy (DOE) [27]. Dans la technologie tubulaire (Figure I. 5), un cylindre en céramique poreuse (environ 50% de porosité) fermée à une extrémité, de diamètre de 15 à 20 mm et de longueur pouvant atteindre 1,5 m sert de support et est recouvert extérieurement de couches successives de cathode, d'électrolyte et d'anode et enfin, un dépôt (souvent obtenu par des techniques de dépôt en phase vapeur) servant d'inter connecteur. L'intérieur du tube support sert à la distribution d'air, tandis que le combustible est acheminé par l'extérieur. Un des avantages de la technologie cylindrique est de pouvoir mettre les joints d'étanchéité dans une zone à température plus basse, réduisant ainsi les conséquences de contraintes mécaniques issues des contraintes thermiques et

améliorant ainsi la fiabilité de ces systèmes. Les inconvénients majeurs de la technologie cylindrique sont la faible puissance électrique fournie et le coût élevé de fabrication [28].

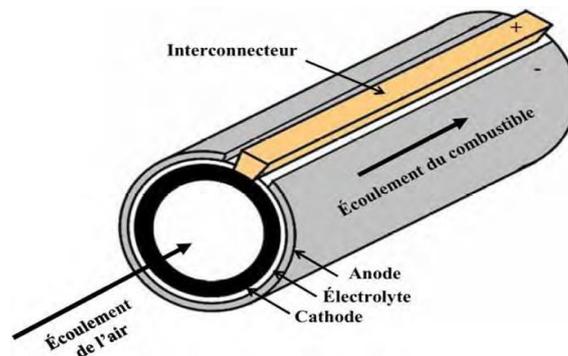


Figure I. 5 : Cellule tubulaire SOFC développée par Siemens-Westinghouse [29].

I. 3. 2. 2. Configuration planaire

La géométrie planaire (figure I. 6) 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 interconnecteurs sont généralement des plaques en acier inoxydable [6].

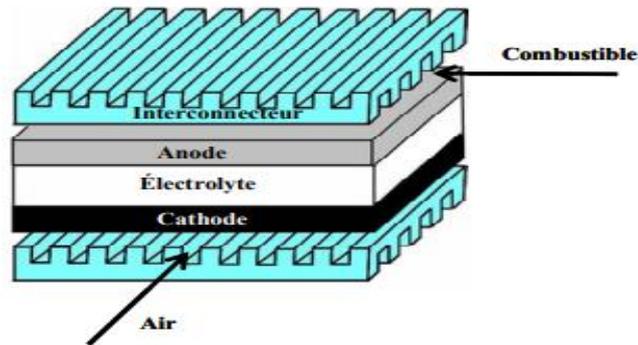


Figure I. 6 : Schéma d'une SOFC en configuration planaire (cas d'un écoulement « croisé » des gaz combustibles et comburant) [29].

I. 3. 2. 3. Technologie monolithique

La technologie monolithique (Figure I. 7) a été initiée et développée à Argonne National Laboratory aux Etats-Unis. Dans cette technologie les composants sont autosupportés. Les canaux de gaz oxydant et combustible sont formés par les couches ondulées de matériaux de cathode et d'anode respectivement. Ces couches sont alternativement séparées par un ensemble multicouche : cathode/électrolyte/anode puis anode/matériau d'interconnexion/cathode. Les matériaux sont cofrittés sous air au voisinage d'une température de 1400°C. Même si les performances électriques de cette technologie sont remarquables 1 A/cm^2 à 0,6 V avec un rendement de 65%, leur durée de vie est limitée en raison de l'apparition de fissures lors du fonctionnement. De plus, le coût élevé de la réalisation de ces assemblages reste un frein au développement de cette technologie [30].

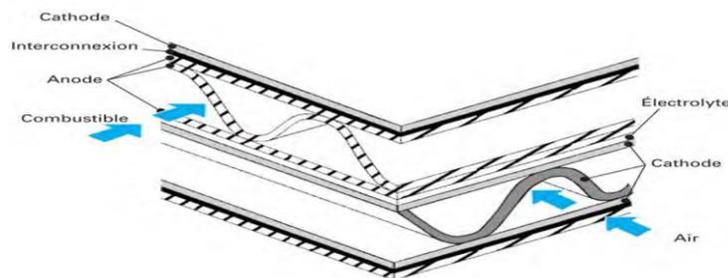


Figure I.7 : Assemblage de cellules dans la configuration monolithique [31].

I. 4. Généralités sur les oxydes mixtes

Les oxydes mixtes sont des phases solides homogènes comportant plusieurs types de cations métalliques d'états d'oxydation différents. Les cations se combinent avec les ions oxyde O^{2-} pour donner des structures cristallographiques bien définies. La composition chimique, la nature chimique des cations, ainsi les méthodes de préparation des oxydes sont d'une importance fondamentale. Elles influencent les propriétés physiques des oxydes tels que la conductivité électrique, la structure cristallographique et la surface spécifique, induisant ainsi des modifications importantes du comportement électrochimique de ces matériaux [32]. Les oxydes mixtes sont classés en trois familles [33] :

- **Les pérovskites** : cette famille contient des composés de formule ABO_3 où A est un gros cation et B est un petit cation d'un métal de transition, par exemple : $LaMnO_3$, $CaTiO_3$, $BaFeO_3$.
- **Les spinelles** : cette famille contient des oxydes de formules AB_2O_4 où A et B sont généralement des éléments appartenant aux métaux de transition. Il existe encore deux formes de spinelles qui sont : spinelles formés des cations A^{+2} et B^{+3} cas de $MgAl_2O_4$ et spinelles formés des cations A^{+4} et B^{+2} comme le composé $MnCo_2O_4$.
- **Les pyrochlores** : cette famille contient des composés de formule $A_2B_2O_7$ où A est un cation de degré d'oxydation +3 et B de degré d'oxydation +4, par exemple : $Bi_2Ru_2O_7$, $La_2Zr_2O_7$

I. 4. 1. Structures pérovskite

Le terme pérovskite désigne un ensemble de composés possédant tous un même arrangement atomique ABX_3 , où A étant le cation le plus gros, B le plus petit et X l'anion. Cet anion peut être oxyde, fluorure et, en quelques cas, chlorure, bromure, iodure, sulfure ou hydrure [34]. La structure cubique est la structure idéale des matériaux de formule chimique de type ABO_3 . Le réseau de Bravais de cette structure présente une symétrie suivant le groupe

d'espace $Pm3m$ (n°221) [35]. Les cations A occupent le centre du cube (avec un nombre de coordination 12), le plus petit cation B au centre du cube (avec un nombre de coordination 6) et les ions oxygène occupent les milieux des arêtes en formant des octaèdres réguliers. Les sites A sont occupés par une terre rare (en général le lanthane ou un alcalino-terreux), et les sites B sont occupés par un métal de transition (Mn, Fe, Co, Ni, Cu...etc.) sont les plus étudiés. Les plus gros cations A sont placés aux sommets du cube, et les anions situés au centre de chaque face, voir la figure (I. 8) [36].

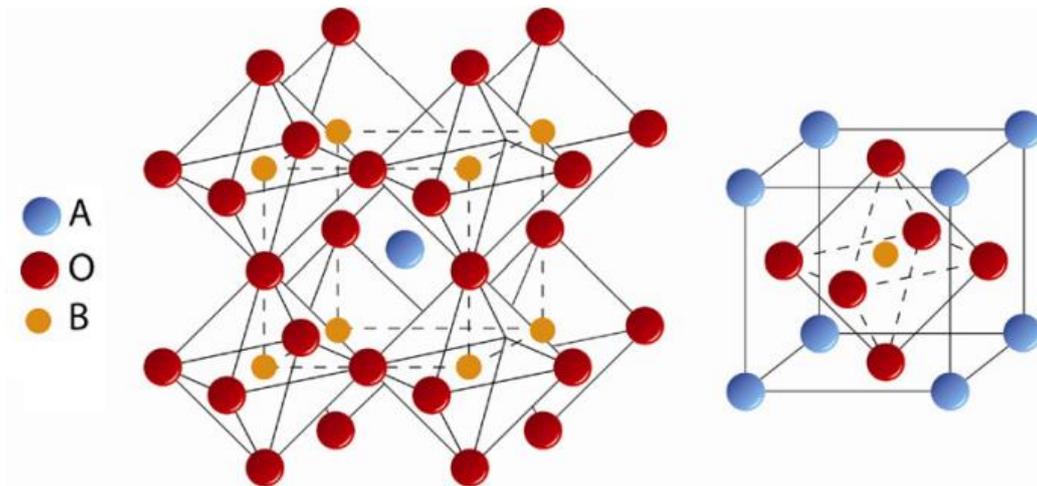


Figure I. 8 : Représentation de la maille élémentaire d'une pérovskite idéale ABO_3 [37].

Quand on substitue partiellement un cation trivalent (site A) par un ion divalent d'un métal alcalino-terreux A' (cas des composés $La_{1-x}Sr_xMnO_3$), la différence de charge positive est compensée par un changement de valence du métal de transition (site B). Cela peut également conduire à la création de lacunes d'oxygène [38]. La substitution partielle de A par A' entraîne généralement une déformation de la maille cubique. On distingue ainsi la

structure rhomboédrique ($a = b = 5.4854 \text{ \AA}$ et $c = 13.3975 \text{ \AA}$; groupe d'espace $R-3c$ (n°167)) pour les manganites faiblement substituées par du strontium ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$) [39].

I. 4. 1. 1. Structures de pérovskite déformée

La majorité des composés ABO_3 ne cristallisent pas dans la maille élémentaire cubique mais présentent des structures déformées qui peuvent être quadratique, monoclinique, triclinique, orthorhombique ou rhomboédrique. Les déformations observées de la structure pérovskite sont de deux natures différentes : le basculement collectif des octaèdres BO_6 lié à la taille du cation A et leur déformation liée à la valence et à la structure électronique du métal de transition. Autrement dit, les distorsions cristallographiques observées par rapport à la maille cubique proviennent du déplacement atomique. Elles s'expliquent en général par un changement de la taille relative des ions. En conséquence, la plupart des pérovskites ayant l'aptitude des distordre légèrement et de perdre leur symétrie cubique [40].

I. 4. 1. 1. 1. Structure orthorhombique

La structure GdFeO_3 est probablement la plus illustrative de toutes les pérovskites orthorhombiques distordues. Son groupe d'espace est Pbnm et les paramètres de mailles sont: $a = 5.346 \text{ \AA}$, $b = 5.616 \text{ \AA}$ et $c = 7.666 \text{ \AA}$ avec $Z = 4$. Ces paramètres sont liés au pseudo maille cubique a' par : $a \sim b \sim \sqrt{2}a'$ et $c \sim 2a'$ [41]. Dans cette structure les octaèdres de FeO_6 sont distordus et inclinés, en outre, le polyèdre GdO_{12} est sévèrement distordu [42].

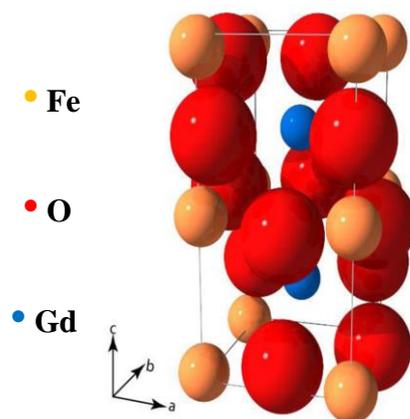


Figure I. 9 : Structure orthorhombique d'une pérovskite GdFeO_3 . [43].

I. 4. 1. 1. 2. Structure rhomboédrique

En plusieurs matériaux, la maille cubique peut avoir une petite déformation à la symétrie rhomboédrique. Si cette déformation n'élargit pas la maille unitaire, il est possible de l'indexer à la maille unitaire contenant une ou deux formules unitaires respectivement avec les angles rhomboédriques $\alpha \sim 90^\circ$ où $\alpha \sim 60^\circ$. Cependant, les anions sont généralement déplacés comme l'exige la maille de plus grande unité avec $\alpha \sim 60^\circ$. Les exemples des pérovskites rhomboédriques sont **LaMnO₃** ; **PrAlO₃** ; **LaNiO₃** et **LaCoO₃** [44].

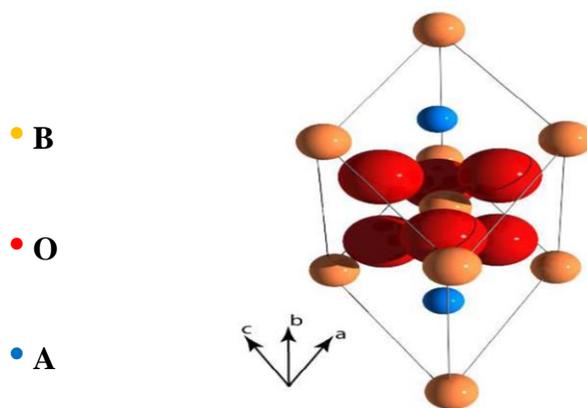


Figure I. 10 : Structure rhomboédrique d'une pérovskite [43].

I. 4. 2. Stabilité d'une structure pérovskite

Le facteur de tolérance de Goldschmidt et l'ionocité des liaisons anion-cation sont deux facteurs influents essentiellement sur la stabilité de la structure pérovskite. En effet, la taille de l'élément B doit être suffisante pour pouvoir former des octaèdres avec les oxygènes et définir ainsi le squelette de la structure. La taille de l'élément A devient alors un facteur prépondérant, car les distorsions qu'elle entraîne au sein du squelette formé par les oxygènes peuvent provoquer un changement de groupe d'espace de la structure.

Goldschmidt a énoncé une condition de stabilité, dit facteur de tolérance t , qui permet de relier les rayons des cations A et B et d'anion O par la relation suivante [45] :

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

r_A , r_B et r_O désignent les rayons des ions A, B, O respectivement.

Dans le cas idéal où $t = 1$, la structure est cubique. Dès que l'on s'éloigne de cette valeur, la maille subit les distorsions suivantes :

- $1 < t < 1.06$: distorsion hexagonale (ex : BaTiO_3 , NaNbO_3).
- $t = 1$: structure cubique (ex : BaZrO_3).
- $0.9 < t < 1$: distorsion rhomboédrique (ex : LaMnO_3 , RbTaO_3).
- $0.85 < t < 0.9$: distorsion orthorhombique (ex : PbTiO_3 , GdFeO_3).

Le second paramètre qui définit un critère de stabilité est l'ionicité de la liaison anion – cation. Le caractère ionique d'une composition ABO_3 est quantifié d'après l'échelle de Pauling [46] à partir de la différence de l'électronégativité.

$$\delta = \frac{X_{A-O} - X_{B-O}}{2}$$

X_{A-O} : la différence d'électronégativité entre A et O.

X_{B-O} : la différence d'électronégativité entre B et O.

La structure pérovskite est d'autant plus stable que les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique [47].

CHAPITRE II :

PROTOCOLE D'ELABORATION ET DE

CARACTERISATION

II. 1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous présentons les différentes étapes de synthèse de nos échantillons et les techniques de caractérisation utilisées pour cette étude. Pour cela, nous avons donc opté une voie humide dite « méthode citrate par procédé sol-gel » pour l'élaboration d'une série d'oxydes mixtes à base de manganite de lanthane et de strontium. Dans ce travail, les techniques de caractérisations que nous avons effectuées sont :

- La Diffraction des Rayons X (DRX),
- La Microscopie Electronique à Balayage (MEB),
- La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR-ATR).

II. 2. METHODES DE SYNTHESE

La diversification des méthodes de synthèse, sèches et humides, présente des différences dans la pureté de la phase obtenue et la qualité des poudres synthétisées ainsi que les propriétés qui en découlent. Le but principal est d'améliorer les propriétés physico-chimiques du même matériau synthétisé par le choix approprié de la technique. Différentes méthodes sont connues pour la synthèse des oxyde mixtes, comme la voie sol-gel, la méthode de Co-précipitation, la synthèse par réaction à l'état solide,...etc. Elles peuvent être classées en deux grandes catégories :

- Synthèse par voie humide.
- Synthèse par voie sèche.

