



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Science Exactes et de des Sciences
De la nature et la vie
Département des Sciences de la matière

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : chimie

Chimie des matériaux

Réf :

Présenté et soutenu par :

BENBRIKA Echifaa

Intitulé

Effet de la température de calcination sur les
propriétés structurale et optiques d'un oxyde mixte

NaFeO_2

Jury :

Mm BOUNAB karima

Dr Université de Biskra

Présidente

Mr OMARI Elies

Dr Université de Biskra

Rapporteur

Mm OUAKKAF Amira

Dr Université de Biskra

Examinatrice

Année universitaire : 2023/2024

Remerciements

Tout d'abord, je remercie **ALLAH** tout puissant de m'avoir donné la force et le courage pour réaliser ce travail.

Un grand merci à laboratoire de recherche chimie moléculaire et environnement et laboratoire de chimie de la faculté des Sciences Exactes et Sciences de la Nature et de la Vie à l'Université Mohamed Kfider Biskra.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma gratitude envers mon encadrant, **Mr. Omari Elies**, pour ses conseils, sa confiance et sa patience, qui ont été d'une grande aide et sans lesquels ce travail n'aurait pas pu être réalisé avec succès.

J'adresse également mes respectueux remerciements aux membres de jury, **Mm. BOUNAB Karima** et **Mm. OUAKKAF Amira**, d'avoir bien voulu juger mon travail.

Je souhaite exprimer ma reconnaissance envers ma sœur, **Dr. BENBRIKA Chaima**, et mon amie, **Dr. SBALHI Amira**. Je leur souhaite une réussite et des avancées constantes.

J'ai également une dette de reconnaissance envers tous les enseignants de chimie qui m'ont suivi durant mon cycle d'étude.





إهداء

{وآخر دعوانهم أن الحمد لله رب العالمين}

الحمد لله الذي ما تم جهد ولا ختم سعي إلا بفضلہ ...

لی والدي الذي أضاء دربي وطريقي وكان قدوتي في كل خطوة أخطوها ...

لی ذي الكنونة سمائي التي لم نثركني يوماً ...

لی إخوتي وإخواتي الذين وقفوا معي وساندوني خلال مسيرتي التعليمية ...

لی رفاق الخطوة الأولى والخطوة ما قبل الأخيرة ...

لی كل من كانوا خلال السنين العجاف سحاباً ممطراً ...

وإخيراً لي أنا ...

أنا ممتنة

بن بركة الشفاء



Sommaire



Liste des figures	I
Liste des tableaux.....	III

Introduction Générale

Introduction Générale	01
Référence	04

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

I. Présentation des phases delafossite.....	05
I.1. Minéralogie de la phase delafossite	05
I.1.1. Origine	05
I.1.2 Composition chimique	06
I.1.3 Structure cristalline	06
I.2 Famille structurale AMX ₂ de type delafossite	07
I.2.1 Nature des composés	07
I.2.2 Stœchiométrie	08
a) Insertion d'oxygène dans les sites interstitiels	08
b) Non stœchiométrie cationique	09
I.3. Intérêts et applications	10
Référence	11

CHAPITRE II : Méthodes de préparation et Techniques de caractérisation Physicochimique des oxydes

II.1. Introduction	15
II.2. Méthodes de préparation	15
II.2.1. Synthèse par réaction à l'état solide (Méthode céramique)	15
II.2.2. Méthodes de chimie douce	17
II.2.2.1. La méthode de Co-précipitation	17
II.2.2.2. La méthode auto combustion	18
II.2.2.3. La méthode Sol-gel (citrate)	18
II.3. Techniques de caractérisations	20
II.3.1. Diffraction des rayons X- Méthode des poudres	20
II.3.1.1. Détermination de la taille moyenne des cristallites	22
II.3.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR).....	23
II.3.3. Spectroscopie d'absorption UV-Visible	24
II.3.3.1.Principe	25
Référence	26

CHAPITRE III : Résultats et Discussions

III.1. Introduction	28
III.2. Préparation de l'oxyde NaFeO ₂ par voie sol-gel	28
III.2.1. Synthèse de l'oxyde NaFeO ₂ par la méthode citrate	28
III.3 Caractérisations structurales des poudres d'oxyde NaFeO ₂	33

Sommaire

III.3.1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	33
III.3.2 Analyse par la spectroscopie IR.....	35
III.3.3 Détermination de la bande interdite (Eg).....	36
Référence	38
<i>Conclusion</i>	
Conclusion	40

LISTE DES FIGURES

<i>N°</i>	<i>CHAPITRE I : Etude Bibliographique</i>	<i>Page</i>
Figure.I.1	<i>Delafossite minéral. a) Sphérules noires de 0.05 mm environ, placées sur des cristaux de cuprite ; b) Delafossite et cuprite de la Mine Le Moulinal, Midi-Pyrénées, France</i>	06
Figure.I.2	<i>a) La structure delafossite rhomboédrique ; b) La structure delafossite hexagonale</i>	07
Figure.I.3	<i>a) Vue schématique d'un site d'insertion d'oxygène selon le plan [001] de CuMO₂ ; b) Evolution du paramètre de maille «a» d'une delafossite CuMO₂ en fonction de la taille du cation M³⁺.</i>	09
<i>CHAPITRE II : Méthodes de préparation et Techniques de caractérisation Physicochimique des oxydes</i>		
Figure.II.1	<i>Etapas de formation des poudres par la méthode céramique</i>	16
Figure.II.2	<i>Organigramme de l'étape de la méthode Co-précipitation</i>	17
Figure.II.3	<i>Etapas de formation des poudres par la méthode Co-précipitation</i>	18
Figure.II.4	<i>Etapas de formation des poudres par la méthode sol-gel</i>	20
Figure.II.5	<i>Schéma représentant l'application de la loi de Bragg</i>	21
Figure.II.6	<i>Indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan (hkl) (faisceau incident)</i>	21
Figure.II.7	<i>Schéma représentant les éléments principaux d'un diffractomètre automatique</i>	22
<i>CHAPITRE III : Résultats Et Discussions</i>		
Figure III.1	<i>Les différentes étapes de synthèse sol-gel</i>	29
Figure III.2	<i>Les mesures des réactifs pesées</i>	29
Figure III.3	<i>Les trois mélanges de la synthèse sol-gel</i>	30
Figure III.4	<i>Procédure de la formation du Gel</i>	31
Figure III.5	<i>Etape de séchage</i>	31
Figure III.6	<i>Opération de broyage</i>	32
Figure III.7	<i>Calcination sur le four programmable avec une vitesse 2°C/min à différents températures (600-700-800) °C</i>	32

