



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences Exactes et SNV
Sciences de la Matière

MÉMOIRE DE MASTER

Sciences de la matière
CHIMIE
CHIMIE DES MATERIAUX

Réf. :

Présenté et soutenu par :

TAOUAI Saliha

Le : Lundi 19 Juin 2023

Synthèse et caractérisation d'un oxyde mixte $ZnSb_2O_4$

Jury :

| | | | |
|------------------------|-----|----------------------|-----------|
| Dr. Fatima Zohra SRITI | MCA | Université de Biskra | Président |
| Dr. Karima BOUNAB | MCA | Université de Biskra | Examineur |
| Dr. Rachid MAKHLOUFI | MCA | Université de Biskra | Encadrant |

Année universitaire : 2022/ 2023

Remerciements

Je remercie ALLAH qui m'a aidé et m'a donné la patience et le courage durant ces longues années d'étude.

Le travail de ce mémoire a été réalisé au laboratoire de recherche de Chimie Appliquée (LCA) et le laboratoire pédagogique de Chimie de département Sciences de la Matière à l'université Mohammed Khider de Biskra.

J'adresse mes vifs remerciements à mon encadrant Dr. MAKHLOUFI Rachid, Maître de conférences A à l'université de Biskra pour l'orientation, la confiance, la patience qui a constitué un apport considérable sans lequel ce travail n'aurait pas pu être mené au bon port.

Je remercie respectueusement, Madame Dr. SRITI Fatima Zohra, Maître de conférences A à l'Université de Biskra, qui me fait le grand honneur de présider mon Jury de mémoire.

Je remercie bien sincèrement Madame Dr. BOUNAB Karima, Maître de conférences A à l'Université de Biskra, d'avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie également Monsieur le Professeur SOLTANI Mohammed Toufik, directeur du Laboratoire de Physique photonique et nanomatériaux multifonctionnels, pour la qualité excellente des spectres FTIR.

Je tiens particulièrement à remercier CHARIF Rania, Doctorante au laboratoire de recherche Chimie Appliquée. Qu'elle trouve ici ma profonde gratitude pour ses encouragements et sa disponibilité.

Enfin, je remercie tous les Ingénieurs du laboratoire pédagogique de Chimie qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Je dédie mes efforts pour faire ce travail à ma raison d'être, mes chers parents :

À mon cœur et ma chère mère, à la personne qui me donne l'espoir mon cher père.

À mes chères sœurs : Warida, Bahidja, Scumia, Maïssa, Abta, Chahra.

À mes chers frères : Ali, Elkhier, Imad.

Je souhaite que dieu leur préserve une longue vie.

À mes amies proches : Romaiïssa, Souhila, Houda, Rania pour leur compagnie et bons moments passés ensemble.

À toutes les personnes qui occupent une place dans ma vie.

Touai Saliha



Liste des figures

CHAPITRE I

| | | |
|---------------------|---|-----------|
| Figure I.1 : | Illustration des structures, synthèses, stratégies et applications des spinelles | 3 |
| Figure I.2 : | Représentation par polyèdres de coordination de la structure spinelle | 4 |
| Figure I.3 : | Structures représentatives de (a) un spinelle normal ($MgAl_2O_4$), (b) un spinelle inverse ($NiFe_2O_4$) et (c) un spinelle mixte ou complexe ($CuAl_2O_4$). Les polyèdres verts et violets correspondent respectivement aux sites d'occupation des métaux octaédriques et tétraédriques | 6 |
| Figure I.4 : | Vue en projection de la maille de $ZnSb_2O_4$ | 10 |
| Figure I.5 : | Vue en projection de la maille de $ZnSb_2O_6$ | 12 |

CHAPITRE II

| | | |
|----------------------|--|-----------|
| Figure II.1 : | Les étapes de synthèse par la méthode céramique | 15 |
| Figure II.2 : | Les réactions physico-chimiques au sein de matériau | 16 |
| Figure II.3 : | Les étapes principales de méthode coprécipitation | 18 |
| Figure II.4 : | Principe de la diffraction de rayon X | 19 |
| Figure II.5 : | Diffraction automatique à poudre de type RIGAKU, Mini Flex 600 | 20 |
| Figure II.6 : | Spectromètre Perkin Elmer FT-IR Spectrum Two | 21 |

CHAPITRE III

| | | |
|------------------------|--|-----------|
| Figure III.1 : | Les produits (réactifs) utilisés dans la synthèse. | 22 |
| Figure III.2 : | Schéma de du cycle de calcination d'échantillon (1). | 24 |
| Figure III.3 : | Schéma de du cycle de calcination d'échantillon (2). | 24 |
| Figure III.4 : | Les étapes de la méthode céramique : (a) pesé, (b) mélange avec l'acétone (c) broyage, (d) calcination | 25 |
| Figure III.5 : | Les étapes de méthode de sel fondu : (a) mélange et broyage, (b) calcination, (c) rebroyage, (d) lavage. | 26 |
| Figure III.6 : | Les étapes de méthode coprécipitation : (a) pesée, (b) agitation dans éthanol, (c) titrage avec NaOH, (d) lavage, (e) séchage dans l'étuve, (f) broyage. | 27 |
| Figure III.7 : | Diffraction des RX de l'échantillon (1). | 29 |
| Figure III.8 : | Diffraction des RX de l'échantillon (2). | 29 |
| Figure III.9 : | Diffraction des RX de l'échantillon (3). | 30 |
| Figure III.10 : | Diffraction des RX de l'échantillon (4). | 30 |
| Figure III.11 : | Diffraction des RX de l'échantillon (5) | 31 |
| Figure III.12 : | Spectres infra-rouge des échantillons (1), (2), (3), (4) et (5). | 32 |

Liste de tableaux

| | Page |
|---|-------------|
| Tableau I.1 : Paramètres cristallins de ZnSb_2O_4 | 9 |
| Tableau I.2 : Paramètres cristallins de ZnSb_2O_6 | 11 |
| Tableau III.1 : Caractéristiques et provenance des réactifs de départ. | 23 |
| Tableau III.2 : Les conditions de synthèse des cinq échantillons. | 28 |
| Tableau III.3 : Nombre d'onde de ZnSb_2O_6 dans le spectre FTIR avec les valeurs de référence. | 33 |

Sommaire

SOMMAIRE

Remerciements

Dédicace

Sommaire i

Liste des figures iii

Liste des tableaux iv

Introduction générale 1

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. Introduction 3

I.2. Historique 3

I.3. Description de la structure spinelle AB_2O_4 4

I.4. Les trois types des spinelles 5

I.4.1. Spinelles directs 5

I.4.2. Spinelles inverses 5

I.4.3. Spinelles mixtes 5

I.5. Conditions de la structure spinelle 7

I.6. Propriétés de spinelle 7

I.6.1. Propriétés magnétiques 7

I.6.2. Propriétés optiques 7

I.6.3. Propriétés électroniques 7

I.7. Les défauts dans le spinelle 8

I.8. Propriétés structurales de $ZnSb_2O_4$ 9

I.9. Applications de $ZnSb_2O_4$ 11

I.10. L'oxyde mixte $ZnSb_2O_6$ 11

Chapitre II : Méthodes de Synthèse et Techniques de Caractérisation

II.1. Introduction 14

II.2. Méthodes de préparation des oxydes 14

II.2.1. Méthode céramique 14

II.2.2. Méthode de sel(s) fondu(s) 16

II.2.3. Méthode de coprécipitation 17

II.3. Méthodes de caractérisation 18

| | |
|--|----|
| II.3.1. Diffraction des rayons X (DRX) | 18 |
| II.3.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) | 20 |
| Chapitre III : Résultats et discussion | |
| III.1. Introduction : | 22 |
| III.2. Les produits de départ | 22 |
| III.3. Méthodes de synthèse | 23 |
| III.3.1. Synthèse par la méthode céramique | 23 |
| III.3.2. Synthèse par la méthode sel(s) fondu(s) | 25 |
| III.3.3. Synthèse par coprécipitation | 26 |
| III.4. Techniques de caractérisation | 28 |
| III.4.1. Analyse par diffraction des rayons x sur poudre (DRXP) | 28 |
| III.4.2. Analyse par spectroscopie infra-rouge (FTIR) | 32 |
| Références bibliographiques | 34 |
| Conclusion Générale | 36 |

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

Les composés de structure spinelle sont une classe de composés chimiques qui présentent une structure cristalline particulière appelée structure spinelle de formule AB_2O_4 . Cette structure est caractérisée par un arrangement tridimensionnel d'ions métalliques disposés de manière régulière, où A et B représentent des cations métalliques occupant les sites octaédriques et tétraédriques de la structure. Le nom "*spinelle*" vient de la similitude avec le minéral naturel appelé le spinelle $MgAl_2O_4$, qui a été la première substance à révéler cette structure [1-5].

Les composés de structure spinelle présentent une large gamme de propriétés physiques et chimiques, ce qui en fait des matériaux polyvalents utilisés dans de nombreux domaines. Ils sont souvent des semi-conducteurs, des isolants électriques ou des conducteurs ioniques, en fonction de la nature des cations métalliques et de leur arrangement [1-5].

Ces composés ont également des applications importantes dans des domaines tels que l'électronique, l'optique, la catalyse et l'électrochimie. Par exemple, certaines spinelles sont utilisées comme matériaux de cathode dans les batteries lithium-ion, en raison de leur capacité à stocker et à libérer des ions lithium de manière réversible [6-7].

Parmi les spinelles le plus étudiés ces dernières années, l'antimonate de zinc $ZnSb_2O_4$. Il est un matériau céramique typique avec d'excellentes propriétés électriques et magnétiques [8-10]. L'étude de leurs propriétés physicochimiques intègre plusieurs des branches de la chimie.

Dans le cadre du travail de ce mémoire nous sommes intéressés à la synthèse de la phase spinelle $ZnSb_2O_4$, par trois méthodes différentes : la méthode céramique (voie solide), la méthode de coprécipitation et la méthode du sel fondu.

Introduction générale

Notre manuscrit est structuré en trois chapitres :

- ✎ Dans le premier chapitre, nous avons présenté de façon générale les oxydes mixtes de structure type spinelle notamment ZnSb_2O_4 .
- ✎ Le deuxième chapitre décrit les différentes techniques expérimentales de synthèse et de caractérisation utilisées pour mener à bien ce travail : méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre et analyse spectroscopique infrarouge.
- ✎ Dans le troisième et dernier chapitre, nous présentons les résultats obtenus expérimentalement et leur discussion.

Chapitre I :

Etude bibliographique

Chapitre I : Etude Bibliographique

I.1. Introduction :

Ce premier chapitre présente l'état de l'art, nous rappelons en générale la définition des spinelles ainsi que leurs propriétés et applications.

I.2. Historique :

La structure du spinelle a été déterminée pour la première fois par Bragg et Nishikwa en 1915. Son nom vient du latin « SPINA », signifiant épine, et se rapporte à des cristaux pointus aux arêtes très vives. Les premiers spinelles provenaient principalement du Sri Lanka. Certains spinelles sri-lankais rares présentent des variations de couleur allant du bleu violet au violet [11]. La figure I.1 illustre les méthodes de synthèse, les stratégies et les applications des spinelles.

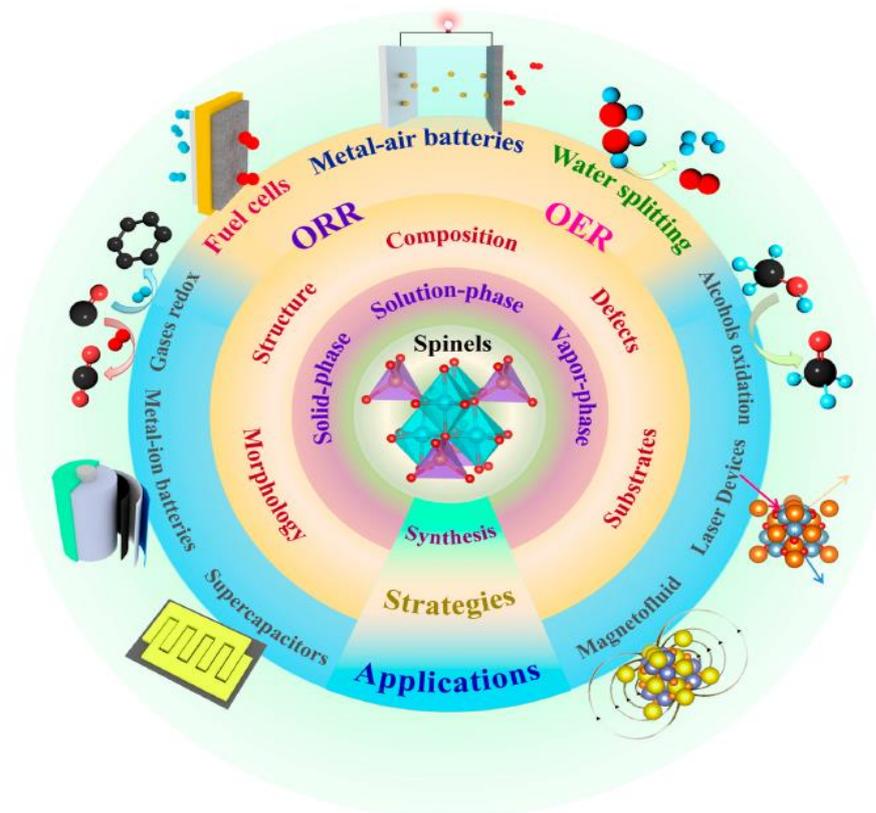


Figure I.1 : Méthodes de synthèse, stratégies et applications des spinelles [12].