II. 2.1. Synthèse par voie humide

La méthode humide permet un contrôle précis des propriétés physiques et chimiques des poudres et des précurseurs. Cette technique présente de nombreux avantages. Parmi les plus significatifs, citons la très grande pureté et l'homogénéité des solutions liées au fait que les différents constituants sont mélangés à l'échelle moléculaire en solution [48].

II. 2. 1. 1. Méthode sol-gel

Parmi les différentes méthodes utilisées pour la synthèse des composés, le procédé sol-gel est particulièrement bien adapté à l'élaboration de matériaux homogènes, sous forme de poudres et de films. Lors d'une synthèse par voie sol-gel, les précurseurs moléculaires contenus dans la solution de départ « le sol » polymérisent suivant divers mécanismes et forment un réseau d'oxydes « le gel ». Une étape de séchage suivie de traitements thermiques permet d'éliminer les composés organiques pour former le matériau oxyde inorganique [49].

La méthode de synthèse des poudres par sol-gel consiste à préparer une solution homogène de précurseurs métalliques puis un traitement thermique, les conditions et la nature de substances utilisées conditionnent les résultats voulus. Cette méthode est caractérisée par la pureté chimique des matériaux obtenus « poudre fine » qui est la propriété principale de son utilisation, ainsi que sa simplicité, sa rapidité et sa facilité. La réalisation d'une complexion d'un cation métallique M^+ en présence d'un acide citrique $C_6H_8O_7$ par la formation d'une liaison de coordination très stable entre le cation métallique et le doublé électronique d'oxygène de carbone alpha de l'acide citrique [50]. Les étapes de ce procédé d'élaboration sont présentées par la figure (II. 1) ci- dessous

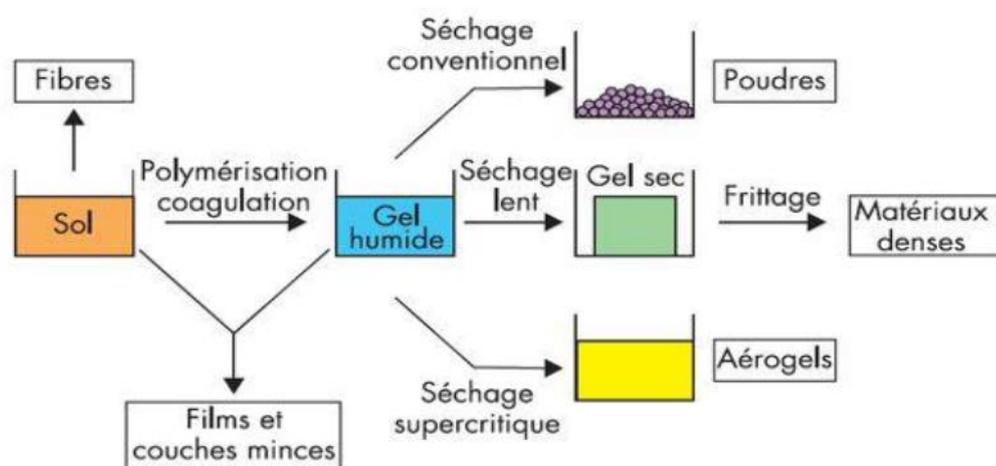


Figure II. 1 : Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol-gel [51].

II. 2. 1. 1. 1. Les avantages :

- Répartition homogène des constituants par simple mélange des précurseurs en solution.
- Moins d'énergie consommée
- Obtention des poudres fines
- Haute pureté de la poudre finale [52].

II. 2. 1. 1. 2. Les inconvénients :

- Le coût des précurseurs reste relativement élevé
- Le procédé d'élaboration peut être relativement long
- Manipulation d'une quantité important des solvants [53].

II. 2. 2. Synthèse par voie sèche

La synthèse des oxydes par réaction à l'état solide est l'une des méthodes les plus utilisées dans la chimie du solide. A la base de cette méthode se trouve la réaction par traitement thermique entre deux ou plusieurs substances sous forme solide qui sont initialement mélangées. Les réactifs, des oxydes et/ou des carbonates sous forme des poudres, sont pesés en quantités stœchiométriques et mélangés soigneusement par broyage dans un mortier [54]. La préparation sera d'autant plus efficace que les successions de broyage et de traitements thermiques seront nombreuses. L'avantage de cette technique est qu'elle assez facile et rapide à mettre en œuvre, car elle ne nécessite aucune préparation antérieure des précurseurs. Cependant, le grand coût énergétique, l'hétérogénéité ainsi que les faibles surfaces spécifiques des composés obtenus limitent l'utilisation de cette méthode [55].

II. 3. Méthodologie d'élaboration

II. 3. 1. Préparation des échantillons

La synthèse de nos échantillons a été effectuée par la méthode citrate à l'état humide. Premièrement, nous commençons par un calcul des masses de départ des différents constituants, après nous présentons un protocole qui décrit les étapes de préparation des échantillons. Notons que tous les échantillons ont été préparés au laboratoire pédagogique à l'université Mohamed Seddik Ben Yahia de Jijel.

II. 3. 2. Produits de départ

Les quatre échantillons élaborés ont la formule $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ag}_x\text{O}_3$, avec un taux de dopage $x = 0 ; 0,1 ; 0,2 ; \text{ et } 0,3$. Les nitrates de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ag}(\text{NO}_3)$; $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ont été utilisés comme produits de départ.

II. 3. 3. Calcul théorique des masses initiales

$R = M_t/m_t$, $m_i = M_i/R$, $n = m/M$, d'où :

R : rapport de division

m_t : la masse totale à préparer (4g)

m_i : la masse du nitrate

M_t : masse molaire totale du composé

n_i : le nombre de mole du nitrate

M_i : masse molaire du nitrate.

II. 3. 4. Calcul de la masse d'acide citrique à peser :

La masse de l'acide citrique = $n_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7} \times M_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7}$

Avec, $n_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7} = \sum n_i = \sum m_i/M_i$

II. 4. PROCEDURE EXPERIMENTALE

Dans des béchers, une dissolution des produits de départ est faite dans le solvant approprié (l'eau distillée) sous agitation magnétique. Lorsque les réactifs en solution sont

complètement homogènes, on fait le mélange adéquat pour chaque échantillon. Puis, on introduit l'acide citrique (agent complexant) qui est dissout aussi dans l'eau distillée.

Ensuite, le bécher est maintenu à une température de chauffage entre 60 - 70 °C sous agitation continue pour assurer la complexion des cations, jusqu'à l'obtention d'un liquide visqueux (gel) formé par évaporation durant 6 heures environ. Afin d'éliminer l'eau résiduelle, le gel est placé dans une étuve pendant 6h à une température de 120°C jusqu'à l'obtention d'un soufflet (phénomène de gonflement). Le soufflet obtenu est ensuite broyé soigneusement à l'aide d'un mortier en agate jusqu'à l'obtention d'une poudre fine bien dispersée. Afin d'éliminer le solvant résiduel, la poudre est traitée sur une plaque chauffante à des températures environ de 350°C jusqu'à l'obtention d'une poudre sec bien séchée. Un broyage est effectué suivi d'une calcination dans un four de traitement thermique porté à 800°C sous air pendant 6 heures avec une montée en température de 5°C/min. Enfin, un dernier traitement du frittage est réalisé de la poudre calcinée sous forme de pastille à 1000°C pendant 6h (frittage 1) et à 1200°C pendant 6 h (frittage 2).

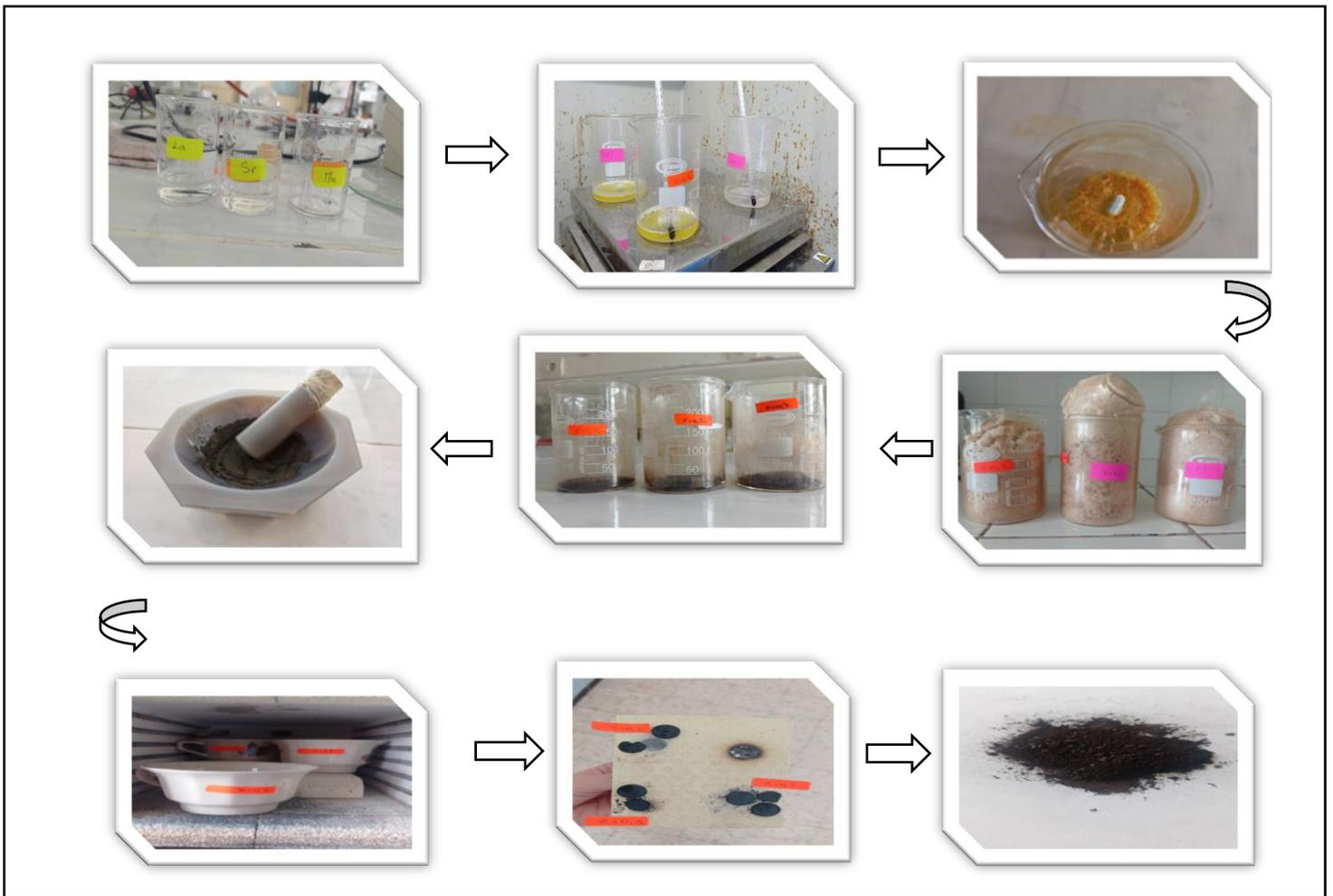


Figure II. 2: Les différentes étapes de préparation de nos échantillons élaborés.

II. 4. 1. Mélange et broyage

Le produit final obtenu est broyé manuellement dans un mortier en agate, jusqu'à obtention d'une poudre homogène. Le broyage peut être répété plusieurs fois au cours de l'élaboration d'un échantillon afin d'obtenir une bonne répartition des composés utilisés et par conséquent une meilleure réactivité des différentes zones de l'échantillon.



Figure II. 3 : Opération du broyage dans un mortier en agate.

II. 4. 2. Calcination

La calcination consiste à chauffer le mélange de poudre à haute température pour provoquer des réactions physiques et chimiques. Dans notre cas, la calcination est effectuée à la température de 800°C pendant 6h.

Dans ce but, les matériaux sont soumis à un cycle thermique, au cours duquel ils vont par des phénomènes de diffusion en phase solide, réagir et former la phase recherchée. Au cours de cette réaction il y a dégagement de dioxyde de carbone ou de dioxyde d'oxygène et éventuellement d'un peu de vapeur d'eau.



Figure II. 4 : Opération de calcination dans un four de traitement thermique.

II. 4. 3. Rebroyage

Les poudres obtenues à l'issu 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. La même durée du broyage a été prise pour tous les échantillons élaborés.

II. 4. 4. Mise en forme (Pastillage)

La mise en forme de nos échantillons vise à avoir des pastilles de 13 mm de diamètre et d'épaisseur qui dépasse 1 mm. Pour cela, nous avons utilisé un moule cylindrique en acier inoxydable, conçu pour cet objectif. Nous avons pressé la poudre de chaque échantillon sous une pression de 5 t/cm^2 à l'aide d'une presse mécanique. Le pastillage a pour but d'augmenter la surface de contact lors des traitements thermiques, et de mettre en forme nos échantillons. Nous avons divisé la poudre en deux quantités pour avoir deux pastilles à des fins de caractérisation multiples par la suite.



Figure II. 5 : Opération de mise en forme des pastilles.

II. 4. 5. Frittage

En dernier lieu, une opération du frittage a été faite après la calcination des poudres. Le frittage est un traitement thermique de la poudre pressée à une température inférieure à celle de la fusion. L'objectif de cette opération est de favoriser et d'améliorer les contacts entre les grains afin d'avoir une formation maximale du composé final. Dans notre travail, nous avons réalisé deux frittages à deux températures différentes, à l'aide d'un four de marque « NABERTHERM », comme suit :

- **1^{er} frittage** : il a été effectué à une température de 1000°C pendant 6 heures.
- **2^{ème} frittage** : après un Rebroyage et pastillage, nous avons remis les échantillons au four à une T = 1200°C pendant 6 heures.



Figure II. 6 : Opération de frittage des échantillons sous forme de pastilles.

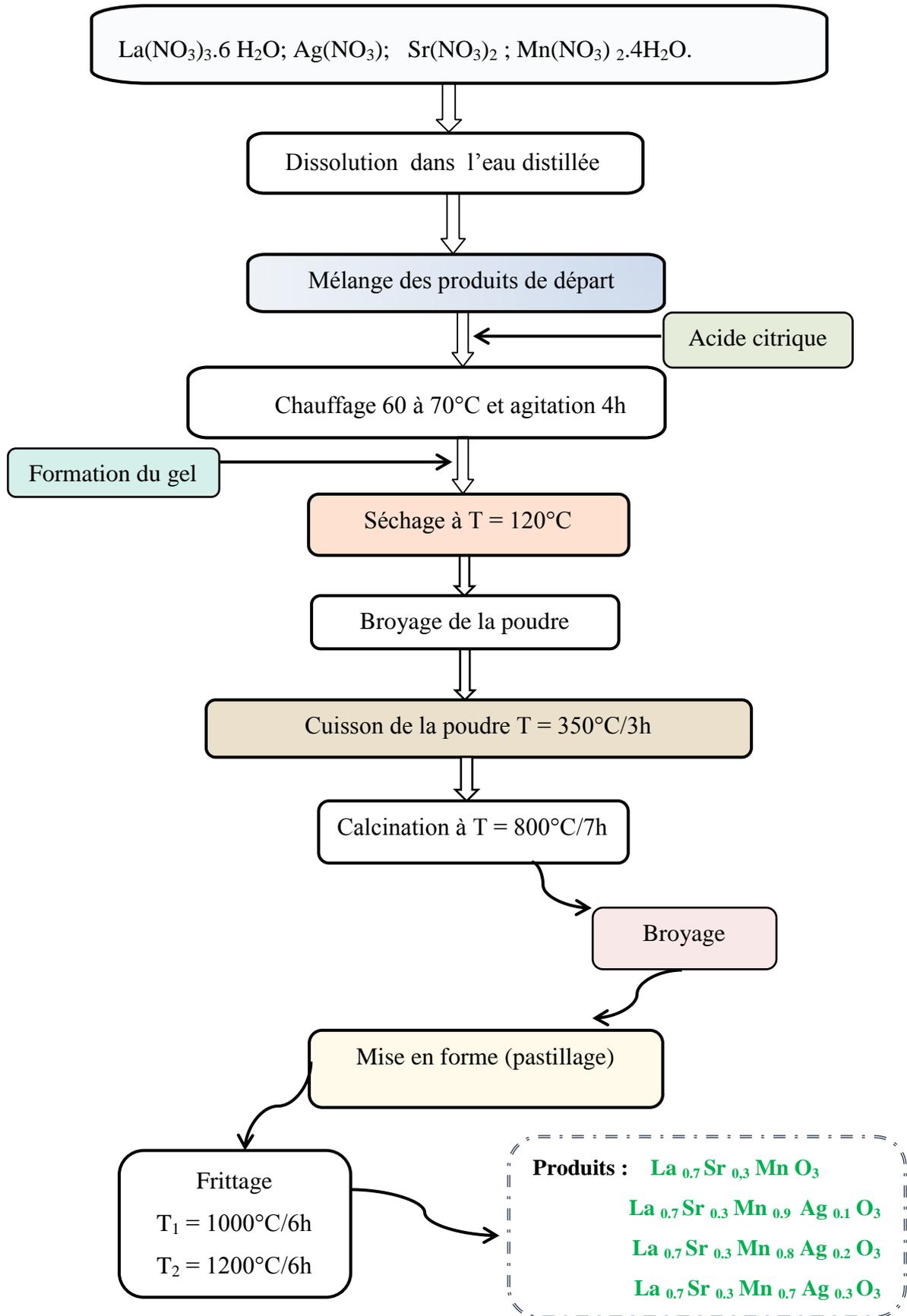


Figure II. 7 : Protocole de synthèse des échantillons La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-x}Ag_xO₃.