Figure III.8	<i>Diffractionnogrammes de DRX de l'échantillon NaFeO₂ Calcines à différente température ; O : phase orthorhombique ; R : phase rhomboédrique</i>	34
Figure III.9	<i>Spectre infrarouge de l'oxyde NaFeO₂</i>	36
Figure III.10	<i>Spectres de l'UV-visible de l'oxyde NaFeO₂ à différentes température de calcination</i>	37

LISTE DES TABLEAUX

<i>N</i>	<i>CHAPITRE III : Résultats Et Discussions</i>	<i>Page</i>
Tableau III.1	<i>Les masses molaires et les quantités des produits pour élaborer 1g d'oxyde (NaFeO₂)</i>	<i>28</i>
Tableau III.2	<i>Résultats de l'affinement CELREF pour les différentes compositions</i>	<i>34</i>

Introduction Générale





Les nanotechnologies sont considérées comme un ensemble de nouvelles technologies capables de concevoir, produire, caractériser et contrôler des structures, des matériaux, des dispositifs et des systèmes à l'échelle nanométrique, c'est-à-dire inférieure à 100 nanomètres. Ce terme est très transversal, étant utilisé dans de nombreux domaines, tels que la chimie, la médecine, la biologie, la physique, la science des matériaux, l'environnement, l'ingénierie [1].

Les nanoparticules à base de carbone, de métal, de céramique, de polymère et d'oxyde métallique sont des classes bien connues de nanoparticules [2]. Elles sont largement étudiées car elles sont abondantes dans la nature, inoffensives pour l'environnement, peu coûteuses et, dans certains cas, chimiquement stables avec des caractéristiques électriques et optiques appropriées. De plus, ces matériaux présentent des propriétés exceptionnelles telles que la tolérance aux contraintes mécaniques, une transparence optique élevée, des mobilités de porteurs élevées, une large bande interdite, un constant diélectrique et la supraconductivité élevée [1].

Ces dernières années, les oxydes métalliques ont suscité un intérêt considérable en raison de leurs applications différentes telles que les cellules photovoltaïques, les capteurs des gaz, les dispositifs photo-électroniques, biotechnologie, capteur biologique, pile à combustible, la photocatalyse, etc. La recherche de nouveaux matériaux avec des propriétés physiques spécifiques est un enjeu majeur dans le monde de l'industrie actuelle. Les matériaux tels que les pérovskites LaFeO_3 [3], les spinelles NiAl_2O_4 et CdFe_2O_4 [4,5], et les delafossites CuFeO_2 , NaFeO_2 [6] qui ont été utilisés avec succès pour la dégradation des colorants toxiques et les ions des métaux lourds, les revêtements optiques, présentent des avantages précieux dans le domaine de la photocatalyse et de l'environnement.

Notre environnement est confronté à de nombreux problèmes à l'échelle mondiale ; causés par le développement humain et les activités agro-industrielles. L'accumulation de CO_2 dans l'atmosphère qui produit un effet de serre par l'utilisation massive des énergies fossiles provoquant une pollution atmosphérique et ceci a un effet néfaste sur le climat et sur la biosphère. Des pollutions comme la diminution de la couverture neigeuse, la sécheresse et la désertification accrues dans certaines zones. Toutefois; les émissions des effluents telles que métaux lourds (chrome, cuivre ...), composés organiques, pesticides et colorants; sont généralement toxiques et difficilement biodégradables [4, 7].

Les effluents provoquent la pollution et la détérioration de la qualité des ressources en eau et ils sont désastreux non seulement pour la communauté humaine mais aussi pour les animaux et les

plantes ainsi que pour l'écosystème, et doivent donc être traités avant d'être rejetés dans l'eau. Pour cela, le contexte énergétique actuel oblige une diversification des sources primaires d'énergie, mais aussi des moyens de la consommer. Ainsi, l'hydrogène est considéré comme un potentiel vecteur énergétique de l'avenir, qui devrait stocker l'électricité, grâce à sa conversion électrochimique dans les piles à combustible. Il dégage plus de trois fois plus de chaleur par unité de masse que le pétrole, offrant ainsi une alternative à l'épuisement des combustibles fossiles et aux émissions de gaz à effet de serre. Donc, l'hydrogène reste un combustible respectueux de l'environnement en raison de sa propreté et de sa densité énergétique élevée [8].

La source énergétique alternative ; l'hydrogène ; produit par le photoclivage de l'eau par la méthode qu'elle mérite d'être écologique : la photocatalyse hétérogène. La production d'une source énergétique à partir de sources renouvelables, soit l'eau et le soleil. D'où, la synthèse des matériaux photocatalyseurs convenable à telle application est un paramètre clé pour la structure finale de ces matériaux. Elle influe sur la taille des grains, leur distribution et leur surface spécifique, qui contrôle la photo-activité. Les efforts ont été dirigés vers la synthèse des catalyseurs avec de grandes surfaces spécifiques [9].