I.3. Description de la structure spinelle AB_2O_4 :

Le spinelle est une gemme naturelle précieuse composé d'oxyde mixte de magnésium et d'aluminium ($MgAl_2O_4$).

Une maille de spinelle cubique conventionnelle se compose de quatre mailles unitaires primitives contenant 32 anions et 24 cations, formant un réseau cubique à faces centrées, comme illustré à la Figure I.2. Cette maille cubique contient 96 sites interstitiels. Cependant, dans les composés AB_2O_4 , seuls 24 sites sont occupés par des cations. Sur les 64 espaces tétraédriques qui existent entre les anions, 8 sont occupés par des cations. Les 16 cations restants occupent la moitié des 32 espaces octaédriques. Dans la structure spinelle, les octaèdres partagent des arêtes entre eux alors que les tétraèdres partagent des sommets avec les octaèdres.

Pour les structures compliquées comme celle de spinelle, il est souvent pratique de décrire la structure en termes de polyèdres de coordination autour des cations interstitiels, et la manière dont ces polyèdres (tétraèdres T et les octaèdres O) sont reliés entre eux en partageant des sommets, des arêtes ou des faces. Les anions sont aux sommets des polyèdres.

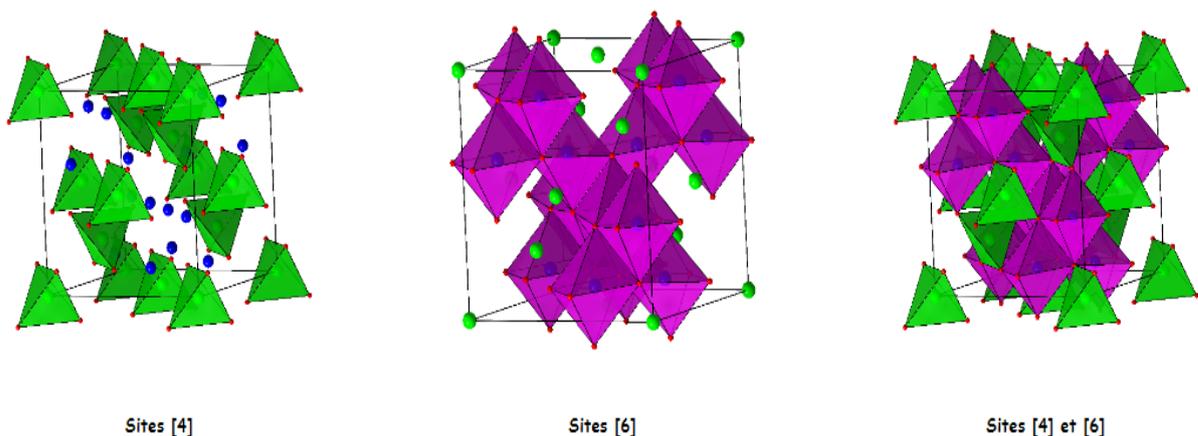


Figure I.2 : Représentation par polyèdres de coordination de la structure spinelle [13].

I.4. Les trois types de spinelles :

Il existe trois types de structures spinelles :

- Spinelles directs.
- Spinelles inverses.
- Spinelles mixtes ou intermédiaires.

Il convient de noter que la configuration du spinelle peut influencer certaines de ses propriétés, notamment ses propriétés électroniques, magnétiques et optiques. Par exemple, le spinelle inverse peut présenter des propriétés magnétiques plus fortes en raison de la disposition des cations divalents dans les sites octaédriques. [1-12]

I.4.1. Spinelles directs :

Généralement, la distribution des cations est représentée par $[A]_T[B_2]_O O_4$. Où les sites tétraédriques sont occupés par les cations divalents et les sites octaédriques sont occupés par les cations trivalents.

Dans ce cas, on parle de distribution normale et le spinelle est dit normal ou direct. Les spinelles directs les plus connus sont la ferrite de zinc ($ZnFe_2O_4$) et la ferrite de cuivre ($CuFe_2O_4$).

I.4.2. Spinelles inverses :

La deuxième distribution extrême des cations est $[B]_T[AB]_O O_4$, où les positions tétraédriques sont occupées par la moitié des ions trivalents et les positions octaédriques sont occupées par les ions trivalents et divalents. Est un spinelle inverse.

I.4.3. Spinelles mixtes :

Dans ce cas, la distribution intermédiaire est caractérisée par le degré d'inversion cationique $[A_{1-\delta}B_\delta]_T [A_\delta B_{2-\delta}]_O O_4$, où δ est le degré d'inversion avec des valeurs allant de 0 pour le spinelle normal ou direct à 1 pour le spinelle inverse ou indirect. Ce paramètre est fortement dépendant du procédé d'élaboration de ces spinelles.

Cette variante de la structure spinelle est dite spinelle mixte ou intermédiaire dans laquelle les cations divalents et les cations trivalents peuvent occuper à la fois les sites

Chapitre I : Etude Bibliographique

tétraédriques et les sites octaédriques de la structure spinelle. Cette configuration permet d'obtenir une plus grande variété de compositions chimiques et de propriétés. La présence de cations différents dans les sites tétraédriques et octaédriques peut modifier les propriétés du spinelle mixte. Par exemple, cela peut influencer la conductivité électrique, les propriétés magnétiques, la couleur et d'autres caractéristiques physiques et optiques. Contrairement au spinelle normal (direct) et au spinelle inverse (indirect), dans lesquels les cations occupent exclusivement soit les sites tétraédriques, soit les sites octaédriques.

La figure I.3 donne un exemple pour chaque type de structure spinelle ; un spinelle normal (MgAl_2O_4) ; un spinelle inverse (NiFe_2O_4) et un spinelle mixte ou complexe (CuAl_2O_4).

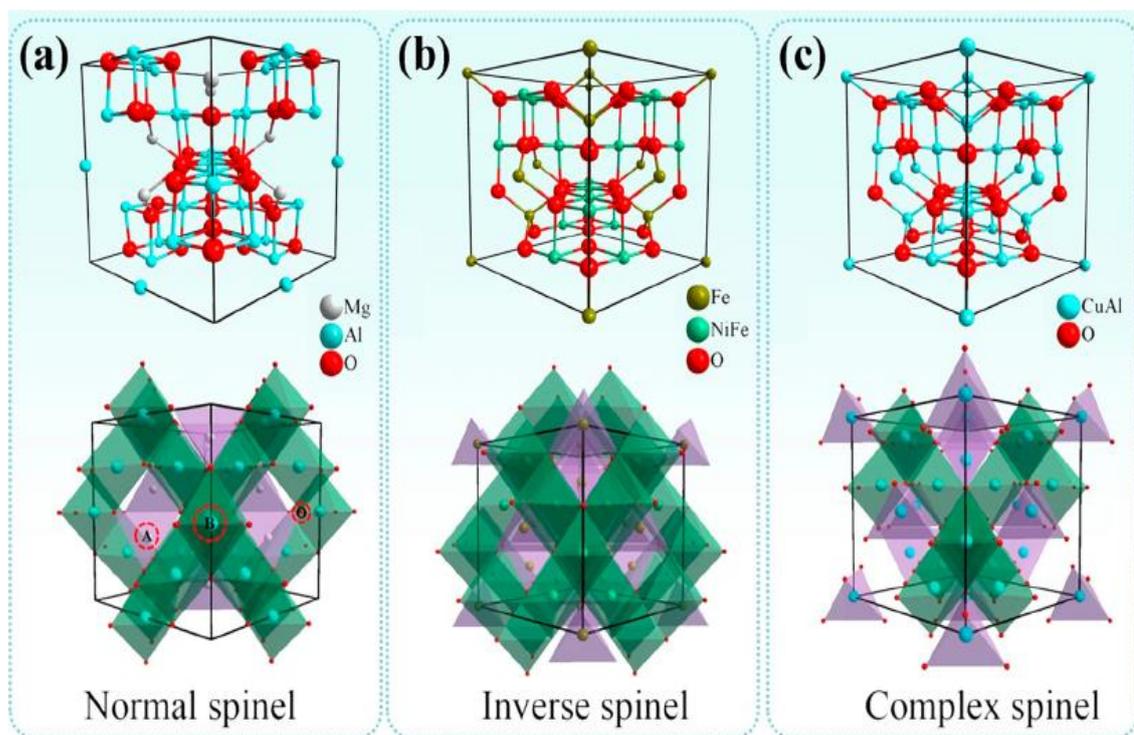


Figure I.3 : Structures représentatives de (a) un spinelle normal (MgAl_2O_4), (b) un spinelle inverse (NiFe_2O_4) et (c) un spinelle mixte ou complexe (CuAl_2O_4). Les polyèdres verts et violets correspondent respectivement aux sites d'occupation des métaux octaédriques et tétraédriques [12].

Chapitre I : Etude Bibliographique

I.5. Conditions de la structure spinelle :

La stabilité de la structure spinelle dépend de plusieurs facteurs, notamment la taille et la charge des cations, la symétrie de la structure cristalline et les interactions entre les ions. Pour avoir une structure spinelle.

Il est important de noter que la stabilité de la structure spinelle peut être influencée par d'autres facteurs tels que la température, la pression et la présence d'impuretés. Des variations dans ces conditions peuvent conduire à des modifications de la structure spinelle.

I.6. Propriétés de spinelle :

I.6.1. Propriétés magnétiques:

Le ferrimagnétisme peut être observé dans les spinelles en dessous de la température critique lorsque les sites T_d et O_h sont occupés par des cations métalliques avec des moments magnétique. Les propriétés magnétiques de ces matériaux dépendent de la nature des cations et leur répartition parmi les sites. Dans le cadre de la théorie développée par L. Néel, le ferrimagnétisme du spinelle est principalement dû à l'interaction spin-spin entre les ions métalliques du spinelle.

I.6.2. Propriétés optiques :

Le spinelle est un matériau transparent à la fois dans le domaine du visible et dans le moyen infrarouge, il est allo chromatique, ce qui signifie qu'il présente une coloration due à des impuretés ou des défauts dans sa structure cristalline. Les ions ou les atomes étrangers présents dans la structure d'une substance peuvent modifier la façon dont elle absorbe ou réfléchit la lumière, ce qui entraîne une coloration observable.

I.6.3. Propriétés électroniques :

Les spinelles présentent plusieurs propriétés électroniques intéressantes en raison de leur structure cristalline spécifique et de la nature des interactions entre les ions. Les spinelles peuvent être conducteurs, semi-conducteurs ou isolants en fonction des cations présents et de leur arrangement dans la structure. Certains spinelles, tels que les spinelles magnétiques, peuvent présenter des propriétés de conductivité électrique intéressantes, notamment une conductivité élevée à des températures spécifiques.

Chapitre I : Etude Bibliographique

Les spinelles peuvent subir des transferts de charge, où les cations peuvent changer leur état d'oxydation en réponse à des conditions externes telles que la température ou la pression. Ces transitions de charge peuvent entraîner des changements dans les propriétés électroniques du matériau.

I.7. Les défauts dans le spinelle :

Les défauts dans la structure spinelle peuvent être classés en différentes catégories, selon leur nature et leur emplacement dans la structure cristalline. Ces défauts peuvent être introduits lors de la synthèse des matériaux spinelles ou se former spontanément en raison de conditions particulières.

Lacunes : Les lacunes sont des sites vides dans la structure cristalline où des atomes devraient normalement se trouver. Elles peuvent se produire sur les sites tétraédriques (A) ou octaédriques (B) de la structure spinelle. Les lacunes peuvent affecter les propriétés électriques, magnétiques et chimiques du matériau.

Interstices : Les interstices sont des sites supplémentaires entre les sites réguliers des ions dans la structure spinelle. Ces sites interstitiels peuvent être occupés par des ions étrangers, des défauts ponctuels ou des molécules d'eau. La présence d'interstices peut influencer la densité, la conductivité électrique et les propriétés de diffusion des espèces chimiques.

Substitutions : Les substitutions se produisent lorsque des ions d'un type sont remplacés par des ions d'un autre type dans la structure spinelle. Par exemple, un cation divalent peut être remplacé par un autre cation divalent de taille similaire. Les substitutions peuvent modifier les propriétés magnétiques, optiques et de conduction électrique du matériau.

Défauts de coordination : Les défauts de coordination se produisent lorsque les cations ou les anions ne sont pas entièrement entourés par leurs voisins selon la coordination prévue par la structure spinelle. Ces défauts de coordination peuvent perturber les interactions chimiques et modifier les propriétés électriques, optiques et magnétiques du matériau.

Chapitre I : Etude Bibliographique

I.8. Propriétés structurales de ZnSb_2O_4 :

Le spinelle qui nous intéresse dans cette étude est l'antimonate de zinc ZnSb_2O_4 , les cations A et B sont Zn^{+2} et Sb^{+3} respectivement, l'anion est O^{-2} .

ZnSb_2O_4 est un matériau possédant une structure spinelle déformée avec un groupe d'espace $\text{P4}_2/\text{m b c}$ (N° 135 dans les Tables Internationales de Cristallographie). Ses paramètres cristallins sont résumés sur le tableau I.1. Il existe deux sites cristallographiques distincts d'atomes d'oxygène représentés par O1 et O2 avec la coordination trois. O1 est lié à deux atomes d'antimoine et un atome de zinc et O2 est lié à un atome d'antimoine et deux atomes de zinc. Le nombre de coordination des atomes de Zn avec l'oxygène est de six. Zn se lie à deux atomes O1 et quatre atomes O2, représentant une position octaédrique d'atomes de Zn. Les atomes Sb, avec coordination trois, liés à deux atomes O1 et un O2 et forme une structure pyramidale triangulaire avec un atome d'antimoine au sommet de la pyramide (figure I.4).