II. 5. TECHNIQUES DE CARACTERISATION

II. 5. 1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction de rayons X (DRX) est une technique d'analyse structurale non destructive. Elle permet d'obtenir de nombreuses informations sur l'échantillon cristallisé et identifier la présence de phases [56], les paramètres de maille (a , b , c , α , β et γ), les positions atomiques et le groupe d'espace [57].

II. 5. 1. 1. Principe

Dans un réseau cristallin, l'arrangement des atomes est régulier et périodique. La distance entre les plans atomiques d'une famille de plans (hkl) est appelée distance inter-réticulaire (Figure II. 8). Lorsqu'un faisceau de rayons X rigoureusement monochromatique (une seule longueur d'onde λ) interagit avec un solide, il n'y a diffraction que si les atomes de ce solide sont ordonnés sous forme de réseau cristallin. Une partie du faisceau incident est diffracté par les atomes à la même longueur d'onde. Si les rayonnements diffusés sont en phase, l'intensité du rayonnement X réémise sera observable et formera un faisceau diffracté [58].

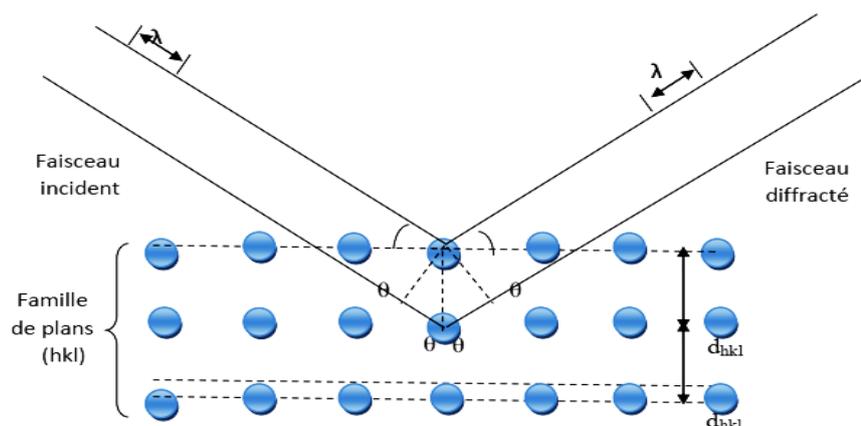


Figure II. 8 : Diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl) [59]

La condition nécessaire pour que cette interférence soit constructive est donnée par la loi de Bragg [60] :

$$2. d_{hkl}. \sin\theta = n\lambda$$

Où :

d = distance inter planaire qui correspond à une famille de plans réticulaires.

θ = l'angle d'incidence.

n = l'indice de réfraction.

λ = la longueur d'onde des radiations X incidentes. [61]

Les mesures de diffraction X de notre échantillons ont été effectuée au niveau de l'École Nationale Polytechnique de Constantine (ENP) sur un diffractomètre de marque **D8 ADVANCE- Bruker** (figure II. 9).

Les diagrammes de diffraction en poudre ont été enregistrée dans la plage de 2θ de 20 à 80° avec un pas de 0,017°, le faisceau incident des rayons X provient d'un tube à anticathode en cuivre $\text{K}\alpha_1$ ($\lambda = 1.56068 \text{ \AA}$).

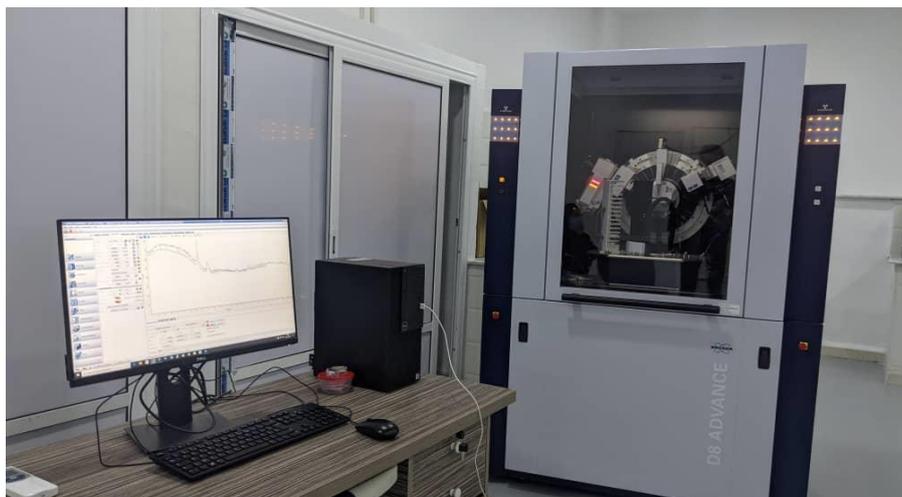


Figure II. 9 : Diffractomètre à haute résolution Bruker D8 Advance.

II. 5. 2. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage MEB (figure II. 10) ou scanning electron microscopy SEM est une technique d'observation de la topographie de surface, elle apporte des informations sur la texture d'un échantillon mais aussi la taille et la forme des grains. [50]



Figure II. 10 : Vue générale d'un MEB-FEG Quattro S.

II. 5. 3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR-ATR) :

La spectroscopie infrarouge (Figure II. 11) est une méthode d'identification basée sur l'absorption ou la réflexion, par l'échantillon, des radiations électromagnétiques, Cette technique peut donner des renseignements sur des particularités des structures puisque la fréquence de vibration cation-oxygène dépend de la masse du cation, de la forme de la liaison cation-oxygène et du paramètre de maille. [62]

➤ Les informations tirées des spectres sont de deux sortes : [63]

- **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.



Figure II. 11 : Spectromètre FTIR-ATR

(Marque BRUKER, ENP de Constantine)

Chapitre III :

Résultats et Discussion

III. 1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre nous avons présenté les résultats obtenus par les différentes techniques de caractérisation décrites au chapitre précédent de la série $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ag}_x\text{O}_3$ avec $x = 0, 0.1, 0.2$ et 0.3 . Les résultats de la diffraction des rayons X (DRX), après l'étape finale de synthèse, nous ont permis d'identifier les différentes phases présentes pour chaque échantillon, d'affiner leurs paramètres cristallins et d'indexer leurs plans cristallographiques (hkl). De plus, certaines grandeurs comme la fraction volumique, la largeur du pic à mi hauteur et le déplacement des pics sont aussi développées.

Une analyse a été effectuée par microscope électronique à balayage (MEB) afin d'avoir une idée claire sur la microstructure de surface des échantillons tels que la morphologie et la taille des grains.

En plus, nous avons pu réaliser une analyse par infrarouge (FTIR-ATR), mesuré dans un intervalle de longueur d'onde de 200 cm^{-1} à 2000 cm^{-1} pour l'échantillon non dopé.

Les échantillons $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{O}_3$, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{O}_3$ et $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{O}_3$ sont appelés dans ce qui suit LSM0, LSMA0.1, LSMA0.2 et LSMA0.3, respectivement.

III. 2. CARACTERISATION PAR DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)

La diffraction des rayons X sur nos échantillons a été réalisée dans un intervalle entre 20° et 80° . Un domaine qui a été adopté par un grand nombre de travaux de recherche [64,65]. Ce choix de domaine revient au fait qu'il n'y a pas de pics considérable au-dessous de 20° et que les pics en-dessus de 80° ne sont pas très importants et vu que les pics les plus intenses sont situés entre 20° et 80° [66, 67].

Les diagrammes bruts de DRX sont enregistrés dans des fichiers de format « RAW » avec un codage binaire particulier, où la position angulaire correspondante à chaque intensité n'est pas enregistrée dans le fichier. Le logiciel ConvX permet de convertir le fichier RAW

en un Fichier DAT codé en ASCII pouvant être lu par la plupart des logiciels d'analyse et de traitement des diagrammes de DRX.

Les diagrammes des rayons X sont tracés à l'aide du logiciel Origine8.5, ce logiciel permet de tracer les diagrammes de diffraction à partir des données (DAT, CPI), provenant de mesures de diffractions des rayons X. Après enregistrement des diagrammes de DRX des échantillons, l'indexation des différentes raies est réalisée. Il s'agit d'attribuer à chaque raie de diffraction les indices de Miller ($h k l$) des plans cristallographiques correspondants.

Il faut signaler que l'affinement des paramètres de maille ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$) et l'indexation des raies doivent être faits à l'aide d'autres logiciels. Pour cela, nous avons utilisé le logiciel JANA2006 [68]. C'est un programme d'affinement structural qui tient compte de l'affinement simultané de plusieurs phases par la méthode de Rietveld. Ce logiciel est capable de traiter un certain nombre de formats d'entrée : Philips, Panalytical, XRDML, CPI...etc. Avec ce programme on choisit automatiquement les positions angulaires des pics et les indices de Miller correspondant, auquel on peut juxtaposer le diagramme calculé à partir des paramètres approximatifs de départ et le diagramme observé. Les paramètres initiaux de la maille ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$) peuvent être importés en consultant une base de données. La plus utilisée est celle du Centre International des Données de Diffraction ou JCPDS-ICDD (Joint Committee on Powder Diffraction Standards - International Centre for Diffraction Data).

On relance l'affinement plusieurs fois jusqu'à ce que le facteur de tolérance (R_p) devient constant. L'affinement converge alors et on pourra superposer les diagrammes calculé et expérimental.

Un organigramme présent les différentes étapes suivies pour les traitements des diagrammes de DRX est donné sur la figure III. 1.

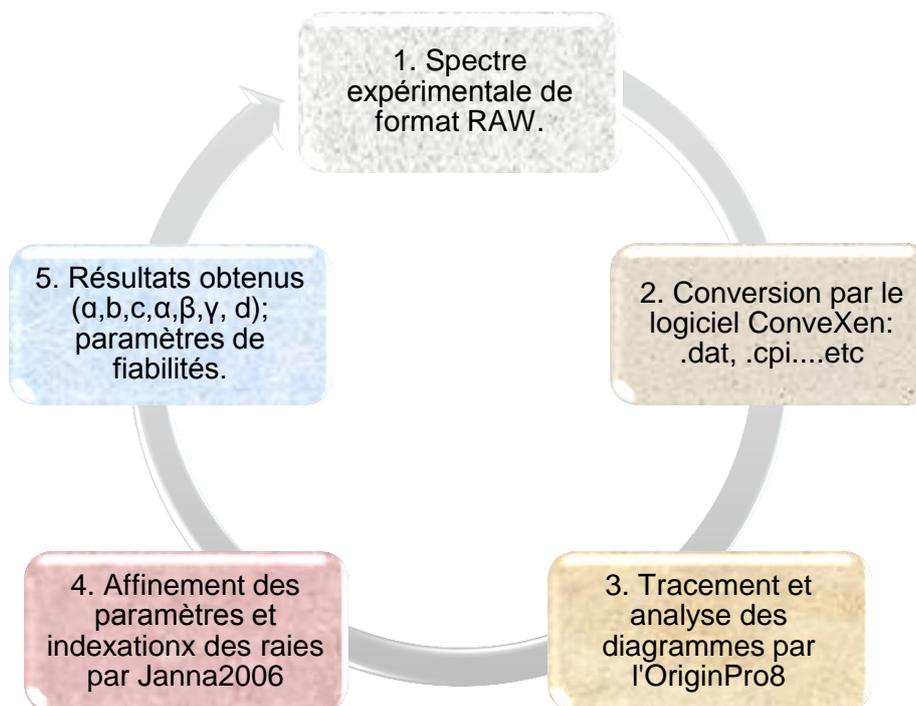


Figure III. 1 : Méthodologie pour le traitement des diagrammes de DRX enregistrés.

III. 2. 1. Identification de phases

Les échantillons du composé $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ag}_x\text{O}_3$ à différent taux de dopage en argent (Ag^+) ont été analysés par la technique de diffraction des rayons X (DRX). Le traitement des données data des diagrammes de DRX des échantillons LSMA0, LSMA0.1, LSMA0.2 et LSMA0.3 est réalisé à l'aide du logiciel PANalytical X'pert HighScore. Ce logiciel permet l'identification de différentes phases présentes. Cette opération consiste à comparer le diagramme de l'échantillon inconnu à ceux des composés de référence répertoriés sous forme des fiches JCPDS-ICCD de la base de données PDF-2- (Powder Diffraction File -Version2-).

Le résultat de traitement du diagramme de DRX montre que l'échantillon non dopé LSMA0 (figure III. 2) est bien cristallisé et confirme la présence de tous les pics les plus intenses caractéristiques de la phase pérovskite recherchée $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ [JCPDS 01-089-0649].

La figure III. 3 représente les diagrammes de DRX de nos échantillons dopés par l'argent $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ag}_x\text{O}_3$ avec $x = 0,1 ; 0,2$ et $0,3$. Les pics majoritaires identifiés dans

ces diagrammes appartiennent à la phase principale $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. En plus de cette phase identifiée, nous remarquons l'apparition de quelques petits pics supplémentaires de faible intensité. Pour cela, une simple comparaison de ces diagrammes de DRX avec les fiches JCPDS-ICCD (voir l'annexe) par le logiciel X'pert HighScore, nous permet de constater que ces pics sont attribués à deux phases secondaires La_2O_3 (JCPDS 00-002-0688) et Ag (JCPDS 00-002-1098), et leurs pics sont indiqués sur les diagrammes par les symboles * et #, respectivement.

Nous remarquons que l'échantillon non dopé ne contient aucune phase secondaire, en revanche, l'intensité des pics des phases secondaires varie d'une façon proportionnelle avec l'augmentation de la concentration de l'élément dopant [69, 70].