Dans cette optique, la méthode sol gel [7] permet d'obtenir une bonne cristallisation à basse température, induisant ainsi la formation de petites particules, où le chemin des électrons devient comparable à la longueur de diffusion des porteurs minoritaires. En outre, les réactions à l'état solide souffrent de la grande taille des particules et de l'inhomogénéité de leur distribution. Le traitement à haute température implique des composés à faible surface spécifique. La synthèse par la méthode de co-précipitation permet la production de poudres très pures, avec une taille de particules homogène et nanométrique et une surface spécifique importante. Cette technique attrayante est également plus rapide et beaucoup moins coûteuse en énergie que la synthèse par voie solide [10]

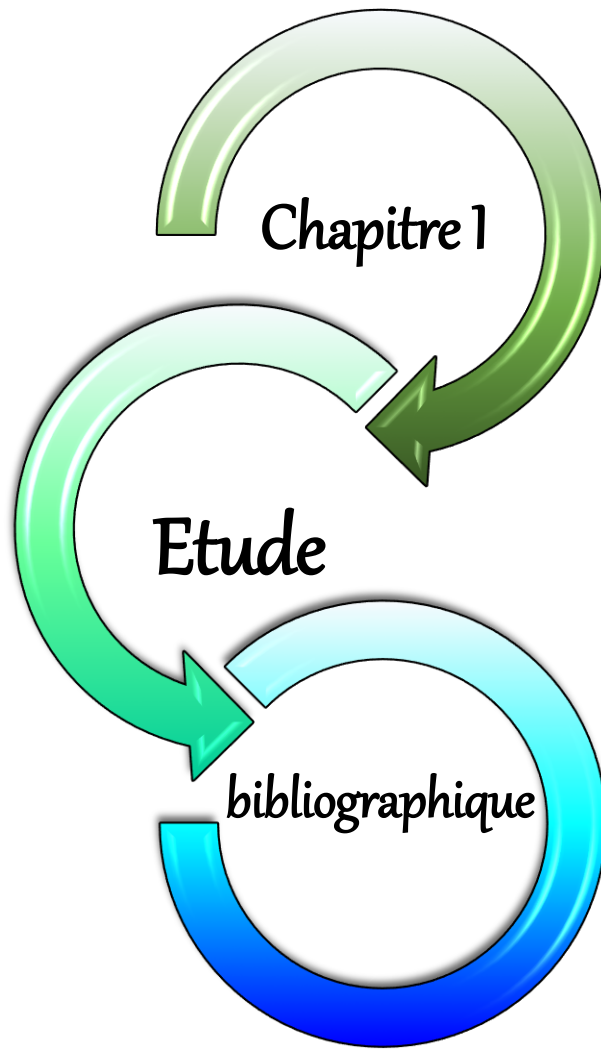
L'objectif de ce travail est Synthétiser un nouveau oxyde mixte dans le but d'étudier l'effet de la Température de calcination sur les propriétés physicochimiques et optiques de l'oxyde délafossite NaFeO_2

Alors, Ce manuscrit est composé de trois chapitres:

- ✓ Le premier chapitre présente un rappel bibliographique sur les oxyde mixtes de type délafossite la structure et les applications de ces oxydes
- ✓ Le deuxième chapitre décrit les différentes méthodes de préparation et de caractérisation physico-chimique utilisés pour ces oxydes.
- ✓ Le troisième chapitre est consacré à la synthèse de l'oxyde NaFeO_2 par voie sol-gel et à la caractérisation essentielle menée par l'analyse structurale par des rayons X (DRX), Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR), puis par analyse UV-visible.

Références

- [1] D.Nunes, A. Pimentel, A. Gonçalves, S. Pereira, R. Branquinho, P. Barquinha, & R. Martins, (2019). *Semiconductor Science and Technology*, 34(4), 043001.
- [2] I.Khan, K.Saeed, & I. Khan, (2019). *Arabian journal of chemistry*, 12(7), 908-931.
- [3] S. Boumaza, R. Brahim, L. Boudjellal, A. Belhadi, & M. Trari, (2020). *Journal of Solid State Electrochemistry*, 24(2), 329-337.
- [4] F. Z. Akika, M. Benamira, H. Lahmar, A. Tibera, R. Chabi, I. Avramova, & M. Trari (2018), *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 364, 542-550.
- [5] M. M. Fang, J. X. Shao, X. G. Huang, J. Y. Wang, & W.Chen, (2020) *Journal of Materials Science & Technology*, 56, 133-142.
- [6] R. D. Zhao, Y. M. Zhang, Q. L. Liu, & Z. Y. Zhao, (2020). *Inorganic Chemistry*, 59(22), 16679-16689.
- [7] S. Douafer, H. Lahmar, M. Benamira, G. Rekhila, & M. Trari, (2018). *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 118, 62-67.
- [8] Y. Yang, L. Kang, & H. Li, (2019). *Ceramics International*, 45(6), 8017-8022.
- [9] G. Rekhila, Y. Gabes, Y. Bessekhoad, & M. Trari, (2018). *Solar Energy*, 166, 220-225.
- [10] S. Dabagh, K. Chaudhary, Z. Haider, & J. Ali, (2018). *Results in physics*, 8, 93-98.



I. Présentation des phases delafossite

Les oxydes mixtes sont des matériaux multifonctionnels qui présentent une large gamme d'applications et de multiples intérêts pour les domaines de l'énergétique, de l'optoélectronique, de la catalyse, etc... [1]. Ces matériaux peuvent être classés de différentes manières selon leur structure chimique (par exemple silicate, ferrite, chromite, etc.) ou en fonction de leur structure cristalline (par exemple spinelle, pérovskite, delafossite, etc.). Parmi les nombreuses possibilités, les scientifiques des matériaux travaillent à la recherche de nouveaux couples « nature de la phase » et « optimisation des paramètres de préparation ». Pour cela, il est fondamental que certaines informations telles que les domaines de stabilité et les propriétés intrinsèques soient connues avant l'exploration de concepts et de voies d'industrialisation.