Tableau I.1 : Paramètres cristallins de ZnSb_2O_4 .

| | Groupe d'espace | Paramètres de maille | | | | | | Volume (\AA^3) | Masse volumique (g.cm^{-3}) |
|---|-------------------------------------|----------------------|--------------------|--------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|---------------------------|--|
| | | a (\AA) | b (\AA) | c (\AA) | α ($^\circ$) | β ($^\circ$) | γ ($^\circ$) | | |
| | $\text{P4}_2/\text{m b c}$ (135) | 8.491 | 8.491 | 5.920 | 90.000 | 90.000 | 90.000 | 426.8147 | 5.754 |
| ZnSb_2O_4 | | | x | y | z | Occ. | U | Site | Sym. |
| (Z = 4) | | | | | | | | | |
| | 1 O O2 | | 0.11400 | 0.38600 | 0.00000 | 1.000 | 0.000 | 8h | m.. |
| | 2 Sb Sb | | 0.16700 | 0.17500 | 0.00000 | 1.000 | 0.000 | 8h | m.. |
| | 3 O O1 | | 0.16900 | 0.66900 | 0.25000 | 1.000 | 0.000 | 8g | ..2 |
| | 4 Zn Zn | | 0.00000 | 0.50000 | 0.25000 | 1.000 | 0.000 | 4d | 2.2 2 |

La structure spinelle de ZnSb_2O_4 est caractérisée par la présence de bandes d'absorption dans le domaine infrarouge bien formées à 424.26 ; 485.97 ; 595 et 710 cm^{-1} correspondant respectivement aux liaisons métal-oxygène : Zn-O1, Zn-O2, Sb-O1 et Sb-O2 [14].

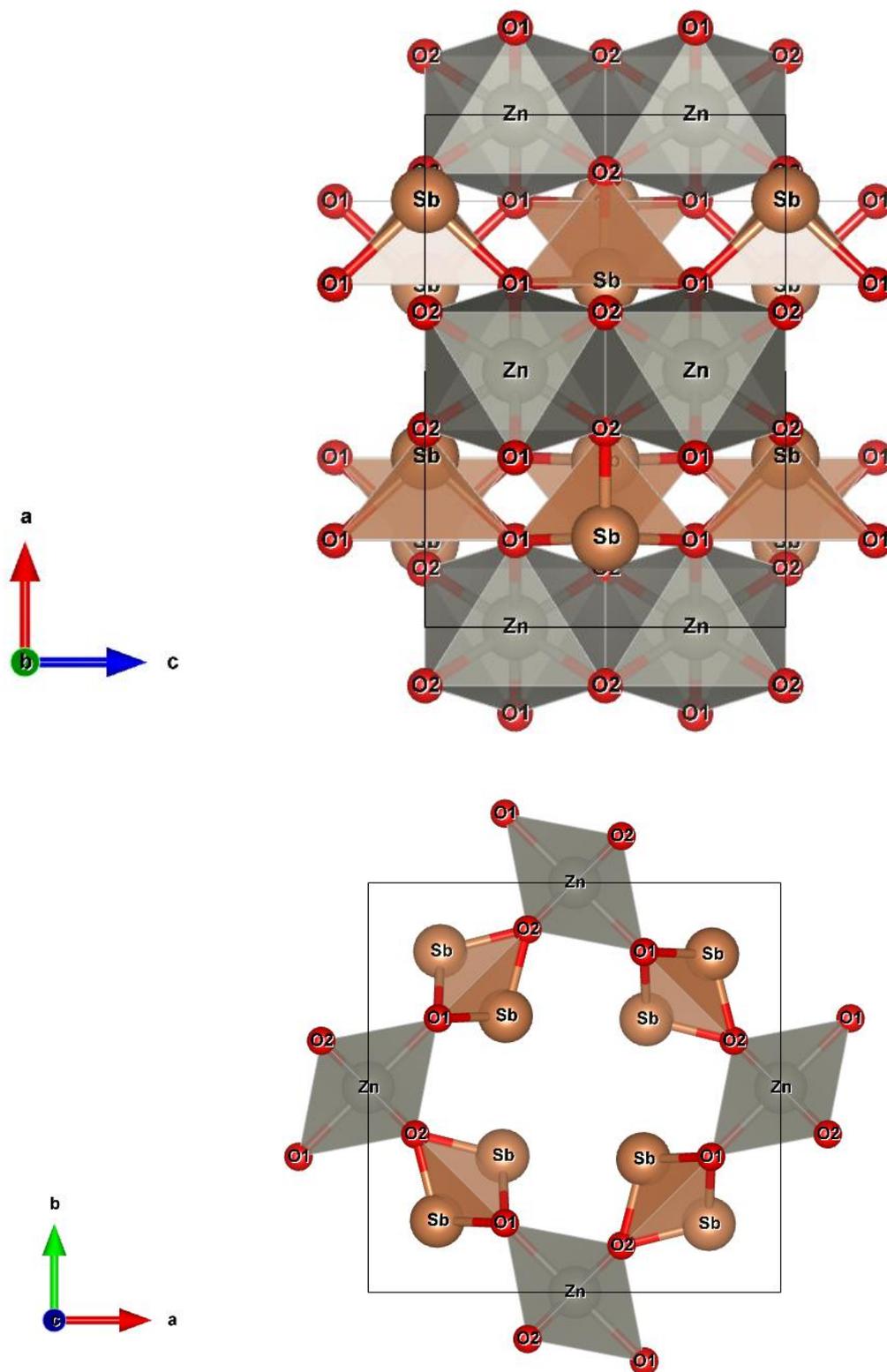


Figure I.4 : Vue en projection de la maille de ZnSb_2O_4

Chapitre I : Etude Bibliographique

I.9. Applications de $ZnSb_2O_4$:

Les spinelles d'oxyde de métal de transition AB_2O_4 sont importants dans de nombreux domaines d'application. Le spinelle d'antimonate de zinc ($ZnSb_2O_4$) est largement utilisé dans de nombreuses applications, notamment comme les capteurs de gaz, les varistances et les dispositifs photoélectriques.

L'antimonate de zinc ($ZnSb_2O_4$) est un exemple de semi-conducteurs spinelles avec une énergie de gap $E_g = 2.72$ eV [15]. Les spinelles semiconducteurs ont été étudiés et utilisés dans de nombreuses applications. Celles-ci incluent des applications dans les cellules solaires, les photocatalyseurs, les batteries, les supercondensateurs, les thermoélectriques et les capteurs. Les semi-conducteurs spinelle d'oxydes à base de zinc ont des propriétés particulières qui incluent une faible résistivité électrique et une optique unique.

I.10. L'oxyde mixte $ZnSb_2O_6$:

Le méta-antimonate de zinc $ZnSb_2O_6$ cristallise dans une structure type tri-rutile, appartenant au groupe d'espace $P4_2/mnm$. La structure se compose d'octaèdres partageant les arêtes ZnO_6 et SbO_6 dans l'ordre $ZnO_6 - SbO_6 - SbO_6$ le long de l'axe $[001]$, avec des octaèdres partageant les sommets présents dans les plans (001) comme illustré sur la figure I.5. Les paramètres de la structure cristalline sont fournis dans le tableau I.2.

Tableau I.2 : Paramètres cristallins de $ZnSb_2O_6$.

| | Groupe d'espace | Paramètres de maille | | | | | | Volume (\AA^3) | Masse volumique (g.cm^{-3}) |
|---|---------------------|----------------------|--------------------|--------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|---------------------------|--|
| | | a (\AA) | b (\AA) | c (\AA) | α ($^\circ$) | β ($^\circ$) | γ ($^\circ$) | | |
| | $P4_2/mnm$ (136) | 4.660 | 4.660 | 9.240 | 90.000 | 90.000 | 90.000 | 200.6521 | 6.665 |
| $ZnSb_2O_6$ (Z = 2) | | | x | y | z | Occ. | U | Site | Sym. |
| | 1 O O2 | | 0.30300 | 0.30300 | 0.32800 | 1.000 | 0.000 | 8j | . .m |
| | 2 O O1 | | 0.30600 | 0.30600 | 0.00000 | 1.000 | 0.000 | 4f | m.2 m |
| | 3 Sb Sb | | 0.00000 | 0.00000 | 0.33300 | 1.000 | 0.000 | 4e | 2.m m |
| | 4 Zn Zn | | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 1.000 | 0.000 | 2a | m.m m |

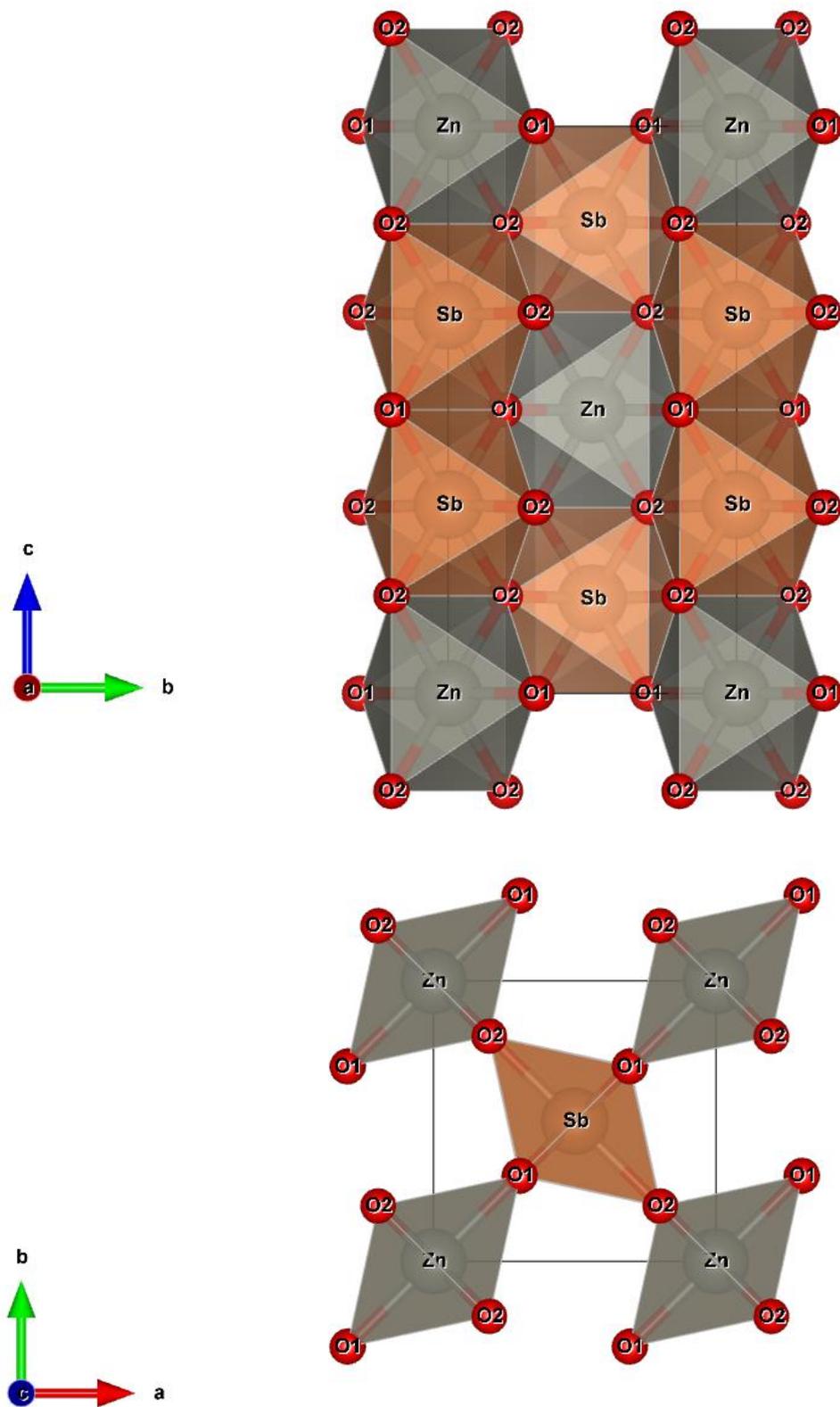


Figure I.5 : Vue en projection de la maille de ZnSb₂O₆

Chapitre I : Etude Bibliographique

L'oxyde mixte méta-antimonate de zinc ZnSb_2O_6 est considéré comme l'une des alternatives les plus prometteuses aux matériaux carbonés commerciaux dans les batteries Li-ion (LIBs). Il présente des propriétés avancées de stockage du lithium en termes de capacité spécifique élevée une capacité réversible de $512,7 \text{ mA h g}^{-1}$ à $0,1 \text{ mA.cm}^{-2}$ (100 mA g^{-1}) après 100 cycles, une longue durée de vie et des performances de débit supérieures (une capacité réversible de $394,4 \text{ mA h g}^{-1}$ à $0,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ (500 mA g^{-1}) après 300 cycles). Les performances électrochimiques supérieures sont attribuées aux processus d'insertion et aux réactions de conversion, ainsi qu'à la contribution pseudocapacitive. Des cellules complètes ont également été fabriquées, qui présentaient des performances électrochimiques supérieures [16].

Le ZnSb_2O_6 est un semi-conducteur ayant une énergie de gap $E_g = 3.3 \text{ eV}$ [17]. Il a montré une importante activité photocatalytique pour la dégradation des colorants typiques tels que rhodamine B (RhB) et méthyl orange (MO) dans la solution aqueuse sous irradiation UV [17].

Chapitre II :

Méthodes de synthèse et techniques de caractérisation

II.1. Introduction :

Ce chapitre expose en première partie les différentes techniques expérimentales pour la préparation des oxydes mixtes :

- Méthode céramique.
- Méthode de coprécipitation.
- Méthode de sel(s) fondu(s).