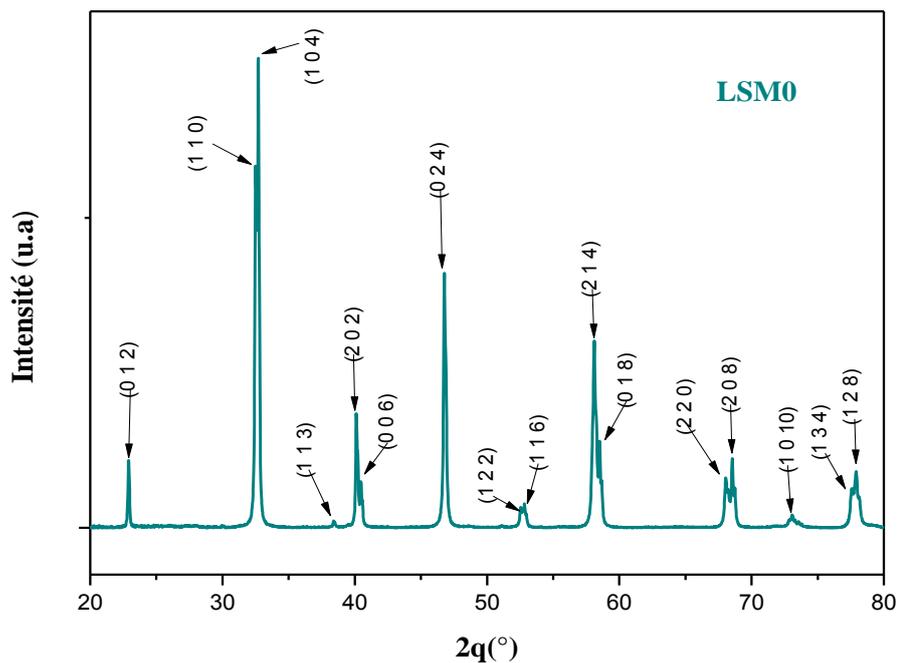
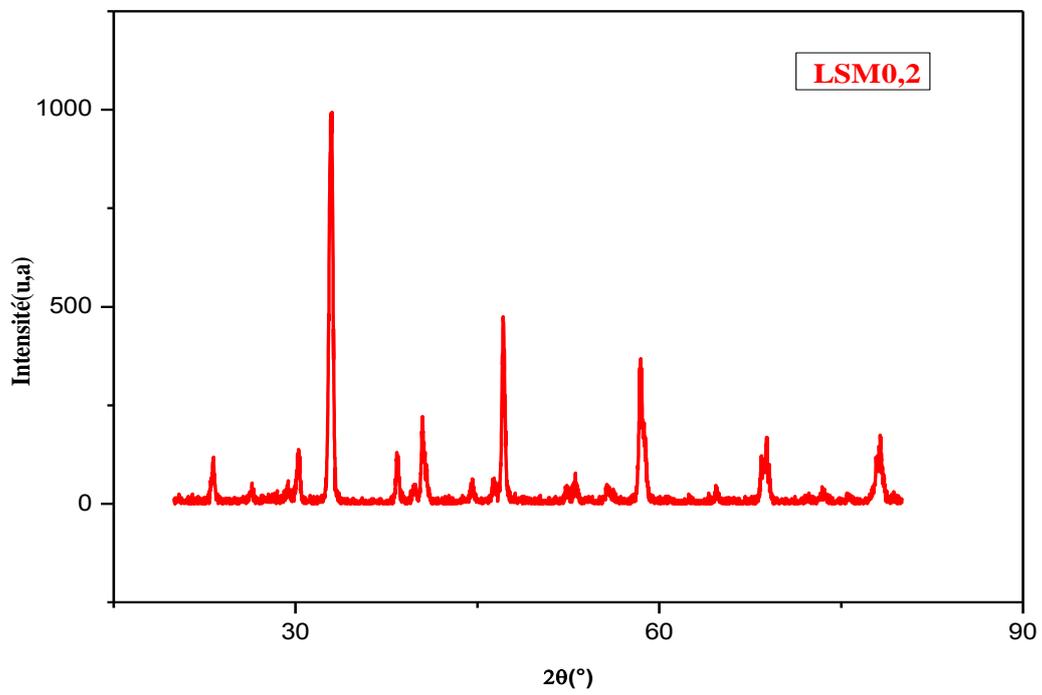
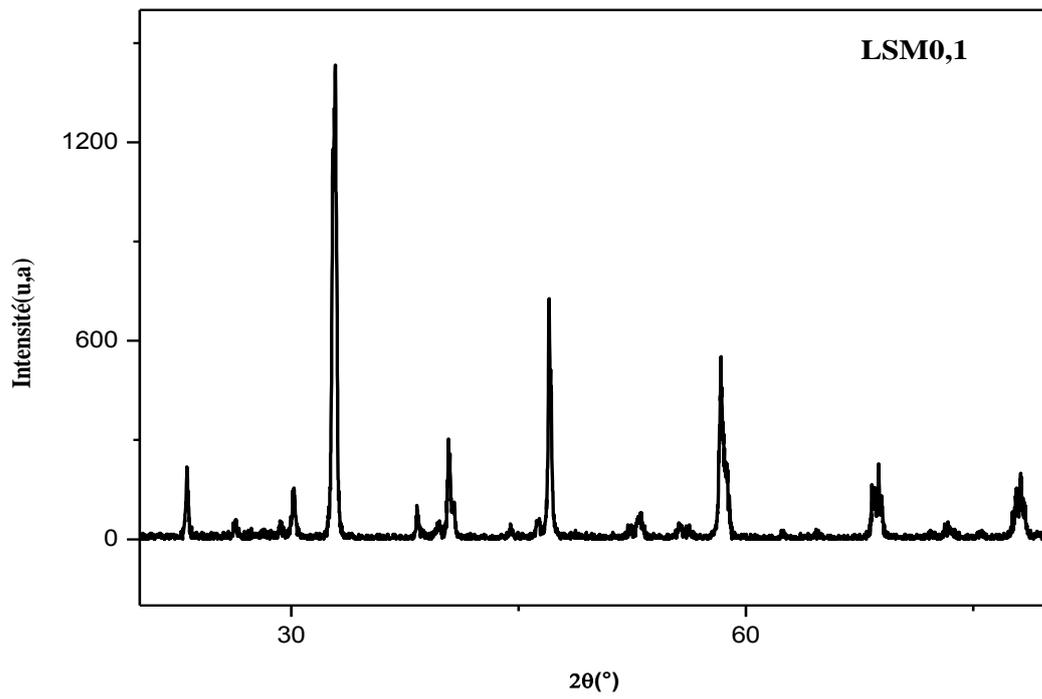


Figure III. 2 : Diffractogramme de DRX du composé $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ag}_x\text{O}$ ($x=0$).



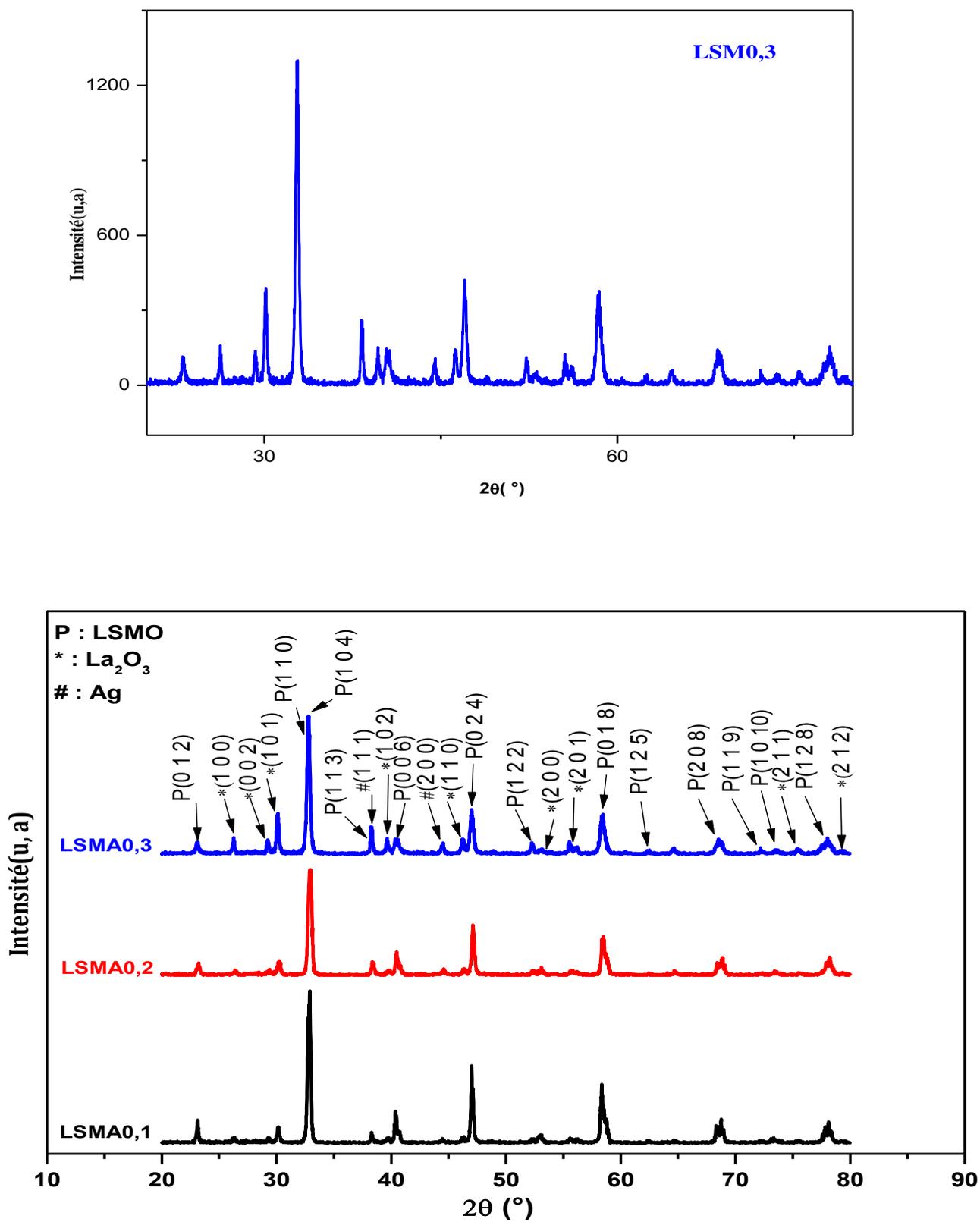


Figure III. 3 : Diagrammes de DRX des composés LSM0.1, LSM0.2 et LSM0.3.

Les figures III. 4, III. 5, III. 6 et III. 7 montrent la superposition des diagrammes de DRX observés et calculés des échantillons LSM0, LSMA0.1, LSMA0.2 et LSMA0.3 obtenus après l'affinement des données expérimentales par le logiciel Jana 2006. 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. Les barres justes en dessous des diagrammes représentent les positions angulaires de Bragg calculées et observées des raies (hkl) de diffraction des rayons X.

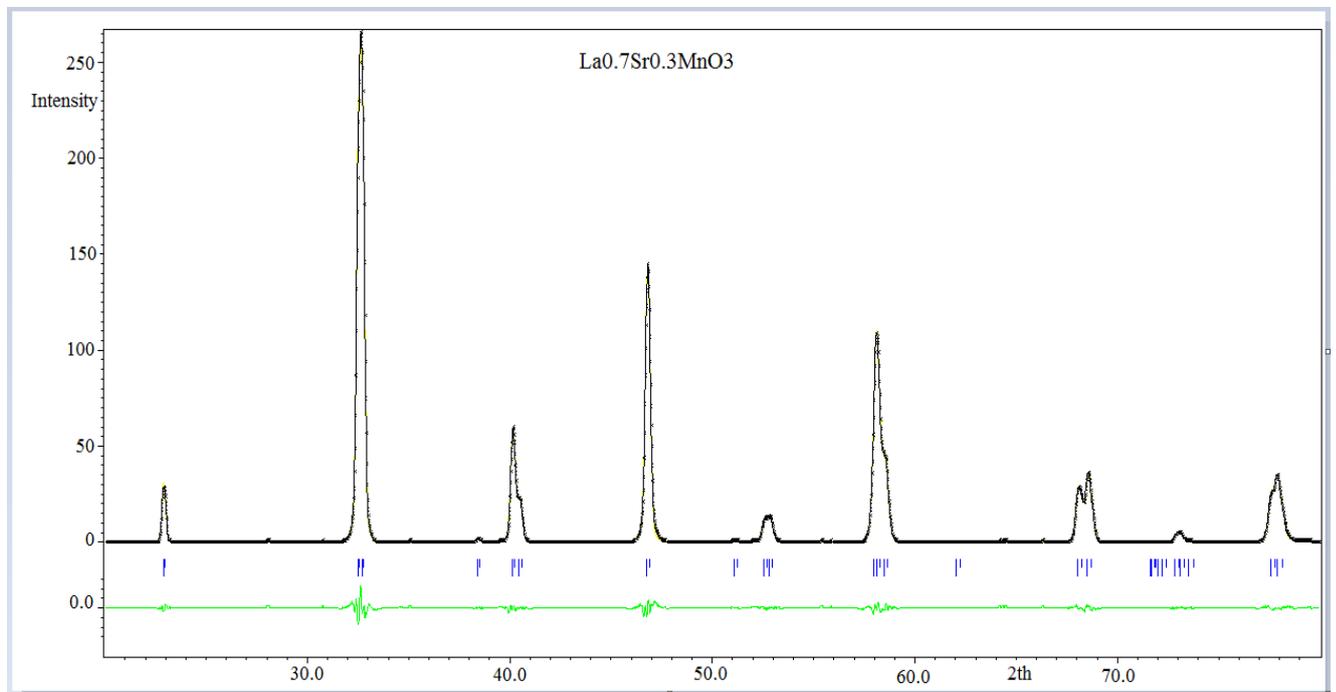


Figure III. 4 : Superposition de diagramme de DRX calculé et observé du composé LSM0.

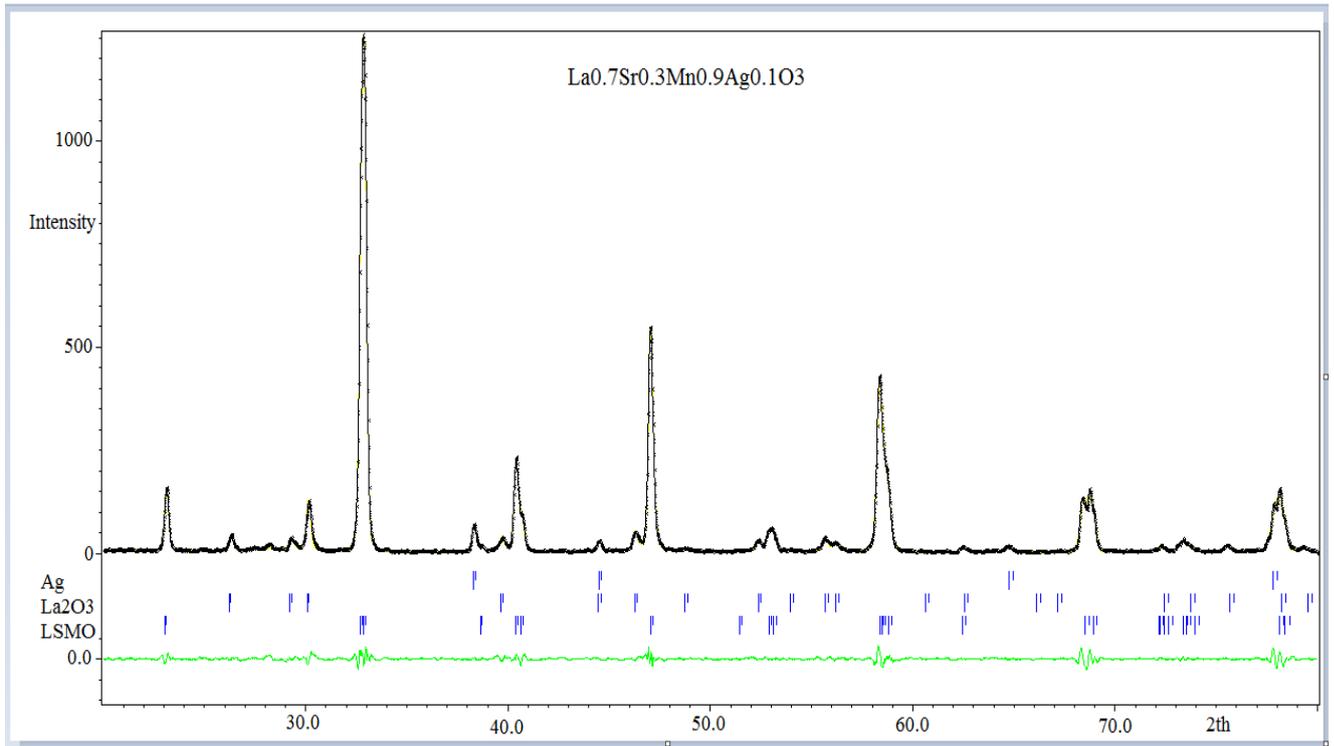


Figure III. 5 : Superposition de diagramme de DRX calculé et observé du composé

LSMA0.1.