I.1. Minéralogie de la phase delafossite

I.1.1. Origine :

C'est en 1873 que Charles Friedel, minéralogiste et chimiste français qui était conservateur des collections de minéraux à l'Ecole des Mines de Paris, rapporte l'existence d'un nouveau minéral composé d'oxyde de cuivre et de fer [2], originaire de la mine de Nizhnii Tagil, dans la région Sverdlovsk en Sibérie [3]. Le nom delafossite est alors proposé en honneur du professeur de minéralogie et cristallographe français Gabriel Delafosse, reconnu pour ses travaux sur le concept de maille en cristallographie. Suite à cette première identification, ce minéral a été trouvé dans des mines aux États-Unis, en Espagne, en Allemagne, en France, au Chili [4]. La delafossite est généralement un minéral secondaire qui se forme dans les zones oxydées de gisements de cuivre et beaucoup plus rarement un minéral primaire. Il est assez répandu dans le monde entier, en association avec la cuprite, le cuivre, la ténorite et l'hématite entre autres [4]. La Figure.I.1 montre deux exemples de ce minéral delafossite.

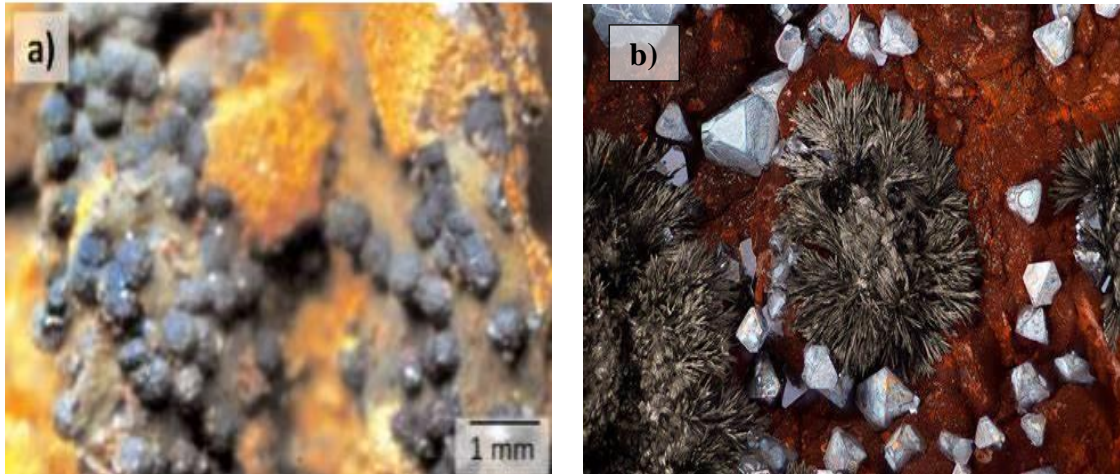


Figure.I.1 : *Delafossite minéral. a) Sphérules noires de 0.05 mm environ, placées sur des cristaux de cuprite [5] ; b) Delafossite et cuprite de la Mine Le Moulinal, Midi-Pyrénées, France [6].*

I.1.2. Composition chimique :

Depuis le travail de Rogers en 1913 [7], la composition de la phase delafossite a été définie comme $\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) du fait d'une stœchiométrie **1:1:2** entre les atomes de cuivre, de fer et d'oxygène. Suite à des caractérisations thermogravimétriques, cette composition a été contestée par Buist et al. [8] en 1965 où une nouvelle formule ($\text{Cu}_6\text{Fe}_3\text{O}_7$) a été proposée. Trois ans après, Wiedersich et al. [9] ont comparé les deux compositions par un couplage de techniques (diffraction des rayons X, spectroscopie Mössbauer et analyses chimiques) : la composition $\text{Cu}_2\text{O} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$) était capable de former une phase pure de structure delafossite alors que la composition $3\text{Cu}_2\text{O} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ ($\text{Cu}_6\text{Fe}_3\text{O}_7$) ne l'était pas. Des études complémentaires menées par Hey [3] sur le minéral delafossite et par Schaefer et al. [10] sur des composés élaborés à différentes pressions partielles d'oxygène et température ont finalement confirmé que la composition $\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$, aussi notée CuFeO_2 , est la plus cohérente.

I.1.3. Structure cristalline :

La structure cristalline de la phase delafossite a été établie par Soller et Thompson [11] en 1935 puis confirmée par Pabst [12] en 1946 sur des échantillons respectivement naturel et synthétique. Cette structure peut se décrire comme un empilement de couches de Cu^{1+} avec des couches d'octaèdres FeO_6 légèrement déformés reliés entre

eux par les arêtes. Cet empilement selon l'axe c^{\rightarrow} de la maille cristallographique donne à cette structure un caractère bidimensionnel assez marqué. Suivant l'empilement des plans d'oxygènes, deux polytypes peuvent être distingués : le polytype rhomboédrique 3R (Figure.I.2a, le plus courant, groupe d'espace $R\bar{3}m$) et le polytype hexagonal 2H (Figure.I.2b, groupe d'espace $P6_3/mmc$).