En deuxième partie, l'ensemble des techniques de caractérisation structurale et morphologique sont exposées :

- La diffraction de rayons X (DRX).
- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

II.2. Méthodes de préparation des oxydes :

La méthode de synthèse utilisée dépendra du matériau spécifique, de ses propriétés souhaitées et de son application prévue. Chaque méthode peut nécessiter des précurseurs ainsi que des conditions de température, de pression et de temps spécifiques pour obtenir le matériau souhaité [12, 17-20].

II.2.1. Méthode céramique :

La méthode de synthèse à l'état solide est l'une des techniques les plus couramment utilisées pour la fabrication de céramiques. Elle implique la réaction directe entre les matières premières solides à haute température, sans l'ajout de solvants liquides, il est donc largement utilisé dans le laboratoire et l'industrie. Le principe de cette méthode repose sur une succession d'étapes Figure II.1, mélange de réactif solide, broyage pour augmenter le contacte interfacial et calcination dans un four pour obtenir des phases pures.

Cette méthode implique le mélange minutieux des poudres des matières premières nécessaires pour former la céramique. Voici les étapes générales de la méthode de synthèse à l'état solide :

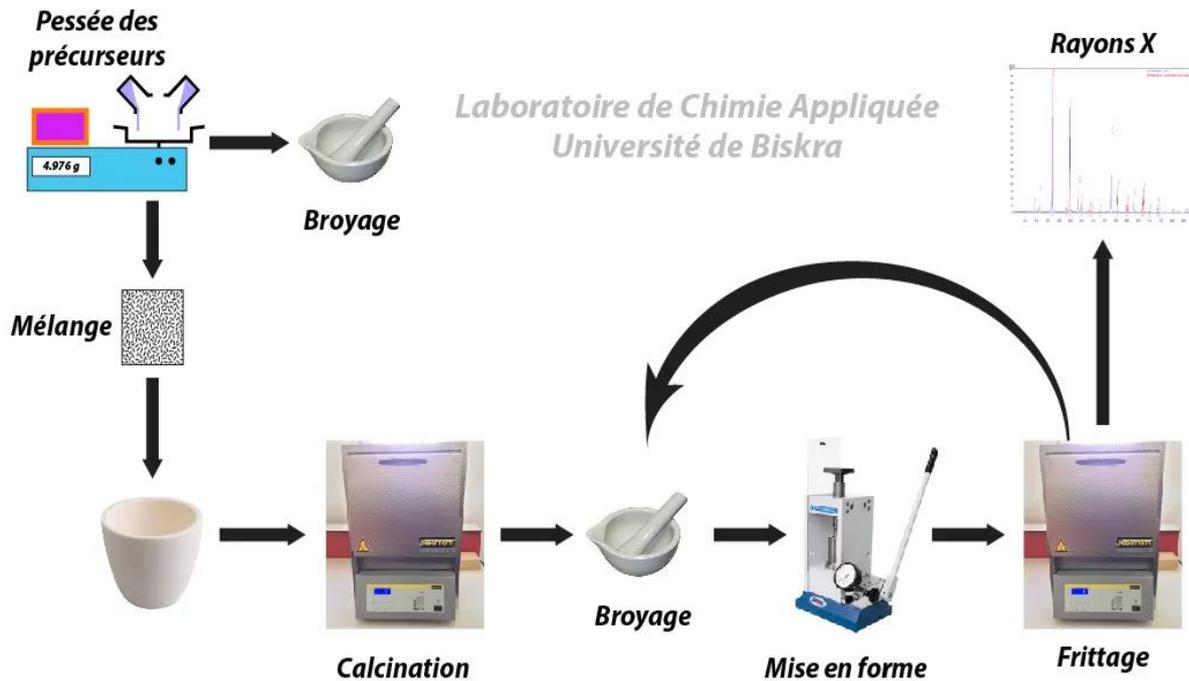


Figure II.1 : Les étapes de synthèse par la méthode céramique.

a) Matières premières :

Ils sont composés d'oxydes, de carbonates, de nitrates, etc. une poudre idéale est constituée de petites particules de forme régulière (de l'ordre de 1 μm) avec une distribution de taille très étroite.

b) Mélange et broyage :

C'est l'un des étapes essentielles du cycle de production. Les poudres sont pesées selon les quantités stœchiométriques fournies par l'équation. Ils sont ensuite typiquement mélangés dans un milieu acétonique et bien broyées pour obtenir des fines particules.

Le choix de l'acétone est basé sur le fait que celui-ci possède un point d'évaporation basse, ce qui facilite le séchage, et aussi ne réagit avec aucun produit du mélange.

c) Calcination :

A cette étape, les matériaux sont soumis à un cycle thermique, dans des fours à régulation programmables permettant d'ajuster les principaux paramètres du traitement qui sont la vitesse de montée en température, la température, la durée du palier thermique, la rampe de refroidissement ainsi que la composition de l'atmosphère du four. Au cours

de cette étape il y a dégagement de dioxyde de carbone ou de dioxyde d'oxygène et éventuellement d'un peu de vapeur d'eau.

d) Rebroyage :

Après le traitement thermique, le matériau est rebroyé pour réduire la taille des agglomérats, homogénéiser la poudre.

e) Mise en forme :

Après l'élaboration et la calcination de la poudre, l'étape suivante est la mise en forme. En effet, la poudre doit être compactée pour éliminer les pores inter granulaires de la poudre.

f) Frittage :

Cette opération consiste à chauffer le matériau à une température élevée, mais au-dessous de la température de fusion des composés de départ. Il consiste à croître des liaisons entre les grains, conduisant à une consolidation et une diminution du volume.

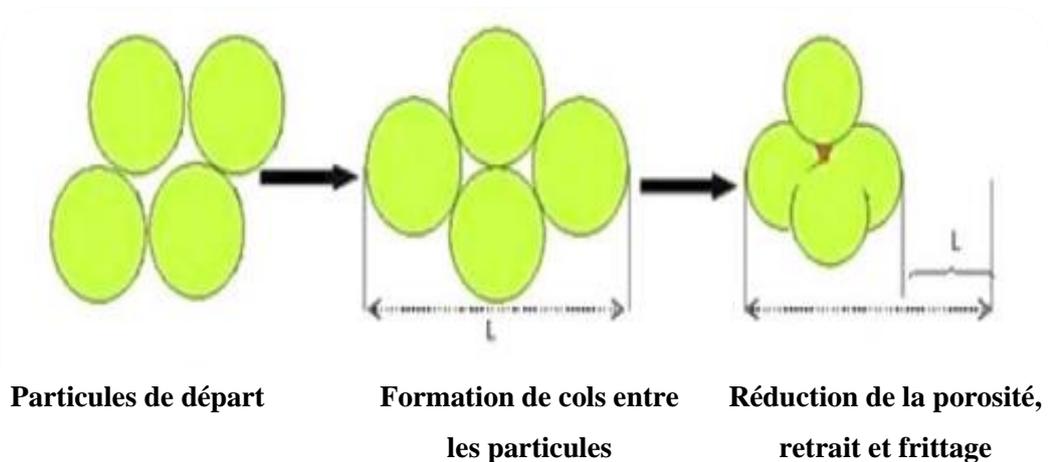


Figure II.2: les réactions physico-chimiques au sein de matériau.

II.2.2. Méthode de sel(s) fondu(s) :

La méthode de synthèse de sel(s) fondu(s) est considérée comme une technique simple de synthèse de poudres monophasiques ou polyphasiques. Elle est basée sur l'utilisation de sel(s) fondu(s) comme milieu réactionnel, ce qui peut accélérer les vitesses de réaction et isoler les réactifs de l'air. Dans ce procédé, le produit souhaité est formé en chauffant le mélange de sels réactifs à une température supérieure au point de fusion du

Chapitre II : Méthodes de Synthèse et Techniques de Caractérisation

sel. A travers de la nature de sels fondus, la température de travail de cette méthode se situe dans la plage de 100 °C à plus de 1000 °C.

En générale, les réactifs sont des oxydes ou carbonates mélangé avec le(s) sel(s) fondu(s) préparés selon la procédure suivante :

Un mélange de sels fondus et des réactifs est chauffé au-dessus de la température de fusion du sel. Ensuite la poudre est refroidie à la température ambiante puis lavée avec un solvant (généralement l'eau) au but d'élimination du sel. Le produit final est obtenu après séchage.

II.2.3. Méthode de coprécipitation :

La synthèse par coprécipitation est une méthode couramment utilisée en chimie pour préparer des matériaux solides, tels que des nanoparticules, des oxydes métalliques ou des composés inorganiques complexes. Elle implique la formation simultanée d'un précipité à partir de deux ou plusieurs ions présents dans une solution. Les étapes typiques d'une synthèse par coprécipitation sont :

- Préparation des solutions de précurseurs : Les solutions contenant les ions métalliques appropriés sont préparées. Ces solutions sont souvent aqueuses, mais elles peuvent également être organiques.
- Mélange des solutions : Les solutions de précurseurs sont mélangées de manière à permettre une réaction entre les différents ions. Cela peut être réalisé par simple mélange ou par ajout contrôlé d'une solution telle que la solution de soude ou l'ammoniaque.
- Formation du précipité : Lorsque les ions réactifs sont en présence dans la solution, ils peuvent réagir et former un précipité solide. Ce précipité est généralement insoluble dans la solution et se forme par une réaction de coprécipitation.
- Filtration et lavage : Une fois le précipité formé, il est séparé de la solution par filtration. Le précipité est ensuite lavé pour éliminer les impuretés et les ions non réactifs qui pourraient être présents.

Souvent le précipité obtenu soit amorphe ou présente une mauvaise cristallinité. Par conséquent, une calcination à des températures convenables est nécessaire pour obtenir la phase souhaitée.

Dans cette procédure, la formation de l'oxyde nécessite l'ajout, à la solution aqueuse de ions métalliques, d'une solution basique de soude (NaOH) ou d'ammoniaque (NH₄OH) sous agitation continue. Le pH de la solution joue un rôle important dans la formation de divers types de phases cristallines et doit être rigoureusement surveillé pour obtenir les matériaux souhaités et de haute qualité.

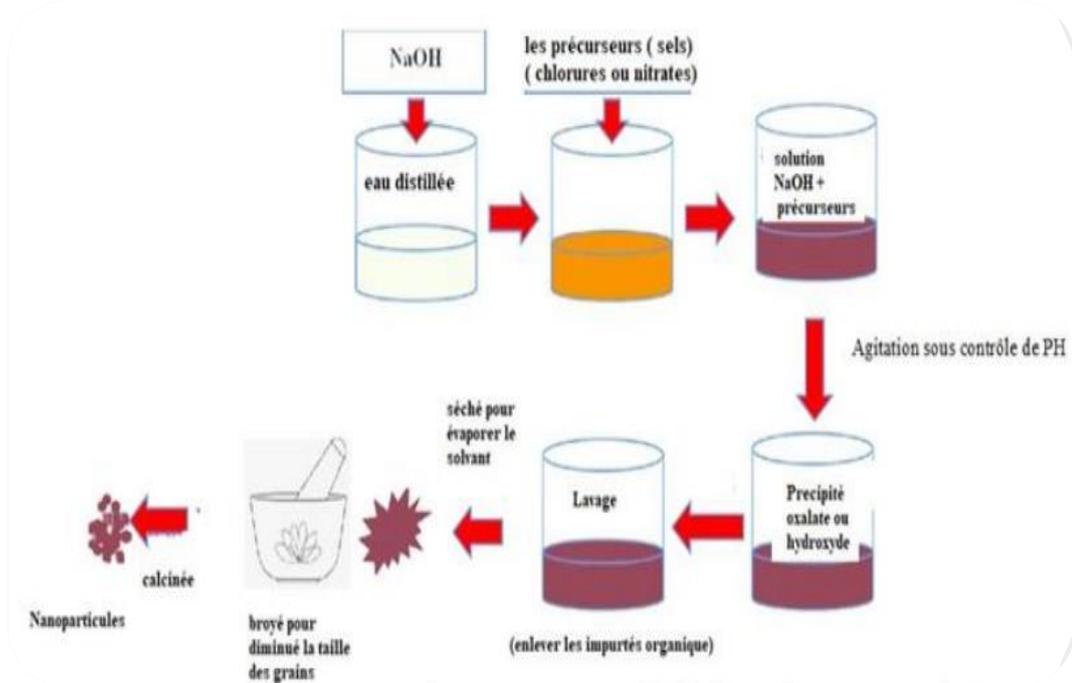


Figure II.3 : Les étapes de la méthode de coprécipitation.

II.3. Méthodes de caractérisation :

II.3.1. Diffraction des rayons X (DRX) :

L'analyse par diffraction des rayons X sur poudre (DRXP), est une méthode principalement appliquée en sciences des matériaux (poudre, massif ou couche mince), et vise à identifier la nature des phases cristallines et/ou amorphes dans un matériau. Un matériau polycristallin est composé d'un grand nombre de grains et chaque grain peut contenir plusieurs domaines cristallisés considérés comme des cristallites, eux-mêmes constitués d'empilements de plans cristallins. Ces plans sont définis par les indices de Miller (hkl) qui caractérise l'orientation du réseau par rapport à la maille cristalline

élémentaire, et la distance interréticulaire d_{hkl} . Cette distance peut être mesurée par diffraction des rayons X selon la loi de Bragg (équation II.1).

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \dots\dots\dots \text{II.1}$$

Avec :

d_{hkl} : Distance interréticulaire, c'est-à-dire distance séparant deux plans consécutifs d'indice (hkl).