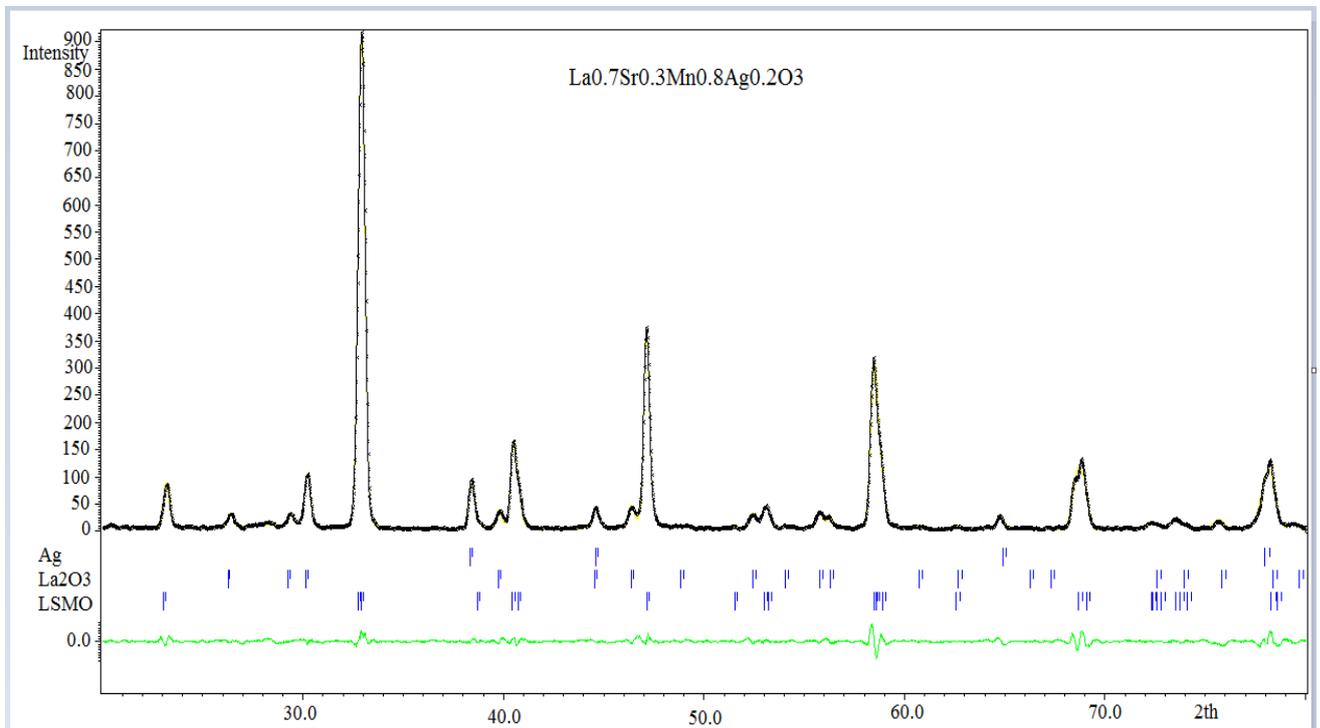


Figure III. 6 : Superposition de diagramme de DRX calculé et observé du composé

LSMA0.2.

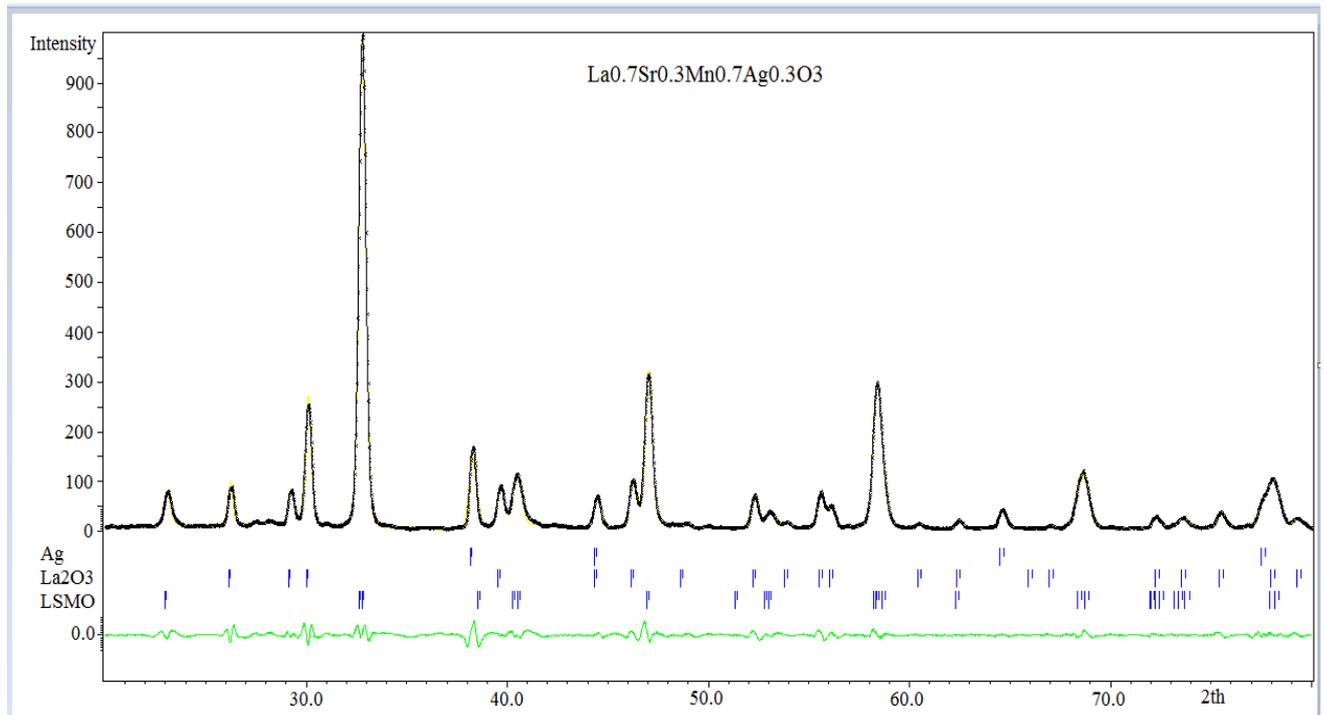


Figure III. 7 : Superposition de diagramme de DRX calculé et observé du composé

LSMA0.3.

L'affinement des paramètres de maille des échantillons LSM0, LSMA0.1, LSMA0.2 et LSMA0.3 est réalisé par le logiciel JANA2006 dans le système rhomboédrique de groupe d'espace R-3C. Le Tableau III. 1 donne les valeurs des paramètres de maille (a , b , c) (α , β , γ), du volume V , densité d , des facteurs d'agrément (R_p , R_{wp} , GOF) des échantillons LSM0, LSM0.1, LSM0.2 et LSM0.3. Les valeurs obtenues sont en bon accord avec celles trouvées dans la littérature [68]. Les faibles valeurs obtenues de R_p (la phase principale) montrent que le modèle de maille est acceptable.

Tableau III. 1: Paramètres de maille, densité théorique et facteurs de tolérance des composés LSM0, LSM0.1, LSM0.2 et LSM0.3.

Paramètres	LSM0	LSMA0.1	LSMA0.2	LSMA0.3
a (Å)	5.5061(9)	5.4732(4)	5.4617(5)	5.460(1)
b (Å)	5.5061(9)	5.4732(4)	5.4617(5)	5.460(1)
c (Å)	13.365(2)	13.368(1)	13.371(2)	13.372(4)
α	90	90	90	90
β	90	90	90	90
γ	120	120	120	120
GOf	0.24	0.66	0.62	0.70
Rp	5.34	7.40	7.54	7.18
R _{wp}	10.54	11.83	12.02	11.73
V (Å ³)	350.9(1)	346.82(4)	345.45(6)	345.2(1)
d (g/cm ³)	6.429(2)	6.6889(9)	6.882(1)	6.947(3)

III. 2. 2. Variation des paramètres de maille

La variation des paramètres (a , b , c) en fonction de la teneur du dopage par Ag^+ est représenté sur la figure III. 8. D'après le tableau III. 1 et la figure III. 8 ci-dessous, nous remarquons qu'il y a une diminution des paramètres a , b . Ceci peut être attribué à la modification de la distance de la liaison Mn-O en raison de la variation des porteurs de charge dans le système cristallin avec le dopage par un élément monovalent (Ag^+) sur le site d'un élément divalent (Mn^{3+}). Une augmentation du paramètre c est observée en fonction de la teneur en argent jusqu'à $x = 0.3$ (figure III. 9). Cette tendance est attribuée à la substitution

par un rayon ionique plus grand de l'argent (rayon ionique de $\text{Ag}^+ = 1.15 \text{ \AA}$) par rapport à celui des ions de manganèse (rayon ionique de $\text{Mn}^{3+} = 0.67 \text{ \AA}$) [71].

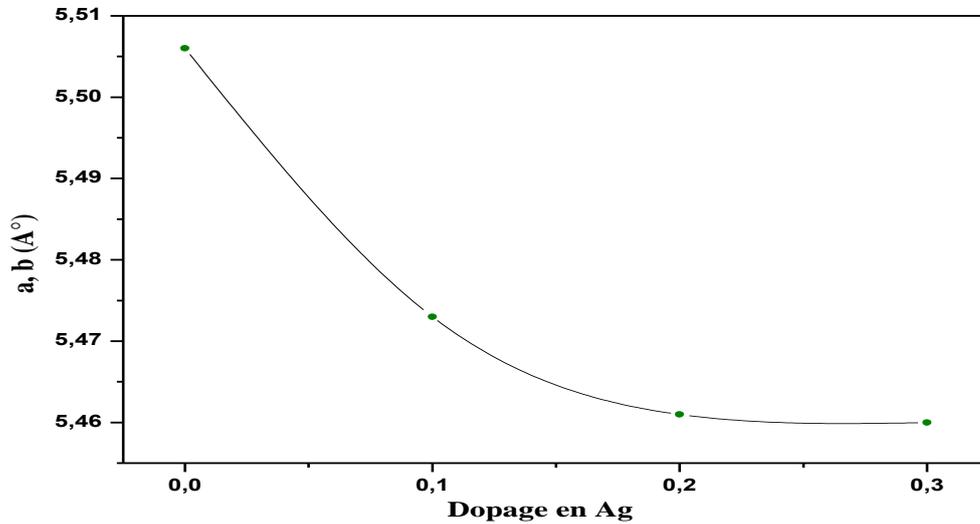


Figure III. 8 : Variation des paramètres de maille a et b des composés LSM0, LSMA0.1, LSMA0.2 et LSMA0.3

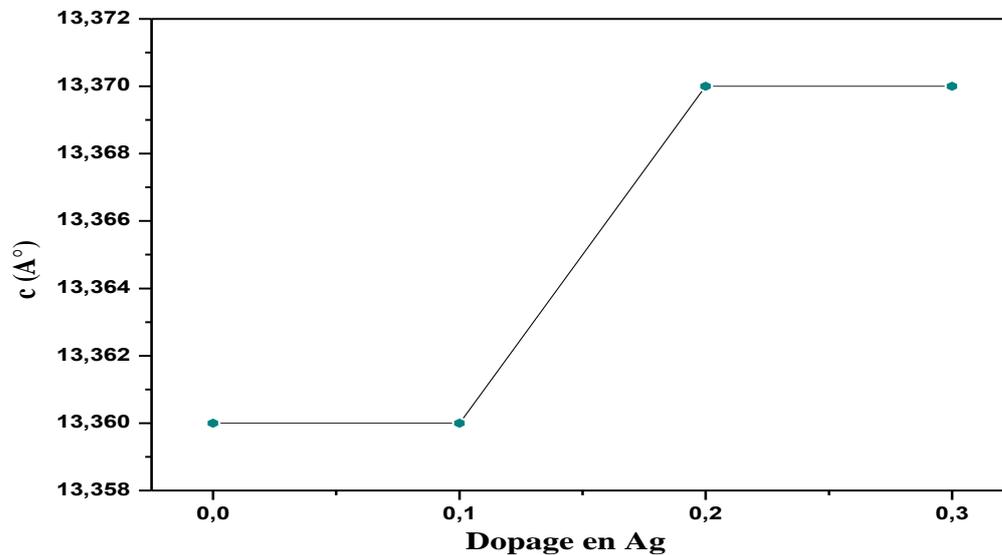


Figure III. 9 : Variation de paramètre de maille c des composés LSM0, LSMA0.1, LSMA0.2 et LSMA0.3.

La variation du volume de la maille est représentée sur la figure III. 10. La diminution de ce paramètre en fonction du dopage est globalement proportionnelle et en parfaite corrélation avec celle des paramètres a , b .

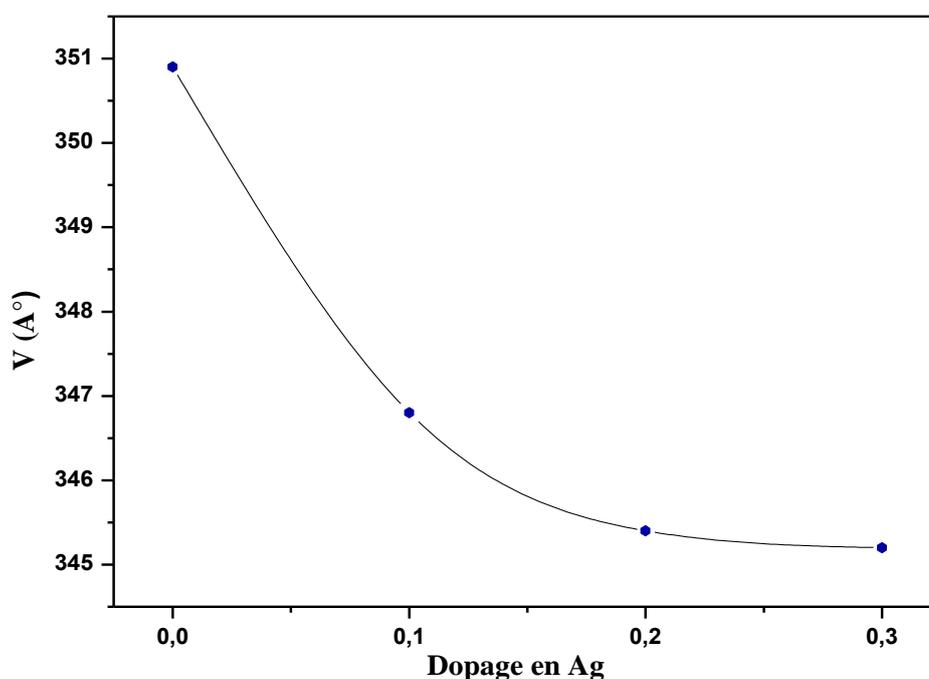


Figure III. 10 : Variation de volume de maille V des composés LSM0, LSMA0.1, LSMA0.2 et LSMA0.3.

III. 3. Variation de la densité

Le résultat obtenu de la densité est représenté sur la figure III. 11. Les valeurs obtenues de la densité indiquent que la substitution sur le site de manganèse par l'élément de l'argent se traduit par une augmentation significative de cette grandeur en fonction du dopage. Notons aussi la bonne corrélation entre la variation de la densité et la diminution du volume de la maille pour nos échantillons élaborés.