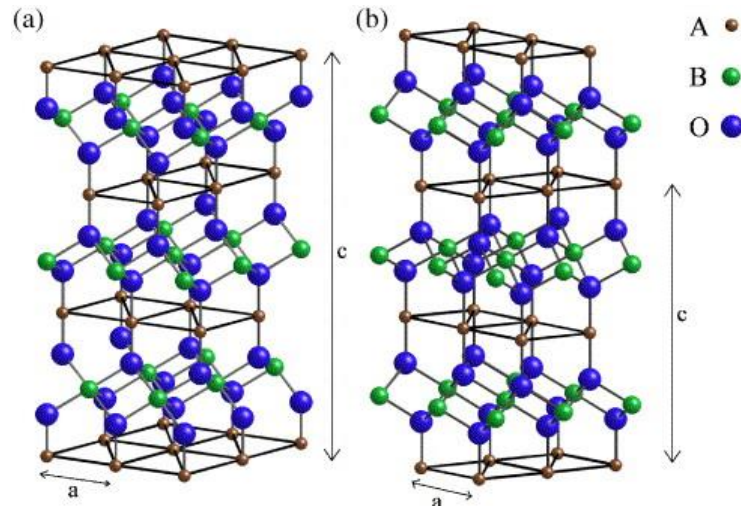


Figure.I.2 : a) La structure delafossite rhomboédrique ; b) La structure delafossite hexagonale [13].

I.2. Famille structurale AMX_2 de type delafossite

I.2.1. Nature des composés :

La structure de type AMX_2 peut exister pour un grand nombre de cations, où A est un cation monovalent ($A = Na^+, Cu^+, Ag^+, Pd^+$ et Pt^+) en coordination II linéaire et M un cation trivalent en coordination VI octaédrique qui a son rayon ionique compris entre celui de l'aluminium ($r(Al^{3+} VI) = 0,535 \text{ \AA}$) et celui du lanthane ($r(La^{3+} VI) = 1,032 \text{ \AA}$). L'anion X est principalement l'anion O^{2-} mais peut également être à base d'azote [14]. Le terme delafossite fait ainsi référence à tous les composés oxydes et nitrures de formulation AMX_2 qui cristallisent comme $CuFeO_2$. De nombreux oxydes de formule générale AMO_2 peuvent donc cristalliser dans le type structural delafossite (Fig. I-2c). Ils peuvent également présenter d'autres types structuraux comme $NaFeO_2$, $\alpha-LiFeO_2$, $KFeO_2, \dots$ en fonction de la coordination des cations A (de II à VIII) et M (de IV à VI). Shi et al. [15] ont estimé par une approche de calculs ab initio qu'il y aurait environ 93 composés présentant une structure delafossite AMO_2 . Cette structure,

notamment pour $A=Cu$, présente en effet la propriété remarquable d'être stable pour des éléments M de tailles très différentes (30 parmi les 93 composés peuvent former une phase delafossite $CuMO_2$ selon Cerqueira et al [16]). Cette structure peut également être stabilisée pour des combinaisons d'éléments à différents états de valence sur le site M comme par exemple $Cu(Ni_{0.50}Ti_{0.50})O_2$ ou $Cu(Ni_{0.50}Sn_{0.50})O_2$ [17]. Malgré cette grande souplesse structurale, la formation de solutions solides de type $CuM_{1-x}M'_xO_2$ n'est cependant possible que pour des éléments M et M' de tailles semblables [18] et dans certaines conditions d'élaboration.

Récemment, un nouveau groupe des matériaux de type structural identique à celui de la delafossite a été découvert par l'équipe du professeur Richard Dronskowski en Allemagne : les carbodiimides de métaux de transition (MNCN avec $M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu$) [19,20]. Ces composés présentent des cations M^{2+} dans l'octaèdre, entourés par 6 atomes d'azote $[MN_6]$ et un atome de carbone C^{4+} en coordination linéaire ($[N=C=N]^{2-}$).

Donc, la famille delafossite n'est pas limitée aux oxydes et nitrures et une grande variété de composés peut être formée avec cette structure, en présentant des propriétés très diverses.

I.2.2. Stœchiométrie :

La non-stoichiométrie d'une phase delafossite $CuFeO_2$ signifie que sa composition s'écarte du ratio 1:1:2 entre les atomes de cuivre, de fer et d'oxygène. Ce phénomène est de première importance dans la modulation des propriétés physiques macroscopiques de ces matériaux. En effet, du fait de la neutralité électrique globale du composé, la non stœchiométrie implique une contrainte sur les valences des cations métalliques. Dans les phases delafossite, deux types de non-stœchiométrie peuvent être envisagés.

a) Insertion d'oxygène dans les sites interstitiels

La possibilité d'insérer des atomes d'oxygène supplémentaires [21] à l'intérieur des couches métalliques A (Figure.I.3a) permet de stabiliser des composés non stœchiométriques $AMO_{2+\delta}$ [22] avec des valeurs de δ qui peuvent atteindre $\delta = 0,66$ et former des super-oxydes [23,24] lorsque le cation M^{3+} est de grande taille comme $M^{3+} = La^{3+}$.

Lorsque $\delta > 0,66$, l'insertion d'oxygène déstabilise les phases delafossite et aboutit à la formation de phases de type spinelle AM_2O_4 [25]. Dans le cas de cations M^{3+} de plus petite taille comme $M = Fe^{3+}$, la phase delafossite est stable pour $\delta < 0,18$, comme rapporté sur des poudres [22, 26] ou monocristaux [27, 28]. Ces structures et limites de stabilité peuvent être rationalisées par de simples considérations de rayons ioniques et de forces électrostatiques [29] et leurs paramètres cristallographiques peuvent être directement reliés à la taille du cation M^{3+} (Figure.I.3b).