θ : Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié, également appelé demi-angle de déviation ou demi-angle de Bragg.

n : Ordre de la diffraction.

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X.

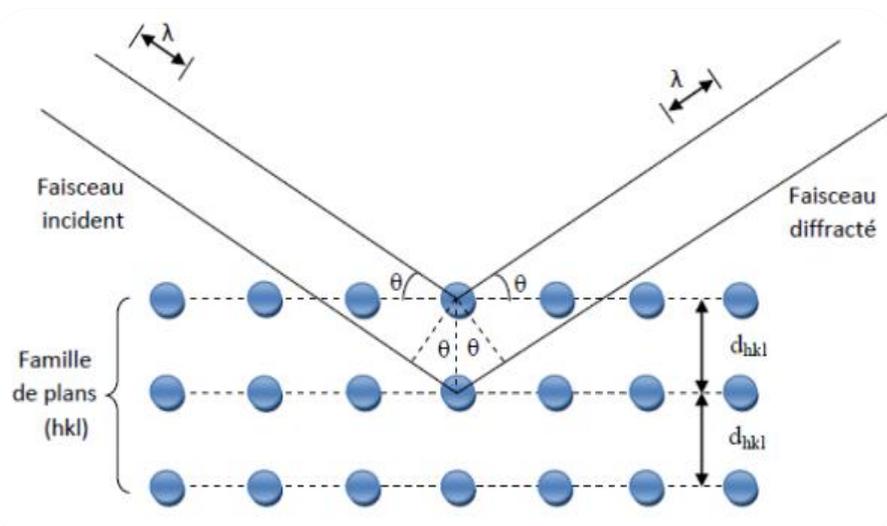


Figure II.4 : principe de la diffraction des rayon X.

Un détecteur mesure l'intensité de rayonnement X diffracté dans certaines directions. Dans le cas où le diffractomètre présente la configuration $\theta - 2\theta$, le détecteur tourne autour du même axe mais à une vitesse double de celle de rotation de l'échantillon. Pour un angle d'incidence (θ), L'angle mesuré par le déplacement du compteur sera donc (2θ). Le faisceau diffracté est transmis sous forme de signal qui est amplifié est enregistré sous forme d'un diffractogramme $I = f(2\theta)$.

L'appareil utilisé est un Rigaku MiniFlex 600, Au niveau du laboratoire de recherche physique des couches minces et applications (LPCMA) de l'université de Biskra. C'est un diffractomètre compact de géométrie Bragg-Brentano et de configuration $\theta - 2\theta$. Il est

contrôlé par ordinateur et entièrement capable de fournir des analyses qualitatives et quantitatives pour des matériaux cristallins en poudre inconnus.



Figure II.5 : Diffractomètre automatique à poudre de type RIGAKU, Mini Flex 600.

II.3.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

La spectroscopie infrarouge est l'une des techniques de spectroscopie d'absorption non destructives les plus utilisées. Elle permet l'identification de certains groupements et donne des informations structurales à partir de leurs propriétés vibrationnelles.

Deux types de déformations sont observés pour les vibrations :

- La vibration d'élongation de liaison appelée vibration de valence.
- La vibration de déformation correspondant aux changements d'angles de liaisons.

Lorsqu'un matériau est irradié par un faisceau infrarouge, ce matériau transmet généralement un faisceau avec une intensité inférieure à l'intensité de faisceau incident. Cette diminution d'intensité traduit le fait que le matériau absorbe certaines fréquences infrarouges caractéristiques de sa composition moléculaire.

Les spectres des poudres étudiés sont représentés soit par leur absorbance, soit par leur transmittance T , en fonction du nombre d'onde $\bar{\sigma}$ dans un domaine large de 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} .

Il y a deux types d'informations extraites des spectres :

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

Ces analyses spectroscopiques ont été réalisées sur nos compositions, par un spectromètre de type Perkin Elmer FT-IR *Spectrum Two* au sein du laboratoire de recherche physique photonique et nanomatériaux multi fonctionnels (LPPNM) de l'université de Biskra.

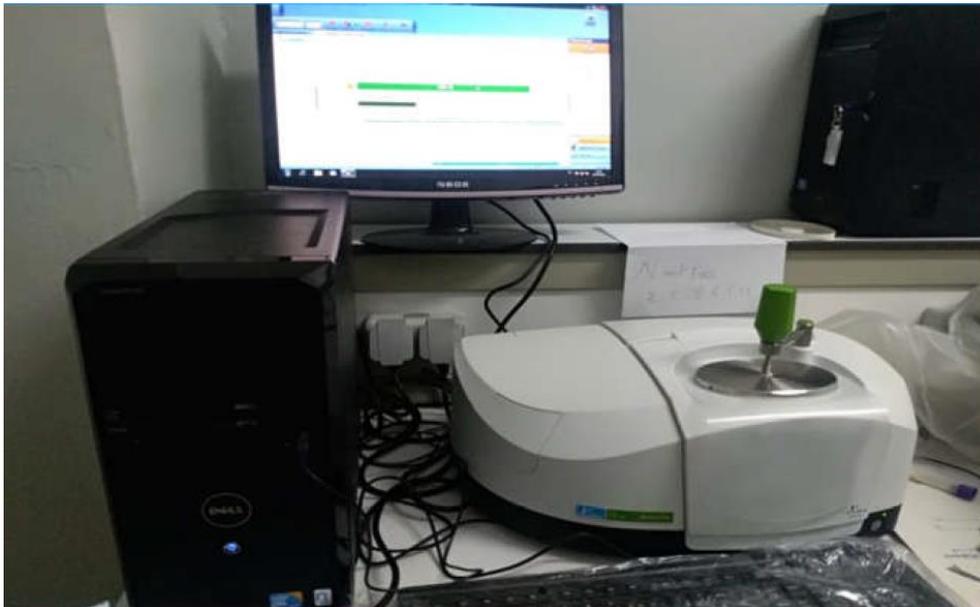


Figure II.6 : Spectromètre Perkin Elmer FT-IR *Spectrum Two*.

Chapitre III :

Résultats et discussion

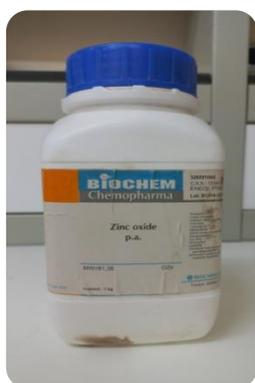
Chapitre III : Résultats et Discussion

III.1. Introduction :

Dans ce chapitre, nous allons présenter les étapes de chaque méthode utilisée dans la synthèse des poudres, et nous allons discuter les résultats ainsi obtenus.

III.2. Les produits de départ :

La figure III.1 illustre tous les produits de départ (réactifs) utilisés dans ce travail de mémoire. Leurs caractéristiques sont rassemblées dans le tableau III.1.



Oxyde de zinc



Trioxyde d'antimoine



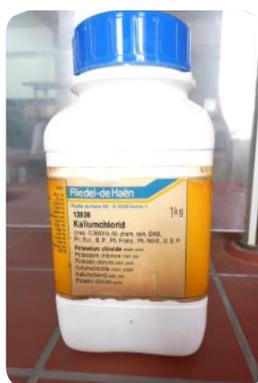
Nitrate de zinc



Trichlorure d'antimoine



Chlorure de sodium



Chlorure de potassium



Hydroxyde sodium

Figure III.1 : Les produits (réactifs) utilisés dans la synthèse.

Tableau III.1 : Caractéristiques et provenance des réactifs de départ.

| Nom | Formule chimique | Masse molaire (g.mol ⁻¹) | Pureté (%) | Etat physique | Fournisseur |
|-------------------------|--|--------------------------------------|------------|----------------|---------------------|
| Oxyde de zinc | ZnO | 81.38 | 99 | Poudre blanche | BIOCHEM Chemopharma |
| Trioxyde d'antimoine | Sb ₂ O ₃ | 291.54 | 99 | Poudre blanche | BIOCHEM Chemopharma |
| Nitrate de zinc | N ₂ O ₆ Zn.6H ₂ O | 297.48 | 98 | Poudre blanche | BIOCHEM Chemopharma |
| Trichlorure d'antimoine | SbCl ₃ | 228.11 | 99 | Poudre blanche | BIOCHEM chemopharma |
| Chlorure de sodium | NaCl | 58.44 | 99 | Poudre blanche | PROCHIMA-SIGMA |
| Chlorure de potassium | KCl | 74.55 | 99.5 | Poudre blanche | Riedel-deHaën |
| Hydroxyde de sodium | NaOH | 40 | 98 | Poudre blanche | BIOCHEM Chemopharma |

III.3. Méthodes de synthèse :

Dans notre travail, nous avons adopté trois méthodes de synthèse ; la méthode céramique, la méthode de coprécipitation et la méthode de sel fondu.

III.3.1. Synthèse par la méthode céramique :

La réaction à l'état solide est une méthode très utilisée dans la synthèse des oxydes. La préparation des céramiques se fait en plusieurs étapes comme suit :

→ Calcul et pesée des masses :

On pèse, à l'aide d'une balance analytique, l'oxyde de zinc ZnO et l'oxyde d'antimoine Sb₂O₃ en quantité stœchiométrique 2.2044 g et 7.8966 g respectivement.

→ Mélange et broyage :

Dans un bécher, on met les oxydes pesés avec une petite quantité d'acétone et on agite la suspension pendant 40 min, puis on vide le mélange dans un mortier en porcelaine et on broie la poudre pendant 3h.

Chapitre III : Résultats et Discussion

→ Calcination :

Mettre la poudre obtenue après le broyage dans un creuset en alumine, puis le placer dans un four programmable avec une vitesse de chauffage de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$. La calcination est réalisée à une température T (en $^{\circ}\text{C}$) pendant t (en heures) :

- ✓ Échantillon (1) : $T = 950^{\circ}\text{C}$ et $t = 12\text{ h}$
- ✓ Échantillon (2) : $T = 720^{\circ}\text{C}$ et $t = 40\text{ h}$

Les figures III.2 et III.3 montrent le schéma des cycles de calcination.

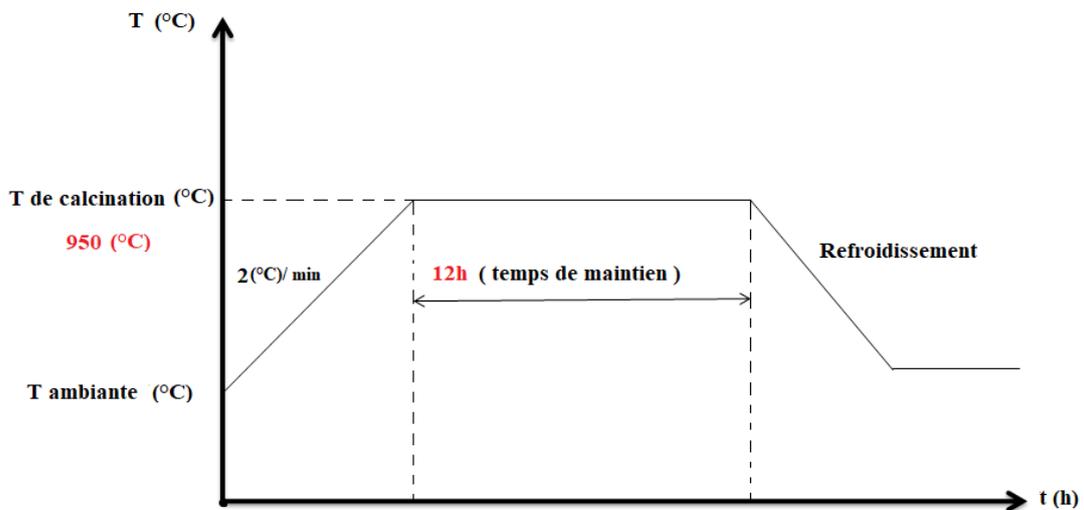


Figure III.2: schéma de du cycle de calcination d'échantillon 1.

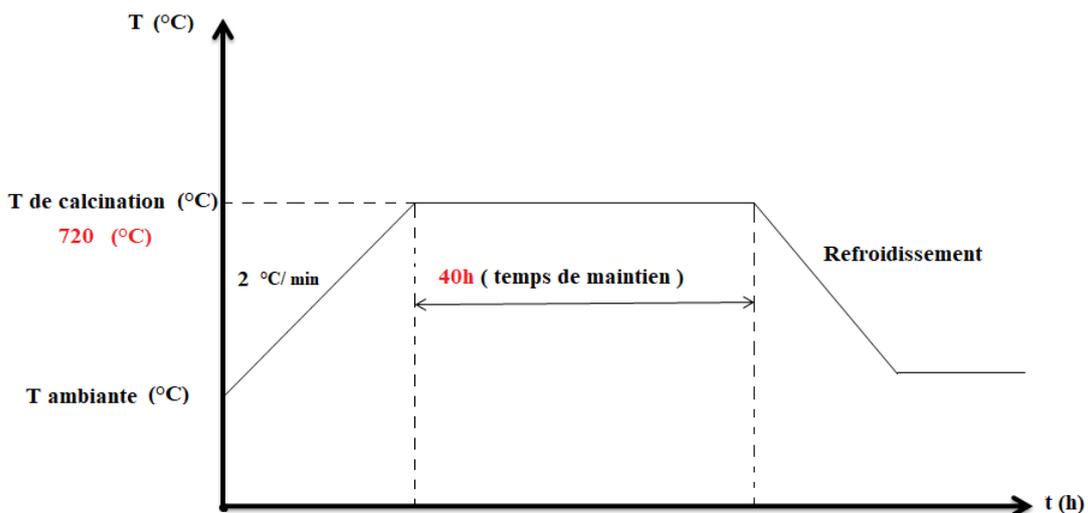


Figure III.3 : schéma de du cycle de calcination d'échantillon 2.