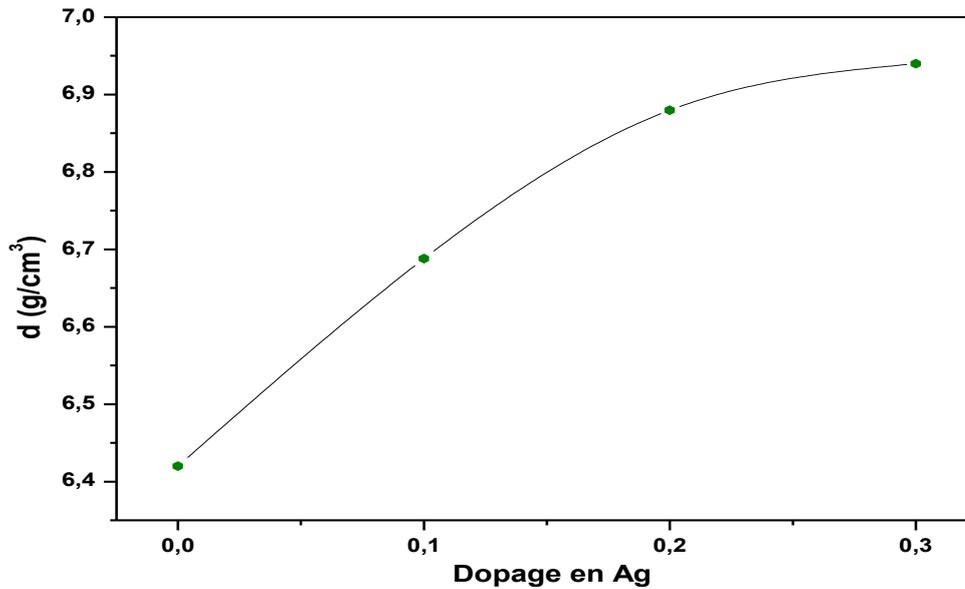


Figure III. 11 : Variation de la densité d des composés

LSM0, LSMA0.1, LSMA0.2, LSMA0.3.

III. 4. Fractions volumiques des phases

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

$$F (\%) \text{ phase } i = \frac{\Sigma I \text{ phase } i}{\Sigma I \text{ Phase Principale} + \Sigma I \text{ phases secondaires}} \times 100$$

Phase i : phase principale ou bien secondaire

F (%): fraction volumique

I : intensité des pics

Le tableau III. 2 donne les pourcentages de la phase principale LSM0 et ceux des phases secondaires Ag et La₂O₃ mentionnées par le symbole (*) et (#) sur les diagrammes de DRX. Le changement de la fraction volumique de LSMO est inversement proportionnel par rapport aux phases secondaires et l'échantillon non dopé présente également une fraction volumique maximale. Ce résultat montre bien l'effet de l'élément dopant sur la cinétique de

formation de la phase recherchée. Donc, on peut supposer que le dopage par l'argent joue le rôle d'un catalyseur qui favorise la formation des phases secondaires.

Tableau III. 2: Pourcentages volumiques des phases LSMO, Ag et La₂O₃.

Echantillon	% Phase Principale (LSMO)	% Phase Secondaire (Ag)	% Phase Secondaire (La ₂ O ₃)
LSM0	100	/	/
LSMA0.1	88.3	2.8	8.9
LSMA0.2	78.1	5.9	16
LSMA0.3	72.9	6.4	20.7

III. 5. Taille moyenne des cristallites

La taille moyenne des cristallites est déterminée à partir de la relation de Deby-Scherrer, en suivant la position de raie plus intense [72] :

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta}$$

D'où :

D : taille moyenne des cristallites en (nm)

λ : Longueur d'onde de la radiation CuK α

β : Largeur à mi- hauteur en (rad).

θ : Angle de Bragg.

Les tailles des cristallites obtenues varient entre 20 nm et 35 nm (figure III. 3). Elles sont proches de celles trouvées par des travaux précédents [73], Ces valeurs sont acceptées tant qu'elles ne dépassent pas les 80 nm accepté par la méthode de Scherrer. Nous

remarquons qu'il y a une augmentation de la taille moyenne des grains pour l'échantillon LSMA0.1 suivi par une diminution de ce paramètre avec l'augmentation de la quantité du dopant jusqu'à $x = 0,3$. Tout changement dans la taille des cristallites engendre des effets sur les propriétés physico-chimiques de ces composés élaborés.

Tableau III. 3 : Valeurs obtenus de $2(\theta)$, θ (radians), β (radians), $\beta \cos \theta$, λ , D (nm) basé sur les diffractogrammes des composés LSM0, LSM0.1, LSM0.2 et LSM0.3.

Echantillon	$2\theta(^{\circ})$	$\theta (^{\circ})$	β (radian)	$\beta \cos \theta$	λ (nm)	D (nm)
LSM0	46.7690	23.3845	0.004465	0.004098	0.15406	33.8345
LSMA0.1	47.1666	23.5833	0.004216	0.003864		35.8835
LSMA0.2	47.1409	23.57045	0.005685	0.005210		26.6130
LSMA0.3	47.0551	23.52755	0.007560	0.006931		20.0049

III. 6. CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE (FTIR-ATR)

Le tracé des courbes de la transmittance en fonction du nombre de longueur d'ondes relative à l'oxyde de manganèse $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ est représenté sur la figure III. 12. Ces courbes ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier de type FTIR-ATR de marque Bruker. Les longueurs d'onde étudiées sont comprises entre 200-2000 cm^{-1} pour l'infrarouge moyen. L'ensemble des spectres présentent deux bandes d'absorption.

D'après des études déjà publiées dans la littérature [74, 75, 76, 77]. La première bande où sa position est autour de 330 cm^{-1} peut être attribuée aux vibrations de déformation angulaire Mn-O-Mn. La seconde bande d'absorption dont sa position au voisinage de 610 cm^{-1} peut être attribuée aux vibrations d'élongation de la liaison Mn-O. Le spectre FTIR (figure III. 12) confirme l'absence de toute phase organique qui a relation avec l'acide citrique utilisé au cours de l'élaboration des échantillons par la méthode sol gel, après le traitement thermique de frittage ou de calcination à haut température.

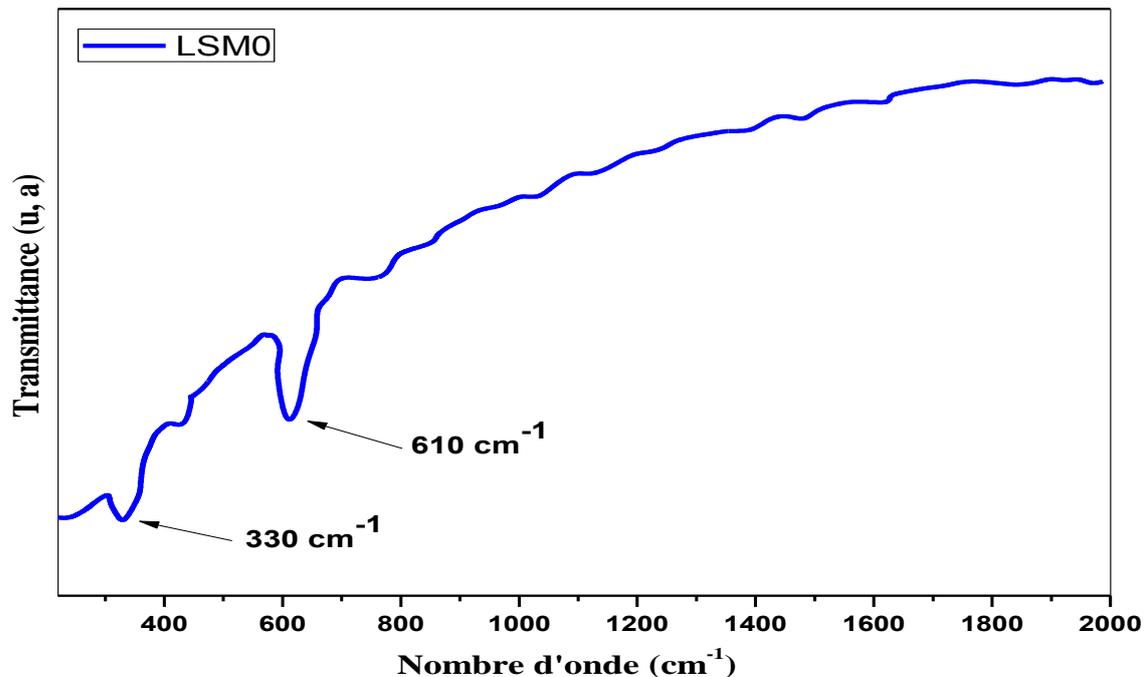


Figure III. 12 : Spectre infrarouge obtenu pour le composé $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$.

III. 7. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) est utilisé pour donner plus d'information sur l'état d'agglomération des particules, la forme des grains, la porosité du matériau ainsi que la taille des pores. Le microscope électronique à balayage nous permet d'avoir une idée sur la morphologie microstructure des échantillons.

La figure III.13, représente la microphotographie au MEB de l'échantillon non dopé LSMO avec un agrandissement de 10000X. Nous remarquons présence simultanée des grains de différentes formes caractéristiques de ce type de matériau. Cette image nous dévoile une matrice relativement compacte avec une porosité apparente due au réarrangement aléatoire des grains [78, 79].

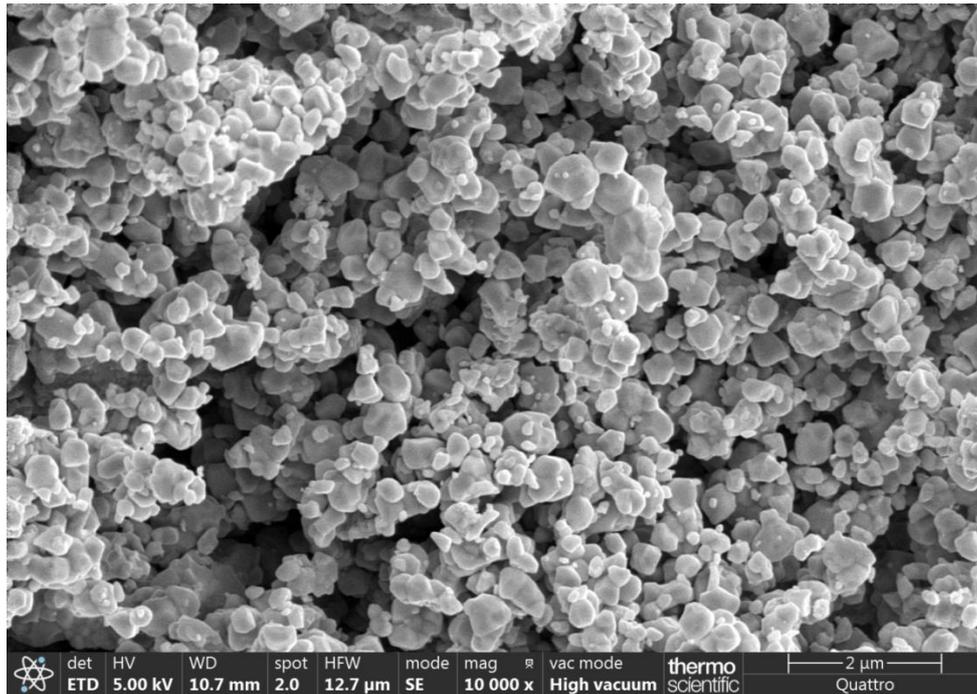


Figure III.13 : Micrographie au MEB de l'échantillon LSMO.

La distribution des particules est estimée par analyse d'image en utilisant le logiciel Image-J. Leur taille moyenne est déterminée à partir d'une analyse statistique du diamètre des particules présentée par un histogramme (figure III.14). Après le traitement de cette image MEB pour une zone contenant environ 80 particules, la surface moyenne et la taille moyenne des particules sont estimées avec des valeurs de l'ordre 2149.321 nm^2 et 52.325 nm , respectivement.

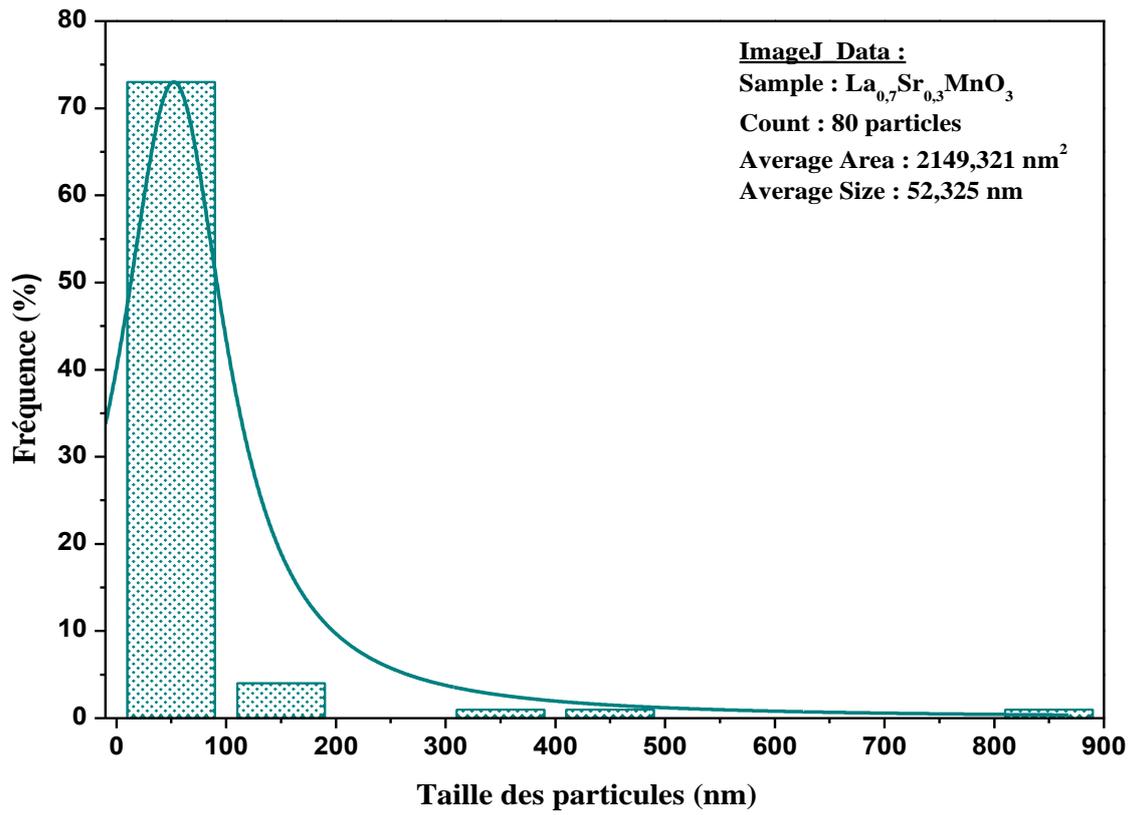


Figure III. 14 : Distribution des particules estimée par le logiciel Image-J.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de ce projet de fin d'études est consacré à la synthèse des oxydes mixtes de type pérovskite sous forme de manganite de lanthane dopé au strontium de formule générale $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. Nous avons étudié l'effet du dopage par l'élément chimique de l'Argent ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ag}_x\text{O}_3$, $x = 0.0, 0.1, 0.2$ et 0.3) sur les caractéristiques structurales et morphologiques de cette pérovskite synthétisée par voie humide de sol-gel. Les échantillons ont été caractérisés par la Diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge (FTIR) et la microscopie électronique à balayage (MEB). Les différents résultats obtenus nous permettent d'arriver aux conclusions suivantes :

La caractérisation par DRX a montré que nos échantillons sont bien cristallisés et ne présentent aucune phase amorphe. Les pics des diffractogrammes sont très étroits ce qui prouve une haute qualité de cristallinité. Tous les échantillons présentent les pics d'intensité considérable revenant à la structure pérovskite recherchée.

L'identification des phases présentes et l'affinement des diffractogrammes pour tous les échantillons élaborés LSM0, LSMA0.1, LSMA0.2 et LSMA0.3 ont été réalisés par les logiciels PANalytical X'pert HighScore et Jana2006. La qualité de l'affinement, jugé par les paramètres R_p , R_{wp} et GOF , a confirmé que la structure cristalline obtenue expérimentalement de la maille pérovskite est acceptable.