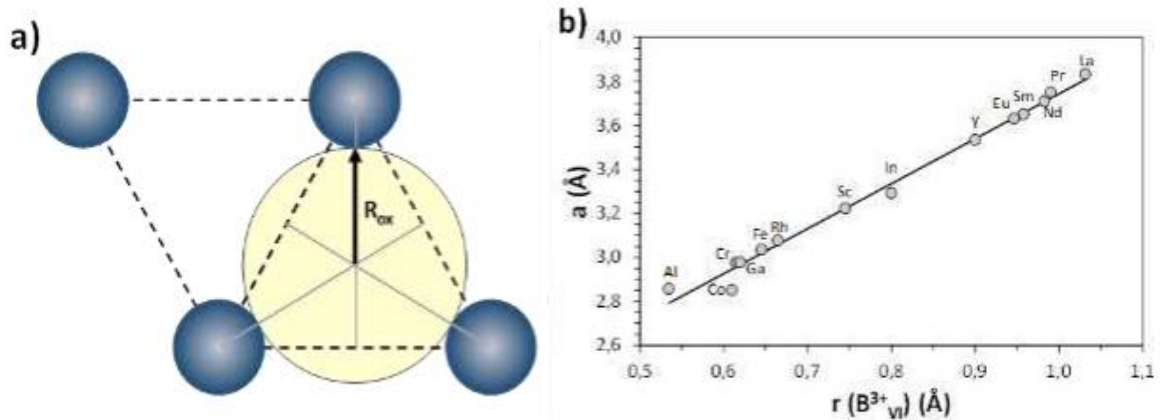


Figure.I.3 : a) Vue schématique d'un site d'insertion d'oxygène selon le plan [001] de $CuMO_2$ [22] ; b) Evolution du paramètre de maille « a » d'une delafossite $CuMO_2$ en fonction de la taille du cation M^{3+} .

b) Non stœchiométrie cationique

De légères déviations de la stœchiométrie cationique ont été rapportées pour certains composés de cette famille, tels que $Cu_{1-y}GaO_2$ ($-0,01 \leq y \leq 0,02$) [30], $Cu_{1+y}Mn_{1-y}O_2$ ($0 \leq y \leq 0,2$) [31] et $CuCr_{1-y}O_2$ ($0 \leq y \leq 0,1$) [32, 33]. L'un des enjeux fondamentaux de la connaissance de la non stœchiométrie cationique est que ce phénomène peut, au même titre que l'insertion d'oxygène ou le dopage par substitution de l'élément M^{3+} par des éléments M^{2+} favoriser la formation de couples Cu^{1+}/Cu^{2+} , et ainsi induire des modifications majeures des propriétés physiques comme la conductivité électronique par exemple. Il y a donc un intérêt majeur à explorer et comprendre ces aspects liés à la composition des composés de type delafossite, notamment en vue de l'amélioration de leurs propriétés pour divers aspects applicatifs.

I.3. Intérêts et applications

Les composés à structure delafossite AMO_2 ont globalement été peu étudiés au XXI^{ème} siècle malgré l'intérêt à la fois fondamental et appliqué qu'ils peuvent présenter. En effet, la grande flexibilité structurale de la structure type delafossite permet de contrôler les propriétés physicochimiques de ces phases dans de très larges gammes [34]. A titre d'exemple, il est ainsi possible d'obtenir un comportement de type métallique pour $PtCoO_2$ [35], isolant pour $AgFeO_2$ [35], semi-conducteur de type p pour $CuAlO_2$ [36] ou de type n pour $CuInO_2$ [37].

Depuis les travaux publiés par Kawazoe et al. [36] en 1997 démontrant qu'il était possible d'obtenir de la semi-conductivité électrique de type p associée à une transparence optique dans le domaine du visible dans des films de $CuAlO_2$, l'intérêt de la communauté scientifique mondiale pour ces composés p-TCO (p-type Transparent Conducting Oxides) a réellement explosé.

Aujourd'hui, en raison de leur large gamme de propriétés et de l'abondance de leurs éléments constitutifs dans la nature ont été étudiés pour plusieurs applications telles que [37] :

1. Les oxydes conducteurs transparents de type p (TCO).
2. Dispositifs électroniques transparents.
3. Cellules solaires à colorant.
4. Des photoélectrodes.
5. Des catalyseur et photo-catalyseurs.
6. Matériaux Antibactériens.
7. Luminescence.
8. Détection de gaz et de température.
9. Magnétique et électrique.
10. Stockage d'énergie.
11. Stockage d'oxygène.
12. La réduction de l'eau.
13. La thermoélectricité et la supraconductivité.

Référence :

- [1] C. N. R. Rao et B. Raveau, Transition Metal Oxide. Weinheim, Germany, and New York: VCH Publishers, **1995**.
- [2] C. Friedel, « Sur une combinaison naturelle des oxydes de fer et de cuivre, et la reproduction de l'atacamite », C. R. Hebd. Acad. Sci, vol. 77, p. 211, **1873**.
- [3] M. H. Hey, « On the composition of natural delafossite », Mineral. Mag. J. Mineral. Soc., vol. 36, no 281, p. 651-653, mars **1968**.
- [4] J. W. Anthony, R. A. Bideaux, K. W. Bladh, et M. C. Nichols, « Delafossite », in Handbook of Mineralogy, **1997** éd., vol. III (Halie, Chantilly, Va, US: Mineralogical Society of America, 1997
- [5] C. E. Marco, « Novità da Brosso: delafossite », Micro-Santa Monica, vol. 1, p. 25-26, **2006**
- [6] « Delafossite | Geology Page ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.geologypage.com/2014/01/delafossite.html> [Consulté le: **07-août-2019**].
- [7] A. F. Rogers, « Delafossite, a cuprous metaferite from Bisbee, Arizona », Am. J. Sci., vol. s4-35, no 207, p. 290-294, mars **1913**.
- [8] D. S. Buist, A. L. L. Gadalla, et J. White, « Delafossite and the system Cu-Fe-O », Mineral. Mag. J. Mineral. Soc., vol. 35, no 273, p. 731-741, **1966**
- [9] H. Wiedersich, J. W. Savage, A. H. Muir, et D. G. Swarthout, « On the composition of delafossite », Mineral. Mag. J. Mineral. Soc., vol. 36, no 281, p. 643-650, mars **1968**.
- [10] S. C. Schaefer, G. L. Hundley, F. E. Block, R. A. McCune, et R. V Mrazek, « Phase equilibria and X-ray diffraction investigation of the system Cu-Fe-O », Metall. Trans., vol. 1, no 9, p. 2557-2563, **1970**
- [11] W. Dannhauser et P. A. Vaughan, « The Crystal Structure of Cuprous Chromite », J. Am. Chem. Soc., vol. 77, no 4, p. 896-897, févr. **1955**
- [12] A. Pabst, « Notes on the Structure of delafossite », Am. Mineral., vol. 31, no 11, p. 539-546, **1946**.
- [13] M. Guelloula, « Synthèse et étude des propriétés physiques d'une phase delafossite en vue d'applications dans le domaine de l'optoélectronique », mémoire de fin d'études, université ibn-khaldoun – tiaret (**2020**)