Chapitre III : Résultats et Discussion

→ **Rebroyage :**

Après un premier traitement thermique de la poudre, on effectue un deuxième broyage pendant 1h. Ce rebroyage sert à la réduction des agglomérats formés après la calcination et l'homogénéisation de la poudre afin d'augmenter la réactivité de particules.

La figure III.4 résume les étapes suivies lors de la synthèse par la méthode de réaction à l'état solide dite céramique.

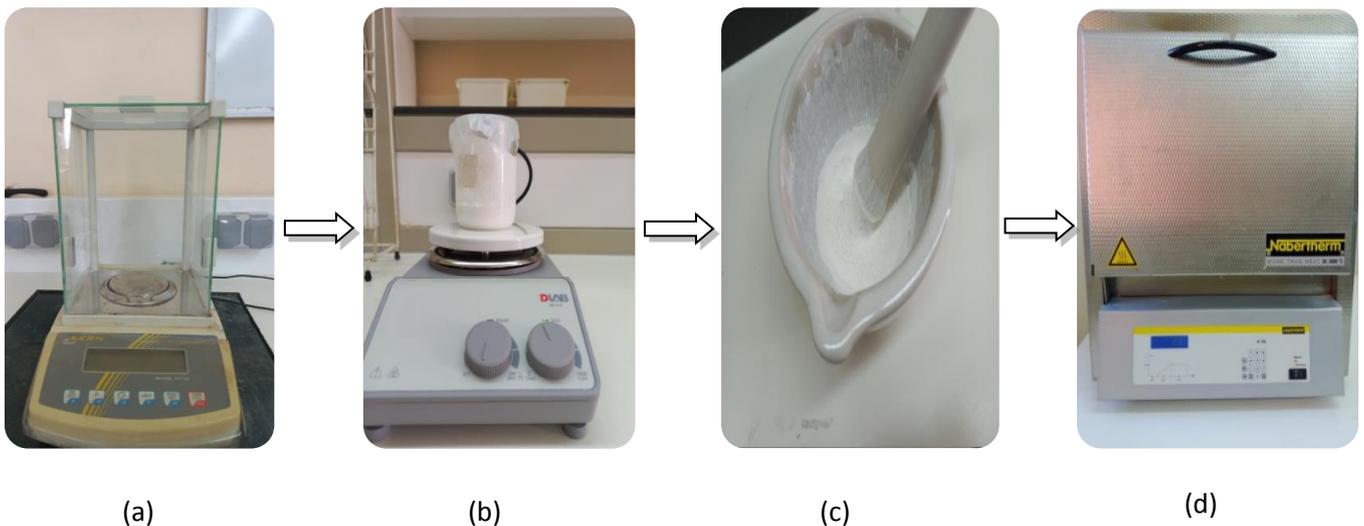


Figure III.4 : les étapes de la méthode céramique : (a) pesée, (b) mélange avec l'acétone (c) broyage et (d) calcination.

III.3.2. Synthèse par la méthode sel(s) fondu(s) :

La méthode du sel fondu est une technique utilisée dans divers domaines. Elle implique l'utilisation d'un électrolyte composé d'un sel ou mélange de sels fondus.

La méthode du sel fondu est utilisée pour effectuer des réactions à haute température. Les sels fondus peuvent agir en tant que solvant pour les réactifs et permettre la réalisation de réactions qui seraient difficilement réalisables dans d'autres conditions.

Les réactifs sous forme de poudres d'oxydes ZnO et Sb_2O_3 sont pesés selon les proportions stœchiométriques 2.2044 g et 7.8966g respectivement, broyés dans un mortier en porcelaine durant 2h, ensuite on ajoute des quantités des sels $NaCl$ (4.4 g), KCl (5.6 g) au mélange initial. Le mélange final est broyé pendant 1h puis calciné à une température $720^\circ C$

Chapitre III : Résultats et Discussion

pendant 40h avec une vitesse de montée en température de 2°C/min. Après la calcination, la poudre est broyée à nouveau pendant 20 min puis lavée plusieurs fois avec l'eau distillée chaude et filtrée. Pour s'assurer que le sel a été complètement éliminé, on fait un test avec une solution de nitrate d'argent. Après le séchage à 80 °C dans l'étuve durant une nuit, on broie jusqu'à obtenir une poudre fine.

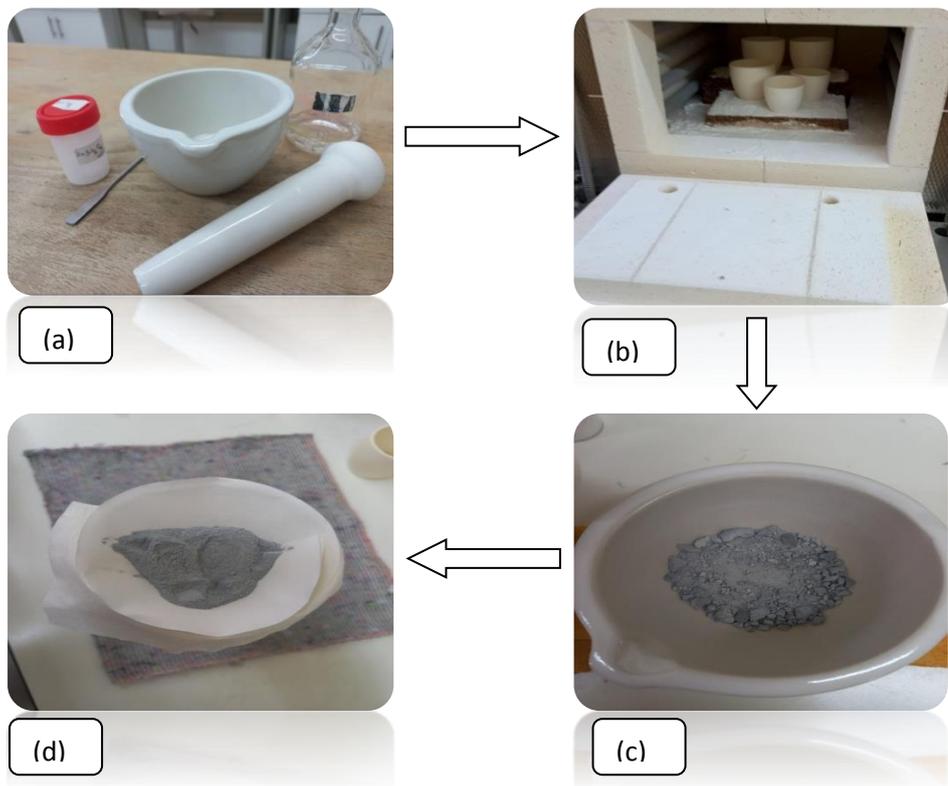


Figure III.5 : les étapes de la méthode de sel fondu : (a) mélange et broyage, (b) calcination, (c) rebroyage, (d) lavage.

III.3.3. Synthèse par coprécipitation :

C'est une méthode plus utilisable dans la synthèse des oxydes mixtes. Ainsi, pour la synthèse de l'oxyde mixte d'antimonite de zinc $ZnSb_2O_4$, les précurseurs $Zn(NO_3)_2$ et $SbCl_3$ sont pesés en proportion stœchiométrique 8.1404 g et 12.3585 g respectivement puis ils sont dissous séparément dans 50 ml de l'éthanol et nous avons ajoutés 5 ml de HNO_3 dans le premier cas et 5 ml de HCl dans le deuxième cas. Les solutions correspondantes sont ensuite mélangées à température ambiante. On verse goutte à goutte l'hydroxyde de sodium ($NaOH$) au mélange sous agitation jusqu'à ce que la valeur de pH soit de 12. Après 1h

Chapitre III : Résultats et Discussion

d'agitation, avec un chauffage à 50 °C, la solution est filtrée puis lavée à l'eau distillée jusqu'à obtenir une valeur de pH de 7.

Le précipité est séché dans l'étuve pendant 12h à 80 °C, ensuite broyée jusqu'à obtenir une poudre fine.

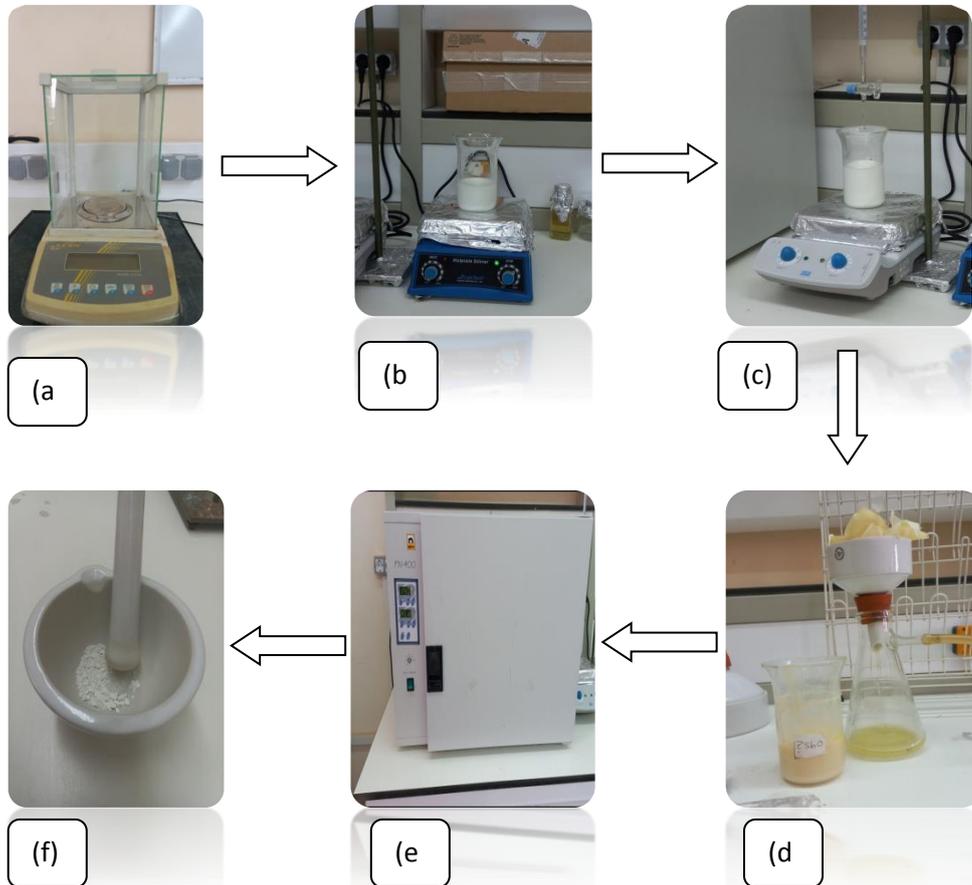


Figure III.6 : Etapes de la méthode de coprécipitation : (a) pesée, (b) agitation dans l'éthanol, (c) titrage avec NaOH, (d) lavage, (e) séchage dans l'étuve, (f) broyage.

Chapitre III : Résultats et Discussion

Le tableau III.2, qui suit, récapitule les conditions de synthèse des cinq échantillons ainsi que l'acronyme utilisé dans le texte pour chaque échantillon.

Tableau III.2 : Les conditions de synthèse des cinq échantillons.

| Acronyme d'échantillon | Méthode de préparation |
|-------------------------------|--|
| éch1 | Méthode céramique à température de calcination 950°C et temps de maintien 12h. |
| éch2 | Méthode céramique à température de calcination 720°C et temps de maintien 40h. |
| éch3 | Méthode coprécipitation avec l'utilisation de HNO ₃ . |
| éch4 | Méthode coprécipitation avec l'utilisation de HCl. |
| éch5 | Méthode de sel fondu. |

III.4. Techniques de caractérisation :

III.4.1. Analyse par diffraction des rayons x sur poudre (DRXP) :

Les diffractogrammes de rayon X sur poudre ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre automatique à poudre de type RIGAKU, Mini Flex 600, en utilisant le rayonnement K α 1 d'une anticathode en cuivre dont la longueur d'onde est de l'ordre de 1.5406 Å. Les profils des raies ont été enregistrés à l'aide d'un système automatique de comptage point par point avec un pas de 0.02° sur un domaine angulaire en 2 θ compris entre 10° – 90°. Le traitement des diffractogramme est réalisé à l'aide du logiciel (Match !).

Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre ont été exploités pour identifier la nature des phases formées pour chaque échantillon préparé. Les figures (III.7, III.8, III.9, III.10 et III.11) présentent les diffractogrammes de poudre des échantillons préparés par différentes méthodes.