Les résultats obtenus montrent que bien l'effet de l'élément dopant sur la cinétique de formation des phases secondaires et le dopage à faible concentration ($x < 0.1$) sera peut être une solution. Les paramètres de maille et son volume sont discutés et sont jugés qu'ils sont très proches de ceux publiés par la communauté scientifique. Les faibles valeurs de la taille moyenne des cristallites peuvent engendrer par la suite des effets sur les propriétés physico-chimiques.

L'étude par spectroscopie infrarouge (IR) pour le composé $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ confirme la présence de deux bandes d'absorption caractéristiques de la phase pérovskite ABO_3 .

L'analyse par la microscopie électronique à balayage nous a permis d'avoir une idée sur la morphologie de surface des grains. Le traitement d'image a été effectué à l'aide du logiciel Image-J afin d'avoir une idée sur la distribution, la surface et la taille moyenne des particules.

En perspective et suite à ce travail réalisé, il sera intéressant de compléter cette étude par des mesures électro-chimiques et de faire élaborer ces oxydes mixtes par d'autres méthodes expérimentales de synthèse.

Références :

- [1] R. Mosdale, Piles à combustibles appliquées aux véhicules, Techniques de l'ingénieur, 2008
- [2] European Commission, European Hydrogen and Fuel Cell projects (EUR 21141), ISBN 92894-8003-3, (2004).
- [3] F. Blein, Clefs CEA N°50/51-Hiver, 87-89 (2004 – 2005) Les piles à combustible à haute température SOFC.
- [4] DJERIOUI, Ammar. Thèse de doctorat, Université de M'sila, 2018
- [5] ABDENEBI, Hafsia, Thèse de doctorat, Université de Batna, 2019.
- [6] OUAGUENI, Thèse de doctorat. Université Mohamed Khider–Biskra, 2021.
- [7] SAOUDEL, Assia. Thèse de doctorat, Université de Jijel, 2021.
- [8] Ben athmane, hemza, Guebroudj, manel Mémoire de master. Université de M'silla, 2021.
- [9] SABAH, Amira. Thèse de doctorat. Université de Jijel, 2021.
- [10] ROTUREAU, David. Thèse de doctorat. ENS des Mines de Saint-Etienne 2005.
- [11] MINH, N.Q.:, soli. Stat. Ion. 174, 271-2672 (2004).
- [12] REKAIK, Mouna. Thèse de doctorat. Université Mohamed Seddik ben Yahia Jijel 2017.
- [13] F, Mosbah, Thèse de doctorat. Université Ferhat Abbas–Sétif, 2010.
- [14] K. C. Wincewicz et al, Journal of Power Sources 140, 280–296, (2005).
- [15] E. Boehm, Thèse de Doctorat de l'Université Bordeaux I, France (2002)
- [16] Y. Zhang et al, Ceramics International 30, 1049–1053, (2004)
- [17] P. Jasinski et al, Solid State Ionics 175, 35–38, (2004)
- [18] C.Lalanne. et al., Journal of the European Ceramic Society, 27(2007)4195.
- [19] GUEMACHE, Abderezak. Thèse de doctorat. Université Mohamed Khider-Biskra, 2017.
- [20] M. Gaudon, Thèse de doctorat, Université de Toulouse III, (2002).
- [21] G. C. Kostoglou et al. Solid State Ionics, 135 (2000) 529.
- [22] V.V.Kharton, F.M.B.Marques, A. Atkinson, Solid state Ionics, 174, (2004), p135.
- [23] MAKHLOUFI, Sofiane. Thèse de doctorat. Université de Biskra, 2016.

- [24] H.I .Wahara. Suzuki Solid State Ionics 61 (1993) 65.
- [25] Site web, <https://s3.production.france-hydrogene.org/uploads/sites/4/2019/03/5.2.6.pdf>
- [26] Yril GAUDILLERE, Thèse de doctorat, Université de bourgogne, 2010.
- [27] RIEU, Mathilde. . Thèse de doctorat. Université de Toulouse, Université Toulouse, 2009.
- [28] N.Q. Minh, Ceramic Fuel-Cells Journal of the American Ceramic Society 76 (1993) 563
- [29] J. Laurencin, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, (2009).
- [30] AL-KATTAN, 2016. Thèse de doctorat. Université Paul Sabatier-Toulouse III.
- [31] P. Stevens, et al. “Piles à combustible”, Techniques de l'Ingénieur D3340, (2000).
- [32] Khellaf Noureddine. Thèse de doctorat .Université Ferhat Abbas Sétif-1 (2018)
- [33] BENAICHA, Abdelhakim. Thèse de doctorat. Université Mohamed Khider-Biskra, 2018.
- [34] KAMEL, Rida. Thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine, 2008.
- [35] LEBSSISSE Lamia. Mémoire de fin d'étude. Université Kasdi Mer bah Ouargla .2016
- [36] ARRAR Amina.. Thèse doctorat. Université de Oran .2018 /2019
- [37] A. Chronos et al., Journal of Alloys and Compounds, 494 (2010) 190.
- [38] A.V. Petrov et al., J. Solid State Chem., 143 (1999) 52.
- [39] Leandro da Conceição et al., Materials characterization 60 (2009) 1417
- [40] K. Tezuka. Al.J. Solide. State Chem.141 -404. 1998
- [41] S.Geller, E.A.Wood, Acta Crystallogr. 9 (1956) 563.
- [42] O.MDller, R.Roy, The Major Ternary Structural Families, Springer, New York, (1974).
- [43] P. Porta, J. Solid. State Chem. 146 (1999) 291.
- [44] BEN MYA Omar, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra 2015.
- [45] ADAIKA, Kaltoum. Thèse de doctorat. Université Mohamed Khider-Biskra, 2015.
- [46] Pauling, The nature of chemical bonds. Cornell University Press, New- York, p. 267
- [47] A. BEN AYAD, thèse doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon (2005)
- [48] BOUTERNIKH, Sara, Mémoire de Master. Université de Jijel, 2020.

- [49] C. Abdellaoui, Mémoire de master, Université de Biskra, 2019.
- [50] Rida Kamel, Cours, département de GP, Université de Jijel.
- [51] Lahcen Driss, Thèse de doctorat, université de Tlemcen (2006).
- [52] GUESMIA K., Saadi A. Mémoire de master, Université de Biskra, 2021.
- [53] ROUIDI, Nedjla et BOUAINE, Mémoire de Master. Université de Jijel, 2022.
- [54] A.G.Murillo, Thèse de l'université Claude Bernard Lyon I (2002).
- [55] OMARI, Elies. Thèse de doctorat. Université de Mohamed kheider Biskra, 2021.
- [56] O. Kherifi, Mémoire de Master, Université de Msila, 2018.
- [57] A. DEMIAL. Thèse de magister. Université de Saad Dahlab-Blida 2012.
- [58] Y. BENLATRECHE, Thèse de Doctorat, IST de Paris, 2011.
- [59] M. Tedjani, M. L. Tedjani, Mémoire de Master, Université d' El Oued, 2018.
- [60] A. Guedri, Mémoire de Master, Université de Tébessi -Tébessa, 2016.
- [61] Lecloux, Mem.Soc.Roy.Sci., Bel., série 1, (1971), p169.
- [62] DIAFI Malika. Thèse de doctorat. Université Mohamed Khider-Biskra 2013.
- [63] FODIL Hanane. Thèse de doctorat. Université Mohamed Khider-Biskra, 2016.
- [64] Weiren Xia et al., Ceram. Int. 43 (2017) 3274.
- [65] G. Venkataiah, P. Venugopal Reddy, Solid State Commun 136 (2005) 114;
- [66] N. Zaidi, S. Mnefgui, J. Dhahri , E.K. Hlil ; J. Magn. Magn. Mater 432 (2017) 511;
- [67] M. Dhahri A. et al., J. Alloys Compd 691 (2017) 578
- [68] V. Petricek et al, Institute of Physics, Praha, Czech Republic, 2006 (JANA2006).
- [69] 1997 JCPDS-international Centre for Diffraction Data. PCPDFWIN V. 1.30
- [70] Nair, C., Mathew, S., Ninan, K., J.Therm.Anal. 37, 2325(1991).
- [71] <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php>
- [72] A.P. Khandale, S.S. Bhoga, Journal of Power Sources 195 (2010) 7974-7982.
- [73] CHADLI, Ilham et al.,. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 80 (2016) p. 598

- [74] Muhammad Ajmal et al., J. Materials Science and Engineering B1 39:164–170. (2007).
- [75] Omar Turkey et al., J.Phys. Chem. Chem.Phys:19 (2017) 6878
- [76] B.M. Nagabhushana. Materials Research Bulletin 41 (2006) 1735.
- [77] E. Sellami et al., J. Magnetism and Magnetic Materials 465 (2018) 762.
- [78] Berger D. et al., J Eur Ceram. Soc 27 (2007) 4395.
- [79] JH Choi et al , Journal of Power Sources, 87 , (2000) 92.

Annexes

Annexes 1 :
Fiches JCPDS-ICCD

1. LSMO

Date: 20/05/2023 Time: 16:39:48

File: SGM

User: acer

Name and formula

Reference code: **01-089-0649**

Compound name: Lanthanum Strontium Manganese Oxide
ICSD name: Lanthanum Strontium Manganese Oxide

Empirical formula: $\text{La}_{0.7}\text{Mn}_{0.99}\text{O}_3\text{Sr}_{0.28}$
Chemical formula: $(\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.28})\text{Mn}_{0.990}\text{O}_3$

Crystallographic parameters

Crystal system: Rhombohedral
Space group: R-3c
Space group number: 167

a (Å): 5,5058
b (Å): 5,5058
c (Å): 13,3547
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 120,0000

Calculated density (g/cm³): 6,37
Volume of cell (10⁶ pm³): 350,59
Z: 6,00

RIR: 5,62

Subfiles and Quality

Subfiles Corrosion
Inorganic
Modelled additional pattern

Quality Calculated (C)

Comments

ICSD collection code: 082194
Creation Date: 01/01/1970
Modification Date: 01/01/1970
ICSD collection code: 082194
Calculated Pattern Original Remarks: REM XDP
Calculated Pattern Original Remarks: REM RVP
Test from ICSD: At least one TF implausible
Temperature Factor ITF

References

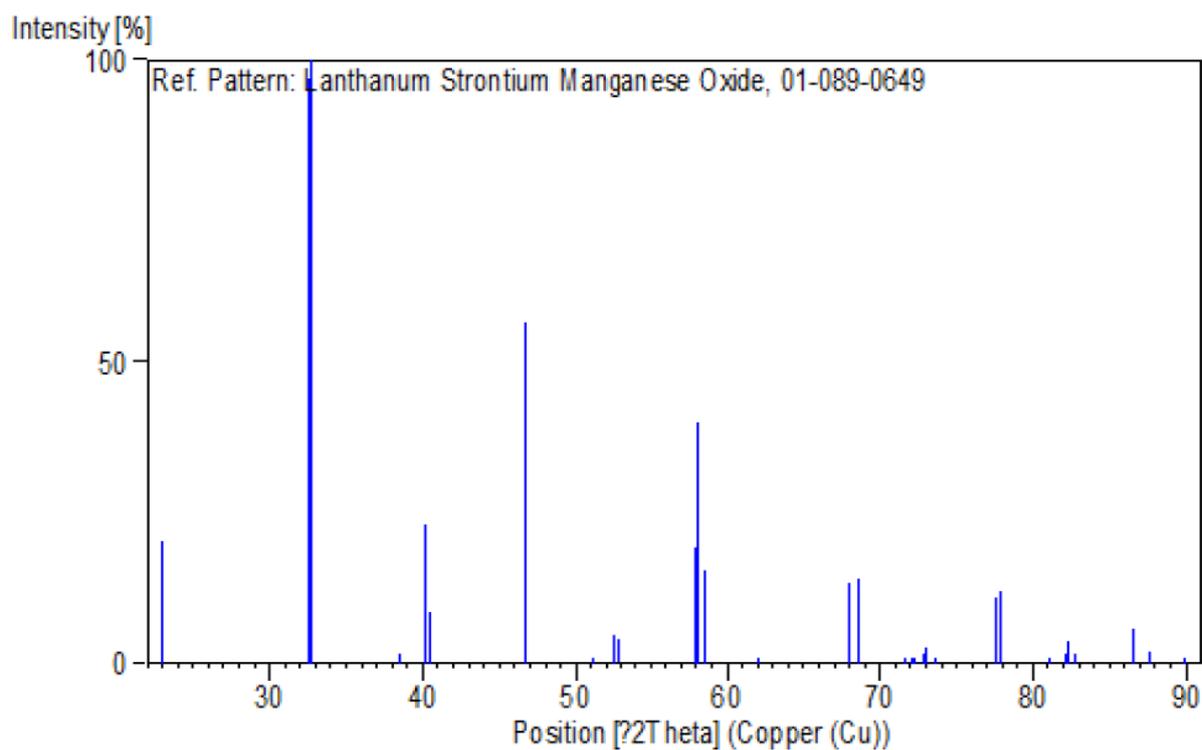
Primary reference:
Structure:

Calculated from ICSD using POWD- 12++
Shimura, T., Hayashi, T., Inaguma, Y., Itoh, M., *J. Solid State Chem.*, **124**, 250, (1996)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	1	2	3,88039	22,900	20,3
2	1	1	0	2,75290	32,498	96,9
3	1	0	4	2,73489	32,718	100,0
4	1	1	3	2,34136	38,416	1,5
5	2	0	2	2,24526	40,129	23,1
6	0	0	6	2,22578	40,496	8,4
7	0	2	4	1,94020	46,784	56,8
8	2	1	1	1,78601	51,100	0,4
9	1	2	2	1,73994	52,555	4,7
10	1	1	6	1,73083	52,853	4,1
11	3	0	0	1,58939	57,979	19,3
12	2	1	4	1,58590	58,119	39,8
13	0	1	8	1,57557	58,537	15,6
14	1	2	5	1,49393	62,078	0,2
15	2	2	0	1,37645	68,060	13,5
16	2	0	8	1,36744	68,571	14,2
17	1	3	1	1,31601	71,653	0,3
18	2	1	7	1,31009	72,027	0,1
19	1	1	9	1,30619	72,276	0,1
20	3	1	2	1,29725	72,853	1,6
21	3	0	6	1,29346	73,101	2,6
22	1	0	10	1,28598	73,596	0,9
23	1	3	4	1,22951	77,586	11,1
24	1	2	8	1,22468	77,950	12,0
25	3	1	5	1,18514	81,078	0,2
26	0	4	2	1,17349	82,055	1,5
27	2	2	6	1,17068	82,294	3,8
28	0	0	10	1,16513	82,772	1,8
29	4	0	4	1,12263	86,653	5,7
30	0	0	12	1,11289	87,603	2,1
31	3	2	1	1,09024	89,908	0,1

Stick Pattern



2. La₂O₃

Date: 15/05/2023 Time: 14:53:44

File: 00-001-0718

User: acer

Name and formula

Reference code: 00-002-0688

Compound name: Lanthanum Oxide
ICSD name: Lanthanum Oxide

Empirical formula: La₂O₃
Chemical formula: La₂O₃

Crystallographic parameters

Crystal system: hexagonal
Space group: P-3m1
Space group number: 164

a (Å): 3,9450
b (Å): 3,9450
c (Å): 6,1510
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 120,0000

Measured density (g/cm³): 6,51
Volume of cell (10⁶ pm³): 82,90
RIR: -

Status, subfiles and Quality

Status: Marked as deleted by ICDD
Subfiles: Alloy, metal or intermetallic
Inorganic
Quality: Blank (B)

Comments

Color: Colorless
Creation Date: 01/01/1970
Modification Date: 01/01/1970
Deleted Or Rejected By: Deleted by NBS card
Color: Colorless
Melting Point: 2315.