- [14] A. Zakutayev, A.J. Allen, X. Zhang, J. Vidal, Z. Cui, S. Lany, M. Yang, F.J. DiSalvo, D.S. Ginley, « Experimental Synthesis and Properties of Metastable CuNbN₂ and Theoretical Extension to Other Ternary Copper Nitrides » Chem. Mater., vol. 26, p. 4970-4977, **2014**.
- [15] J. Shi, T. F. T. Cerqueira, W. Cui, F. Nogueira, S. Botti, et M. A. L. Marques, « High-throughput search of ternary chalcogenides for p-type transparent electrodes », Sci. Rep., vol. 7, no 1, p. 43179, mars **2017**.
- [16] T. F. T. Cerqueira, S. Lin, M. Amsler, S. Goedecker, S. Botti, et M. A. L. Marques, « Identification of Novel Cu, Ag, and Au Ternary Oxides from Global Structural Prediction », Chem. Mater., vol. 27, no 13, p. 4562-4573, juill. **2015**.
- [17] J.-P. Doumerc, A. Ammar, A. Wichainchai, M. Pouchard, et P. Hagenmuller, « Sur quelques nouveaux composés de structure de type delafossite », J. Phys. Chem. Solids, vol. 48, no 1, p. 37-43, janv. **1987**.
- [18] J. P. Doumerc, M. Pouchard, P. Hagenmuller, M. Elazhari, A. Ammar, et M. Elaati, « Sur l'existence d'oxydes et de solutions solides de structure delafossite », Mater. Res. Bull., vol. 27, no 1, p. 39-43, janv. **1992**.
- [19] X. Liu, M. Krott, P. Müller, C. Hu, H. Lueken, et R. Dronskowski, « Synthesis, Crystal Structure, and Properties of MnNCN, the First Carbodiimide of a Magnetic Transition Metal », Inorg. Chem., vol. 44, no 9, p. 3001-3003, mai 2005.
- [20] X. Liu, M. A. Wankew, H. Lueken, et R. Dronskowski, « A Novel Method for Synthesizing Crystalline Copper Carbodiimide, CuNCN. Structure Determination by X-Ray Rietveld Refinement », Zeitschrift für Naturforsch. B, vol. 60, no 6, p. 593-596, juin **2005**.
- [21] S. Kato, R. Fujimaki, M. Ogasawara, T. Wakabayashi, Y. Nakahara, et S. Nakata, « Oxygen storage capacity of CuMO₂ (M=Al, Fe, Mn, Ga) with a delafossite-type structure », Appl. Catal. B Environ., vol. 89, no 1-2, p. 183-188, juill. **2009**
- [22] E. Mugnier, A. Barnabé, et P. Tailhades, « Synthesis and characterization of CuFeO_{2+δ} delafossite powders », Solid State Ionics, vol. 177, no 5-6, p. 607-612, **2006**.

- [23] L. F. Mattheiss, « Electronic properties of the ordered delafossite-type superoxides $YCuO_{2+d}$ », *Phys. Rev. B*, vol. 48, no 24, p. 18300-18303, déc. **1993**.
- [24] O. Garlea, C. Darie, C. Bougerol, O. Isnard, et P. Bordet, « Structure of $LaCuO_{2.66}$: an oxidized delafossite compound containing hole-doped kagome planes of Cu^{2+} cations », *Solid State Sci.*, vol. 5, no 8, p. 1095-1104, août **2003**.
- [25] M. Lalanne, A. Barnabé, F. Mathieu, et P. Tailhades, « Synthesis and Thermostructural Studies of a $CuFe_{1-x}Cr_xO_2$ delafossite Solid Solution with $0 \leq x \leq 1$ », *Inorg. Chem.*, vol. 48, no 13, p. 6065-6071, juill. **2009**.
- [26] c. Rudradawong et C. Ruttanapun, « Effect of excess oxygen for $CuFeO_{2.06}$ delafossite on thermoelectric and optical properties », *Phys. B Condens. Matter*, vol. 526, no July, p. 21-27, déc. **2017**.
- [27] T. R. Zhao, M. Hasegawa, et H. Takei, « Oxygen nonstoichiometry in copper iron oxide $[CuFeO_{2+\delta}]$ single crystals », *J. Cryst. Growth*, vol. 181, no 1-2, p. 55-60, **1997**.
- [28] M. Hasegawa, M. I. Batrashevich, T. R. Zhao, H. Takei, et T. Goto, « Effects of oxygen nonstoichiometry on the stability of antiferromagnetic phases of $CuFeO_{2+\delta}$ single crystals », *Phys. Rev. B*, vol. 63, no 18, p. 184437, avr. **2001**.
- [29] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, et D. B. Rogers, « Chemistry of noble metal oxides. II. Crystal structures of platinum cobalt dioxide, palladium cobalt dioxide, copper iron dioxide, and silver iron dioxide », *Inorg. Chem.*, vol. 10, no 4, p. 719-723, avr. **1971**
- [30] N. A. Ashmore et D. P. Cann, « Electrical and structural characteristics of non-stoichiometric Cu-based delafossites », *J. Mater. Sci.*, vol. 40, no 15, p. 3891-3896, août **2005**.
- [31] M. Trari, J. Töpfer, P. Dordor, J. C. Grenier, M. Pouchard, et J. P. Doumerc, « Preparation and physical properties of the solid solutions $Cu_{1+x}Mn_{1-x}O_2$ ($0 \leq x \leq 0.2$) », *J. Solid State Chem.*, vol. 178, no 9, p. 2751-2758, sept. **2005**.
- [32] D. C. Ling, C. W. Chiang, Y. F. Wang, Y. J. Lee, et P. H. Yeh, « Effect of Cr deficiency on physical properties of triangular-lattice antiferromagnets