Chapitre III : Résultats et Discussion

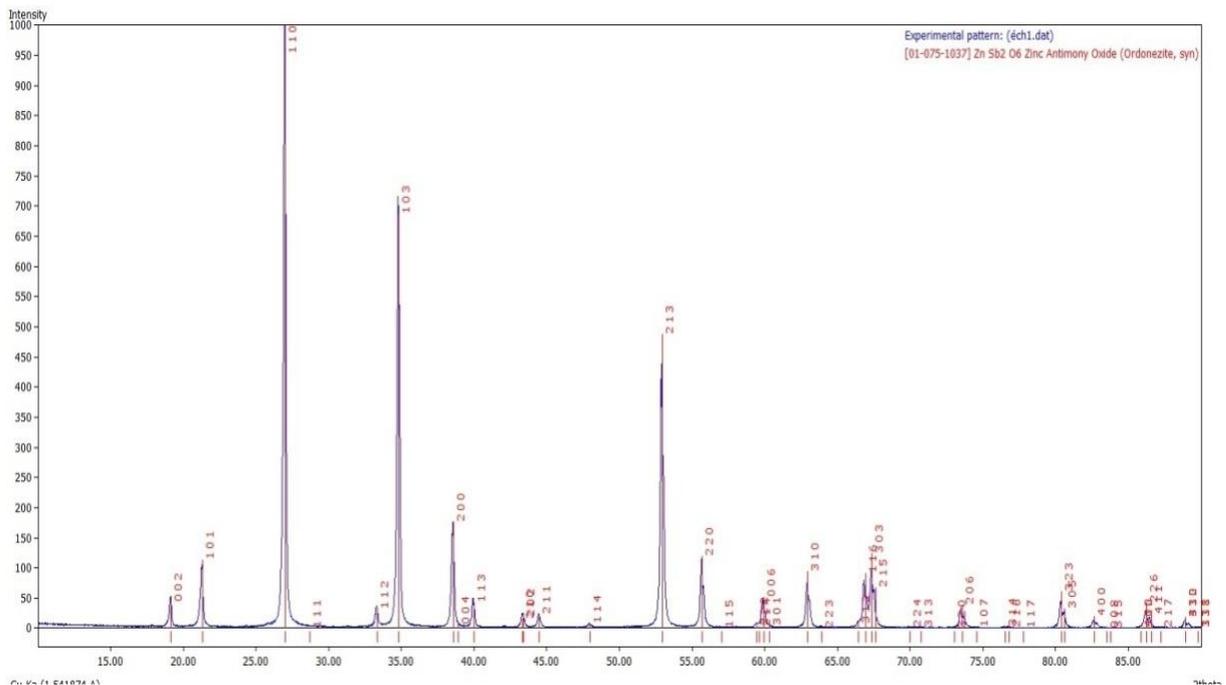


Figure III.7 : Diagramme de diffraction de rayons X sur poudre de l'échantillon 1.

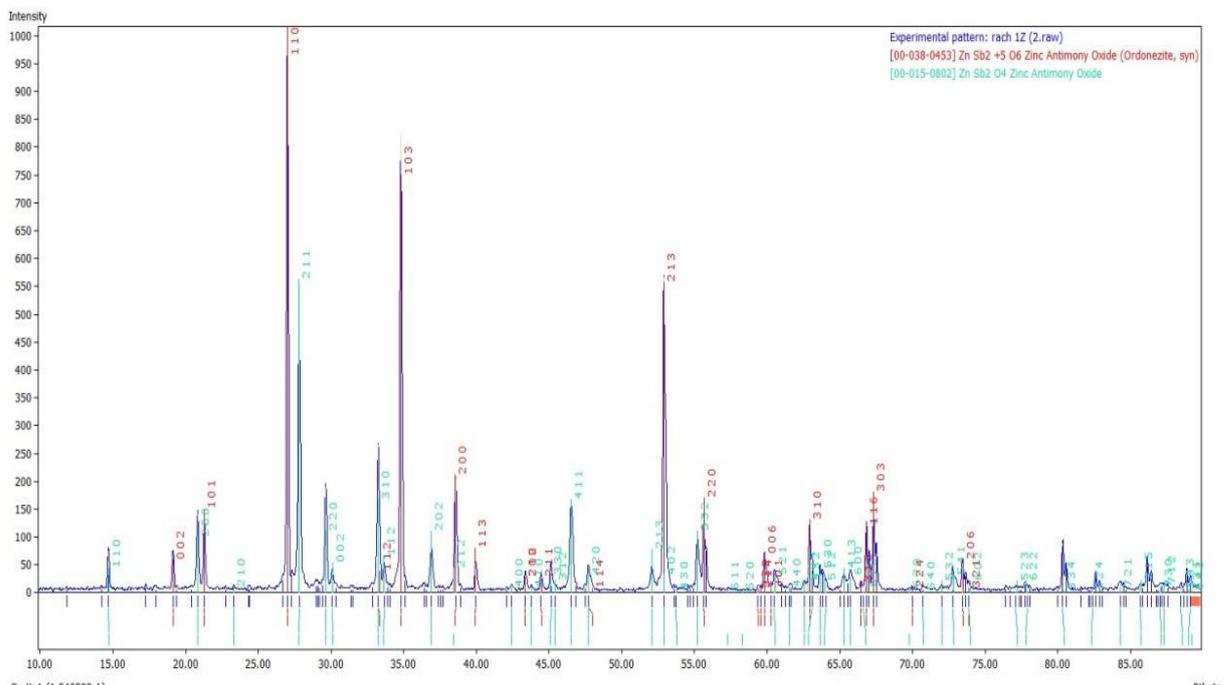


Figure III.8 : Diagramme de diffraction de rayons X sur poudre de l'échantillon 2.

Chapitre III : Résultats et Discussion

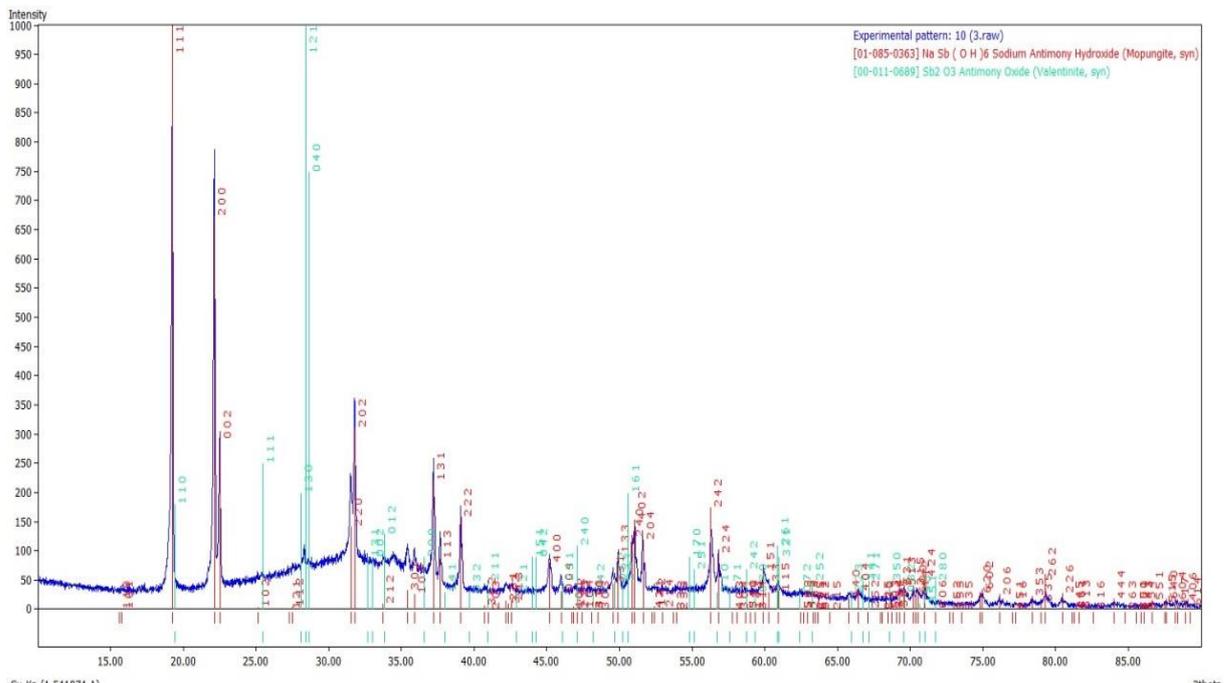


Figure III.9 : Diagramme de diffraction de rayons X sur poudre de l'échantillon 3.

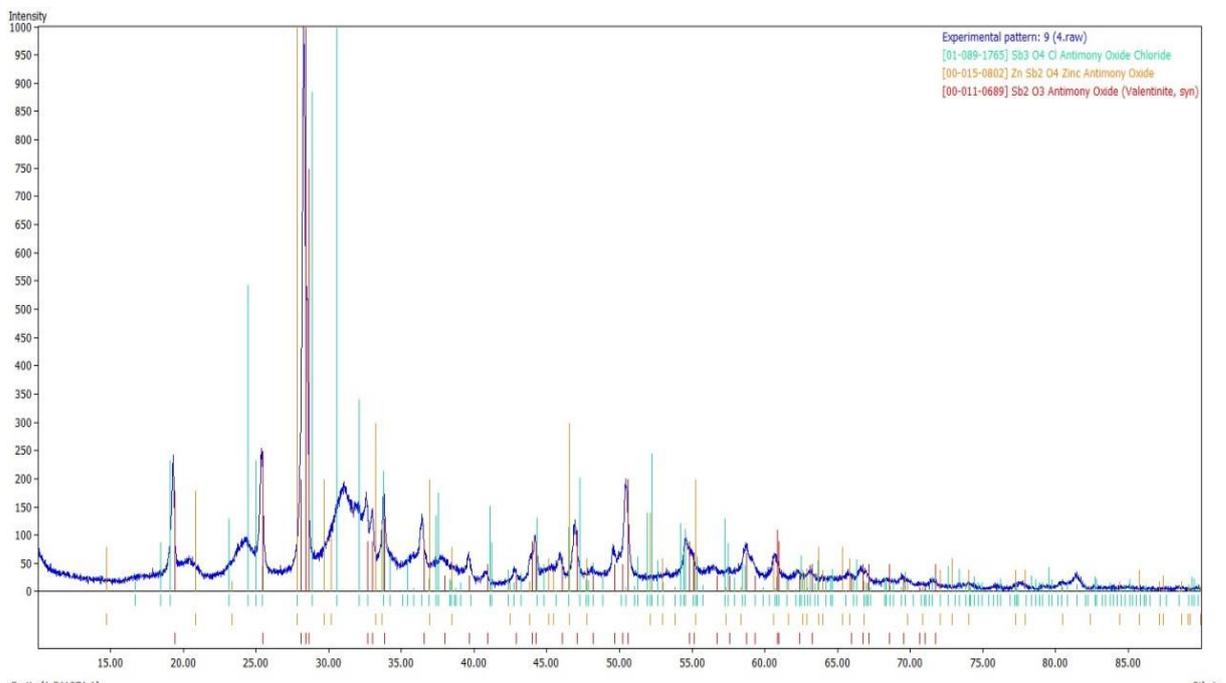


Figure III.10 : Diagramme de diffraction de rayons X sur poudre de l'échantillon 4.

Chapitre III : Résultats et Discussion

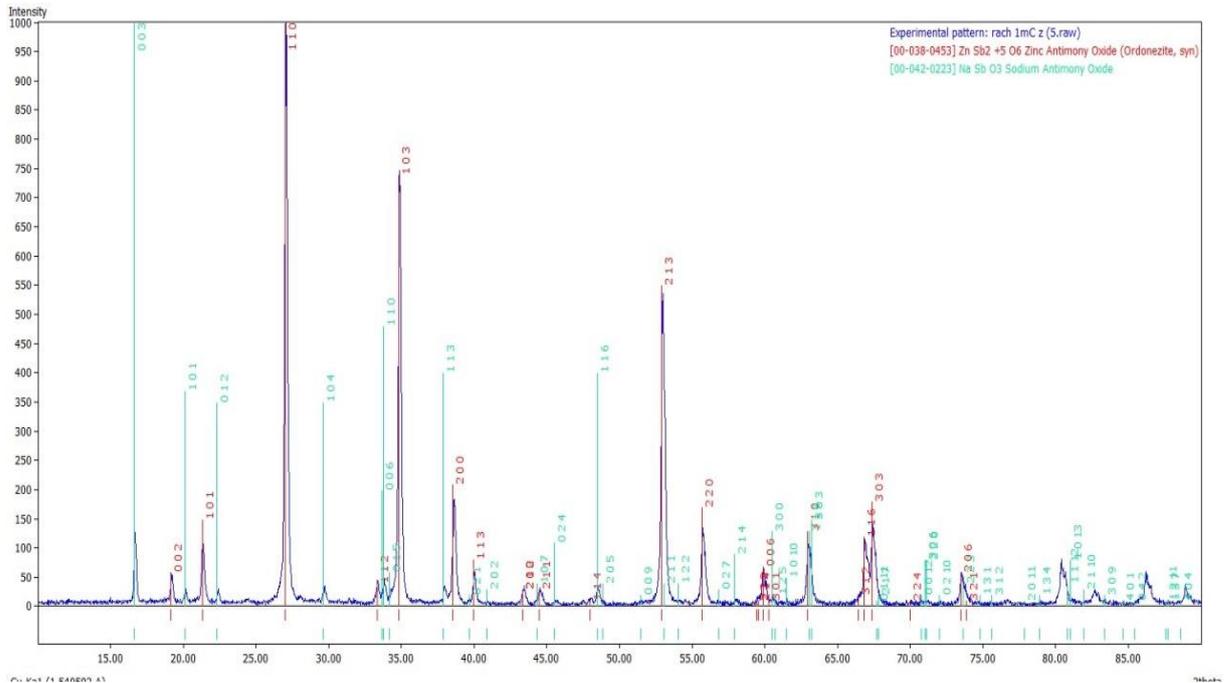


Figure III.11 : Diagramme de diffraction de rayons X sur poudre de l'échantillon 5.

L'analyse des diagrammes de diffraction des RX et l'identification des différentes phases en comparant avec la base des données ICDD-PDF des échantillons (1) à (5) nous a permis de conclure :

Par la méthode céramique, à 950 °C, il s'est formé l'oxyde mixte ZnSb_2O_6 pur et bien cristallisé (**éch1**). En diminuant la température de calcination à 720 °C, nous avons constaté la formation des deux oxydes mixtes ZnSb_2O_6 et ZnSb_2O_4 (**éch2**).