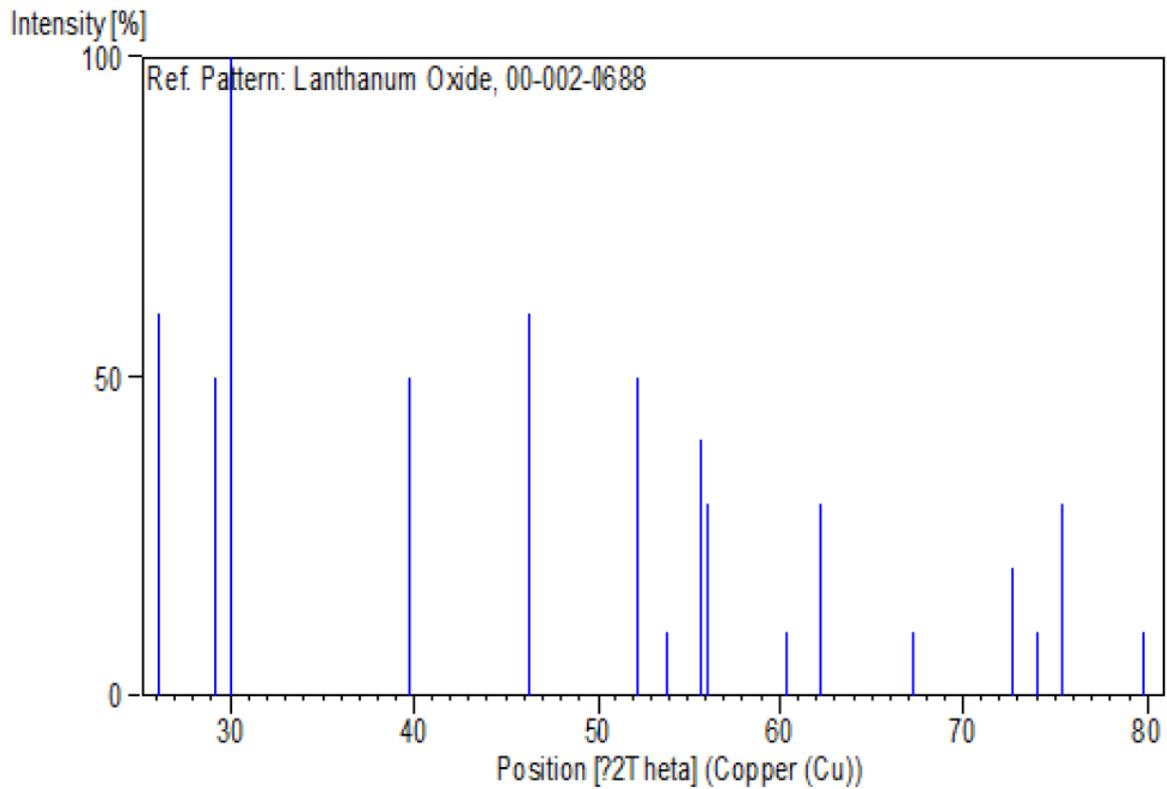
References

Primary reference: General Electric Company, Wembley, England, UK., *Private Communication*
Structure: *The Structure of Crystals, 1st Ed.*

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	0	0	3,41000	26,111	60,0
2	0	0	2	3,06000	29,160	50,0
3	1	0	1	2,97000	30,064	100,0
4	1	0	2	2,27000	39,673	50,0
5	1	1	0	1,96000	46,284	60,0
6	1	0	3	1,75000	52,230	50,0
7	2	0	0	1,70000	53,888	10,0
8	2	0	1	1,65000	55,660	40,0
9				1,64000	56,029	30,0
10	0	0	4	1,53000	60,459	10,0
11	2	0	2	1,49000	62,260	30,0
12	1	0	4	1,39000	67,307	10,0
13	2	1	0	1,30000	72,675	20,0
14				1,28000	73,997	10,0
15	2	1	1	1,26000	75,374	30,0
16	2	1	2	1,20000	79,870	10,0

Stick Pattern



3. Ag

Date: 20/05/2023 Time: 11:48:29

File: 00-001-0574

User: acer

Name and formula

Reference code: 00-002-1098

Compound name: Silver

PDF index name: Silver

Empirical formula: Ag

Chemical formula: Ag

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic

Space group: Fm-3m

Space group number: 225

a (Å): 4,0772

b (Å): 4,0772

c (Å): 4,0772

Alpha (°): 90,0000

Beta (°): 90,0000

Gamma (°): 90,0000

Measured density (g/cm³): 10,10

Volume of cell (10⁶ pm³): 67,78

Z 4,00

RIR: -

Status, subfiles and Quality

Status: Marked as deleted by ICDD

Subfiles Inorganic

Quality Doubtful (O)

Comments

Color: Silver white

Creation Date: 01/01/1970

Modification Date: 01/01/1970

Deleted Or Rejected By: Deleted: Weissmann parcel of September 1958. Melting Point: 960.5. Color: Silver white

References

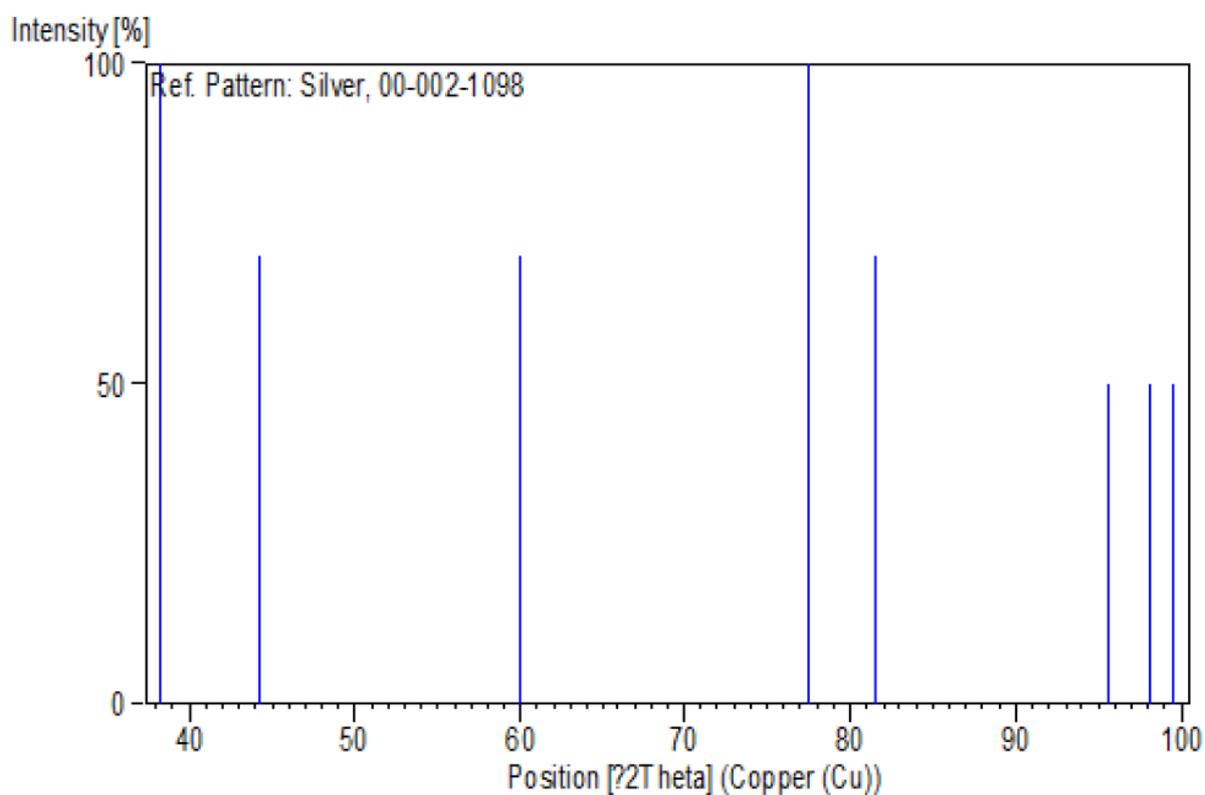
Primary reference: *British Museum (Natural History)*

Structure: *Dana's System of Mineralogy, 7th Ed.*

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	2,35000	38,269	100,0
2	2	0	0	2,05000	44,142	70,0
3				1,54000	60,026	70,0
4	3	1	1	1,23000	77,549	100,0
5	2	2	2	1,18000	81,506	70,0
6				1,04000	95,578	50,0
7	4	0	0	1,02000	98,085	50,0
8				1,01000	99,401	50,0

Stick Pattern



Annexes 2

TABLEAUX

D’AFFINEMENT



Refinement program
Structure: LSMO
11:52:16 01-06-23

Last screen information window:

|Profile R factors: [2998/47+1], Damping factor: 1.0000
|GOF = 0.24 Rp = 5.34 wRp = 10.54
|Last wRp: 10.58 10.54 10.54 10.54 10.54 10.54 10.54 10.54
Maximum change/s.u.: -0.0391 for bckg12

Refinement program
Structure: LSMO
11:52:16 01-06-23

=====
=====

LSMO	a	b	c	alpha	beta	gamma	Volume	Density	
4	5.505820*	5.505820	13.36457	90.00000	90.00000	120.0000	350.8565	6.430624	0.12
5	5.505935*	5.505935	13.36484	90.00000	90.00000	120.0000	350.8783	6.430224	0.08
6	5.506007*	5.506007	13.36501	90.00000	90.00000	120.0000	350.8920	6.429973	0.05
7	5.506056*	5.506056	13.36513	90.00000	90.00000	120.0000	350.9014	6.429800	0.03
8	5.506087*	5.506087	13.36520	90.00000	90.00000	120.0000	350.9073	6.429692	0.02
9	5.506107	5.506107	13.36525	90.00000	90.00000	120.0000	350.9110	6.429624	
su	0.000924	0.000000	0.00227	0.00000	0.00000	0.0000	0.1175	0.002152	

=====
=====



Refinement program
Structure: LSMA0.1
14:04:41 20-05-23

Last screen information window:

|Profile R factors: [3750/50+1], Damping factor: 1.0000
|GOF = 0.66 Rp = 7.40 wRp = 11.83
|Last wRp: 18.16 13.77 13.88 14.06 13.36 12.11 12.02 12.15
Maximum change/s.u.: -3.0436 for a [La2O3]

Refinement program
Structure: LSMA0.1
14:04:41 20-05-23

=====
=====
LSMO a b c alpha beta gamma Volume Density
5 5.473622 5.473622 13.36460 90.00000 90.00000 120.0000 346.2091 6.688594* -1.54
6 5.473016 5.473016 13.36397* 90.00000 90.00000 120.0000 346.1163 6.690392 0.47
7 5.472796 5.472796 13.36475* 90.00000 90.00000 120.0000 346.1086 6.690543 0.78
8 5.472734 5.472734 13.36584* 90.00000 90.00000 120.0000 346.1291 6.690145 0.44
9 5.472863* 5.472863 13.36645 90.00000 90.00000 120.0000 346.1611 6.689525 0.89
10 5.473219 5.473219 13.36889 90.00000 90.00000 120.0000 346.8244 6.688931
su 0.000402 0.000000 0.00143 0.00000 0.00000 0.0000 0.0472 0.000915
=====
=====



Refinement program
Structure: LSMA0.2
13:26:34 20-06-23

Last screen information window:

|Profile R factors: [3750/50+1], Damping factor: 0.2500
|GOF = 0.62 Rp = 7.54 wRp = 12.02
|Last wRp: 11.45 11.53 11.55 11.53 11.42 11.54 11.43 11.44
Maximum change/s.u.: -0.9222 for bckg6

Refinement program
Structure: LSMA0.2
13:26:34 20-06-23

=====

LSMO	a	b	c	alpha	beta	gamma	Volume	Density	
5	5.461887	5.461884	13.37126	90.00000	90.00000	120.0000	345.1269	6.882878*	0.48
6	5.461896	5.461896	13.37119	90.00000	90.00000	120.0000	345.1268*	6.882881	0.63
7	5.461870	5.461870	13.37132	90.00000	90.00000	120.0000	345.1269*	6.882879	0.53
8	5.461839	5.461839	13.37136*	90.00000	90.00000	120.0000	345.1240	6.882937	0.47
9	5.461822	5.461822	13.37149*	90.00000	90.00000	120.0000	345.1251	6.882915	0.45
10	5.461795	5.461795	13.37173	90.00000	90.00000	120.0000	345.4530	6.882858	
su	0.000567	0.000000	0.00213	0.00000	0.00000	0.0000	0.0647	0.001297	

=====



Refinement program
Structure: LSMA0.3
15:29:40 01-06-23

Last screen information window:

|Profile R factors: [3751/50+1], Damping factor: 1.0000
|GOF = 0.70 Rp = 7.18 wRp = 11.73
|Last wRp: 11.67 11.75 11.69 11.65 11.65 11.67 11.73 11.74
Maximum change/s.u.: 1.0662 for c [La2O3]

Refinement program
Structure: LSMA0.3
15:29:40 01-06-23

=====
=====

LSMO	a	b	c	alpha	beta	gamma	Volume	Density	
5	5.464396	5.464396	13.37145	90.00000	90.00000	120.0000	345.5295*	6.947433	0.25
6	5.464352	5.464352	13.37121	90.00000	90.00000	120.0000	345.5172	6.947679*	0.39
7	5.464396	5.464396	13.37975*	90.00000	90.00000	120.0000	345.4850	6.948324	0.26
8	5.464449	5.464449	13.37859	90.00000	90.00000	120.0000	345.4615	6.948794*	0.50
9	5.464513	5.464513	13.37901*	90.00000	90.00000	120.0000	345.4805	6.948414	0.36
10	5.460450	5.460450	13.37213	90.00000	90.00000	120.0000	345.2932	6.947422	
su	0.001252	0.000000	0.00434	0.00000	0.00000	0.0000	0.1514	0.003027	

=====
=====

Résumé

Dans ce travail, notre contribution a porté sur la synthèse par la voie sol-gel des oxydes mixtes de type pérovskite de formule $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-x}Ag_xO_3$ dopés par l'argent ($x = 0, 0.1, 0.2$ et 0.3) et l'étude de son effet sur les propriétés structurales et morphologiques. Les échantillons élaborés sont caractérisés par différentes techniques telles que la Diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (FTIR) et la microscopie électronique à balayage (MEB). L'identification des phases présentes et l'affinement des paramètres structuraux à partir des diffractogrammes obtenus sont réalisés par les logiciels PANalytical X'pert HighScore et Jana2006. Le traitement d'image de micrographie est effectué à l'aide du logiciel Image-J afin d'avoir une idée sur la distribution, la surface et la taille moyenne des particules.

Mots clés : Phase LSM ; SOFC ; Sol-gel ; dopage ; propriétés structurales.

Abstract

In this work, our contribution focused on the synthesis by the sol-gel route of mixed oxides of the perovskite type of formula $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-x}Ag_xO_3$ doped with silver ($x = 0, 0.1, 0.2$ and 0.3) and the study of its effect on structural and morphological properties. The samples elaborated are characterized by different techniques such as X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM). The identification of the phases and the refinement of the structural parameters from the diffractograms obtained are carried out by the software PANalytical X'pert High Score and Jana2006. Micrograph image processing is performed using Image-J software in order to get an idea about the distribution, surface area and average particle size.

Keywords: Phase LSM, SOFC, Sol-gel, Doping, Structural property.

ملخص

في هذا العمل ركزت مساهمتنا على التحضير عن طريق gel sol للأكاسيد المختلطة من نوع البيروفسكايت من الصيغة $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-x}Ag_xO_3$ مطعم بالفضة ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) و دراسة تأثيره على الخصائص البنيوية و المظهرية. تتميز العينات المحضرة بتقنيات مختلفة مثل التحليل الطيفي للأشعة السينية (DRX) و التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR) و المسح المجهر الإلكتروني (MEB). يتم تحديد الأطوار الموجودة و تحسين المعلمات الهيكلية انطلاقاً من الانعراج الذي تم الحصول عليه بواسطة البرنامج (PANalytical X'pert HighScore) و Jana2006. يتم إجراء معالجة الصور بالميكرو غراف باستخدام برنامج Image-J للحصول على فكرة حول التوزيع و مساحة السطح و متوسط حجم الجسيمات.

الكلمات المفتاحية : الطور LSM ، SOFC ، طريقة الهلام ، الخصائص البنيوية.