Par la méthode de coprécipitation, la nature des phases obtenues dépend de l'acide (HNO_3 ou HCl) utilisé pour dissoudre les précurseurs SbCl_3 et $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. L'utilisation de HNO_3 favorise la formation d'un hydroxyde mixte $\text{NaSb}(\text{OH})_6$ comme phase très majoritaire avec l'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 (variété Valentinite) comme phase très minoritaire (**éch3**). Tandis que l'utilisation de HCl favorise la formation d'un mélange de trois phases ; deux phases majoritaires ZnSb_2O_4 et Sb_2O_3 (variété Valentinite) et une phase minoritaire $\text{Sb}_3\text{O}_4\text{Cl}$ (**éch4**).

Par la méthode de sel fondu, à 720 °C, il s'est formé une phase majoritaire de l'oxyde mixte ZnSb_2O_6 . Toutefois, nous avons pu déceler la présence d'une deuxième phase minoritaire ; il s'agit de NaSbO_3 (éch5).

III.4.2. Analyse par spectroscopie infra-rouge (FTIR) :

Les spectres d'absorption infra-rouge ont été enregistrés avec un spectromètre Perkin-Elmer, pour la gamme de fréquences comprises entre 400 et 4000 cm^{-1} , les échantillons étaient sous forme de poudre.

La figure III.12 montre les spectres de transmission FTIR, à température ambiante, des échantillons synthétisés par les différentes méthodes de synthèse.

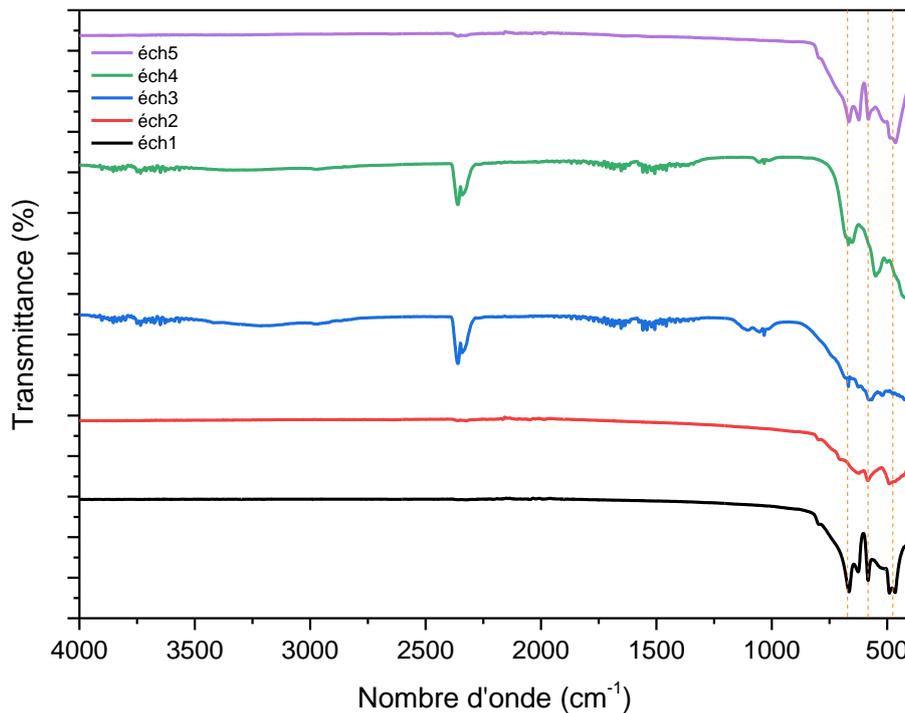


Figure III.12 : Spectres infra-rouge des échantillons (1), (2), (3), (4) et (5).

Chapitre III : Résultats et Discussion

Les résultats de l'analyse (FTIR) des échantillons montrent que les spectres ont la même allure, on a remarqué la présence de trois bandes bien formées entre 400-800 cm^{-1} . L'apparition de trois bandes dans cette région est caractéristique de la vibration de la liaison métal-oxygène (métal = Zn, Sb). La bande à environ 485 cm^{-1} correspondant à la vibration de liaison Zn-O dans les octaèdres ZnO_6 , et la bande à environ 640 cm^{-1} correspondant à la vibration de la liaison Sb-O dans les octaèdres SbO_6 .

Rappelons que la structure tri-rutile ZnSb_2O_6 présente deux types d'enchainements d'octaèdres SbO_6 : certains atomes d'oxygène (O_A) participent aux liaisons par arêtes, les autres (O_s) aux liaisons par sommets. On peut s'attendre à observer des bandes d'absorption νSbO provenant, d'une part, des liaisons SbO_A et, d'autre part, des liaisons SbO_s (Tableau III.3).

En fait, même les composés $\text{NaSb}(\text{OH})_6$ et NaSbO_3 présentent une structure avec enchainement des polyèdres SbO_6 .

Tableau III.3 : Nombre d'onde de ZnSb_2O_6 dans le spectre FTIR avec les valeurs de référence. [16, 17]

| Mode de vibration | Valeurs expérimentales (cm^{-1}) | Valeurs de références (cm^{-1}) |
|-------------------|---|--|
| Zn-O | 485 | 440-585 |
| Sb-O | 640 | 620-790 |

Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux obtenus par Khalid, S. et al. [14]. Ces auteurs ont révélé la présence de bandes d'absorption bien formées à 424.26, 485.97, 595 et 710 cm^{-1} correspondant respectivement aux liaisons métal-oxygène : Zn-O1, Zn-O2, Sb-O1 et Sb-O2.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail est la synthèse et la caractérisation d'un oxyde mixte de structure type spinelle de formule chimique $ZnSb_2O_4$. Dans cette étude, nous avons tenté de préparer le composé $ZnSb_2O_4$ par trois méthodes de synthèse différentes : la méthode céramique, la méthode de coprécipitation et la méthode du sel fondu.

Deux techniques, la diffraction des rayons X sur poudre et la spectroscopie infrarouge (FTIR), ont été utilisés pour caractériser les échantillons préparés.

L'analyse des diagrammes de diffraction des RX et l'identification des différentes phases en comparant avec la base des données ICDD-PDF des échantillons (1) à (5) a donné :

- ☞ Par la méthode céramique, à 950 °C, il s'est formé l'oxyde mixte $ZnSb_2O_6$ pur et bien cristallisé (**éch1**). En diminuant la température de calcination à 720 °C, nous avons constaté la formation des deux oxydes mixtes $ZnSb_2O_6$ et $ZnSb_2O_4$ (**éch2**).
- ☞ Par la méthode de coprécipitation, la nature des phases obtenues dépend de l'acide (HNO_3 ou HCl) utilisé pour dissoudre les précurseurs $SbCl_3$ et $Zn(NO_3)_2$. L'utilisation de HNO_3 favorise la formation d'un hydroxyde mixte $NaSb(OH)_6$ comme phase très majoritaire avec l'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 (variété Valentinite) comme phase très minoritaire (**éch3**). Tandis que l'utilisation de HCl favorise la formation d'un mélange de trois phases ; deux phases majoritaires $ZnSb_2O_4$ et Sb_2O_3 (variété Valentinite) et une phase minoritaire Sb_3O_4Cl (**éch4**).
- ☞ Par la méthode de sel fondu, à 720 °C, il s'est formé une phase majoritaire de l'oxyde mixte $ZnSb_2O_6$. Toutefois, nous avons pu déceler la présence de deuxième phase minoritaire ; il s'agit de $NaSbO_3$ (**éch5**).

L'analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR), montre, pour tous les échantillons préparés, l'existence de plusieurs bandes de vibration observées dans le domaine de nombre d'onde compris entre 400 et 800 cm^{-1} . Ces bandes ont été attribuées à la vibration de la liaison métal oxygène M-O.

Références bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Seehra, M. S. (Ed.). (2017). "Magnetic Spinel - Synthesis, Properties and Applications." InTech. ISBN 978-953-51-2974-5
- [2] Stefan, E. and J. T. S. Irvine (2011). "Synthesis and characterization of chromium spinels as potential electrode support materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells." Journal of Materials Science **46** (22) : 7191-7197
- [3] Mouallem-Bahout, M., S. Bertrand, et al. (2005). "Synthesis and characterization of $Zn_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ spinels prepared by a citrate precursor." Journal of Solid State Chemistry **178** (4) : 1080-1086
- [4] Nassar, M. Y., E. A. El-Moety, et al. (2017). "Synthesis and characterization of a $ZnMn_2O_4$ nanostructure as a chemical nanosensor : a facile and new approach for colorimetric determination of omeprazole and lansoprazole drugs." RSC Advances **7**(69) : 43798-43811
- [5] Salavati-Niasari, M., F. Davar, et al. (2009). "Synthesis and characterization of spinel-type $CuAl_2O_4$ nanocrystalline by modified sol-gel method." Journal of Sol-Gel Science and Technology **51** (1) : 48-52
- [6] Santhanam, R. and B. Rambabu (2010). "Research progress in high voltage spinel $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ material." Journal of Power Sources **195** (17) : 5442-5451
- [7] Mekap, A., P. R Das, et al. (2014). "Dielectric and electrical properties of $ZnSb_2O_4$ ceramics." Advanced Materials Letters **5** (3) : 152-156.
- [8] Zeng, D., C. Xie, et al. (2004). "Spinel-type $ZnSb_2O_4$ nanowires and nanobelts synthesized by an indirect thermal evaporation." Applied Physics A **79** : 1865-1868
- [9] Zhong, M., Z. Wei, et al. (2015). "Ultra-sensitive humidity sensors based on $ZnSb_2O_4$ nanoparticles." RSC Advances **5** (4) : 2429-2433.
- [10] Gutierrez Puebla, E., E. Gutierrez Rios, et al. (1982). "Crystal growth and structure of diantimony (III) zinc oxide." Acta Crystallographica Section B : Structural Crystallography and Crystal Chemistry **38** (7) : 2020-2022.

Références bibliographiques

- [11] Perry, D.L. (2011). "Handbook of Inorganic Compounds" (2nd ed.). CRC Press. ISBN 9780429130366
- [12] Zhao, Q., Z. Yan, et al. (2017). "Spinels : Controlled Preparation, Oxygen Reduction/Evolution Reaction Application, and Beyond." Chemical Reviews **117**(15) : 10121-10211
- [13] Site web : <http://ressources.univ-lemans.fr/AccessLibre /UM/Pedago/chimie /04/mcu12/spinelle.html>
- [14] Khalid, S., F. Saleemi, et al. (2016). "Crystal development and analysis of zinc-antimony oxide synthesized by solid state synthesis technique." Optik **127**(21) : 10172-10179.
- [15] Masmali, N. A., Z. Osman, et al. (2021). "Recent developments in zinc-based two-cation oxide spinels : From synthesis to applications." Ceramics International **47**(3) : 2949-2962
- [16] Li, J., K. Du, et al. (2017). "ZnSb₂O₆ : an advanced anode material for Li-ion batteries." Journal of Materials Chemistry A **5**(22) : 10843-10848
- [17] Liu, W., P. Lin, et al. (2011). "Nanocrystalline ZnSb₂O₆ : Hydrothermal synthesis, electronic structure and photocatalytic activity." Journal of Molecular Catalysis A : Chemical **349** (1) : 80-85
- [18] TYAGI, A. K., & NINGTHOUJAM, R. S. (2021). "Handbook on synthesis strategies for advanced materials." Volume-I, ISBN 9789811618079
- [19] Jolivet, J.-P. (2021). "De la solution à l'oxyde Chimie aqueuse des cations métalliques-Synthèse de nanostructures". EDP Sciences, ISBN 9782759819591
- [20] Dronskowski, R., S. Kikkawa, et al. (2017). Handbook of Solid State Chemistry, 6 Volume Set, John Wiley & Sons. ISBN 9783527691036

Résumé

L'objectif principal de ce mémoire repose sur la synthèse, la caractérisation structurale d'un matériau céramique de structure spinelle et de formule chimique $ZnSb_2O_4$. Les échantillons choisis pour cette étude ont été préparés par différentes méthodes ; la méthode céramique, la méthode coprécipitation et la méthode de sel fondu. À cause du manque de moyens deux techniques de caractérisation ont été utilisées ; la diffraction de rayon X sur poudre (DRXP) et l'analyse par spectroscopie infrarouge (IRTF).

Mots clés : Céramique, Coprécipitation, Sel fondu, $ZnSb_2O_4$, DRXP, IRTF.

Abstract

The main objective of our work is the synthesis, structural characterization of a ceramic material of spinel structure and chemical formula $ZnSb_2O_4$. The samples chosen for this study were prepared by several methods ; the ceramic method, the coprecipitation method and the molten salt method. Due to the lack of means, two characterization techniques were used; powder X-ray diffraction (PXR) and infrared spectroscopic analysis (FTIR).

Keywords : Ceramic, Co-precipitation, Molten salt, $ZnSb_2O_4$, PXR, FTIR.

المخلص

الهدف الرئيسي من هذا العمل هو تخليق و توصيف بنيوي لمادة خزفية ذات بنية بلورية نوع سبينال والصيغة الكيميائية $ZnSb_2O_4$. تم تحضير العينات المختارة لهذه الدراسة بعدة طرق؛ طريقة السيراميك، طريقة الترسيب المشترك وطريقة الملح المنصهر. بسبب نقص الوسائل، تم استخدام طريقتين للتوصيف؛ حيود الأشعة السينية عن المسحوق (PXR) وتحليل الأشعة تحت الحمراء (FTIR).

الكلمات المفتاحية: السيراميك، الترسيب المشترك، الملح المنصهر، $ZnSb_2O_4$ ، انعراج الأشعة السينية عن المسحوق، المطيافية تحت الحمراء.