- CuCr_{1-x}O₂ (0 ≤ x ≤ 0.10) », J. Appl. Phys., vol. 109, no 7, p. 07D908, avr. **2011**.
- [33] P. Lunca-Popa, J. Afonso, P. Grysan, J. Crépellière, R. Leturcq, et D. Lenoble, « Tuning the electrical properties of the p-type transparent conducting oxide Cu_{1-x}Cr_{1+x}O₂ by controlled annealing », Sci. Rep., vol. 8, no 1, p. 1-8, **2018**.
- [34] R. D. Shannon, D. B. Rogers, C. T. Prewitt, et J. L. Gillson, « Chemistry of noble metal oxides. III. Electrical transport properties and crystal chemistry of ABO₂ compounds with the delafossite structure », Inorg. Chem., vol. 10, no 4, p. 723-727, avr. **1971**.
- [35] R. D. Shannon, D. B. Rogers, et C. T. Prewitt, « Chemistry of noble metal oxides. I. Syntheses and properties of ABO₂ delafossite compounds », Inorg. Chem., vol. 10, no 4, p. 713-718, avr. **1971**.
- [36] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, et H. Hosono, « P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO₂ », Nature, vol. 389, no 6654, p. 939-942, oct. **1997**
- [37] F. choudar, « Synthèse et caractérisation structurale des composés de structure delafossite AMO₂ », Mémoire de Master, Université Med Khider Biskra (**2018**)

CHAPITRE II

Méthodes de
préparation

et Techniques de
caractérisation
Physicochimique des
oxydes



II.1. Introduction

La chimie du solide offre divers modes de préparation physico-chimiques et électro catalytiques des oxydes mixtes (spinelle, pérovskite, délafossite, pyrochlore, ...). Les propriétés de ces derniers dépendent du mode et des conditions de préparation ainsi que de la température de synthèse, le but étant aussi d'augmenter leurs surfaces spécifiques, ce qui leur confère une activité catalytique plus élevée par effet géométrique. Différentes méthodes sont connues pour la synthèse des oxydes mixtes [1], par la voie solide, ou bien par la voie liquide comme la méthode Sol-gel, Co-précipitation...

Ce chapitre présente la description des méthodes de préparation des oxydes mixtes, ainsi les techniques de caractérisation.

II.2. Méthodes de préparation

II.2.1. Synthèse par réaction à l'état solide (Méthode céramique) :

Dans sa forme la plus simple, la méthode céramique consiste à chauffer le mélange de plusieurs solides (produits de départ) pour les faire réagir et former ainsi le produit désiré. Les réactifs, des oxydes et/ou des carbonates sous forme de poudres, sont pesés en quantités stœchiométriques et mélangés soigneusement par broyage dans un mortier [2].

L'obtention d'un mélange homogène composé des particules à faible taille facilitera ensuite la cinétique de la réaction. La poudre est ensuite soumise à des traitements thermiques successifs jusqu'à l'obtention d'une seule phase. La température retenue avoisine, en général 1000°C. L'avantage de cette technique est qu'elle est assez facile et rapide à mettre en œuvre, car elle ne nécessite aucune préparation antérieure des précurseurs. La granulométrie des particules joue un rôle très important sur la vitesse de la réaction et sur l'homogénéité du composé obtenu, car la diffusion à l'état solide est lente. On peut compenser ceci en faisant des broyages intermédiaires [3].

➤ Etapes de formation des poudres :

1. **Matières premières** : Elles sont constituées d'oxydes, de carbonates, de nitrates... etc. Une poudre idéale peut être décrite comme étant formée de grains de petite taille (de l'ordre du 1 µm), de forme régulière, avec une répartition de taille très étroite. La pureté ainsi que celle d'éventuels ajouts sont contrôlés. Le problème principal concernant les matières premières de base, qui sont sous forme de poudres, est la difficulté d'évaluer les fondamentaux traduisant la réactivité du matériau vis-à-vis

des autres avec lesquels il est amené à réagir, l'histoire thermique du matériau joue ainsi un rôle très important.

2. **Mélangeage et broyage** : Il s'agit d'une des phases essentielles du cycle de fabrication d'un solide à structure pérovskite. C'est également au cours de cette opération que l'on obtient une répartition uniforme des précurseurs. Les poudres sont pesées suivant les quantités stœchiométriques prévues par l'équation de réaction.
3. **Calcination** : Dans ce but, les matériaux sont soumis à un cycle thermique, éventuellement sous atmosphère contrôlée, 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.
4. **Rebroyage** : Après le traitement thermique, la poudre est rebroyée afin de réduire la taille des grains, de l'homogénéiser et augmenter sa réactivité. La poudre est alors soumise à un traitement thermique à haute température, afin d'obtenir les phases recherchées [4].

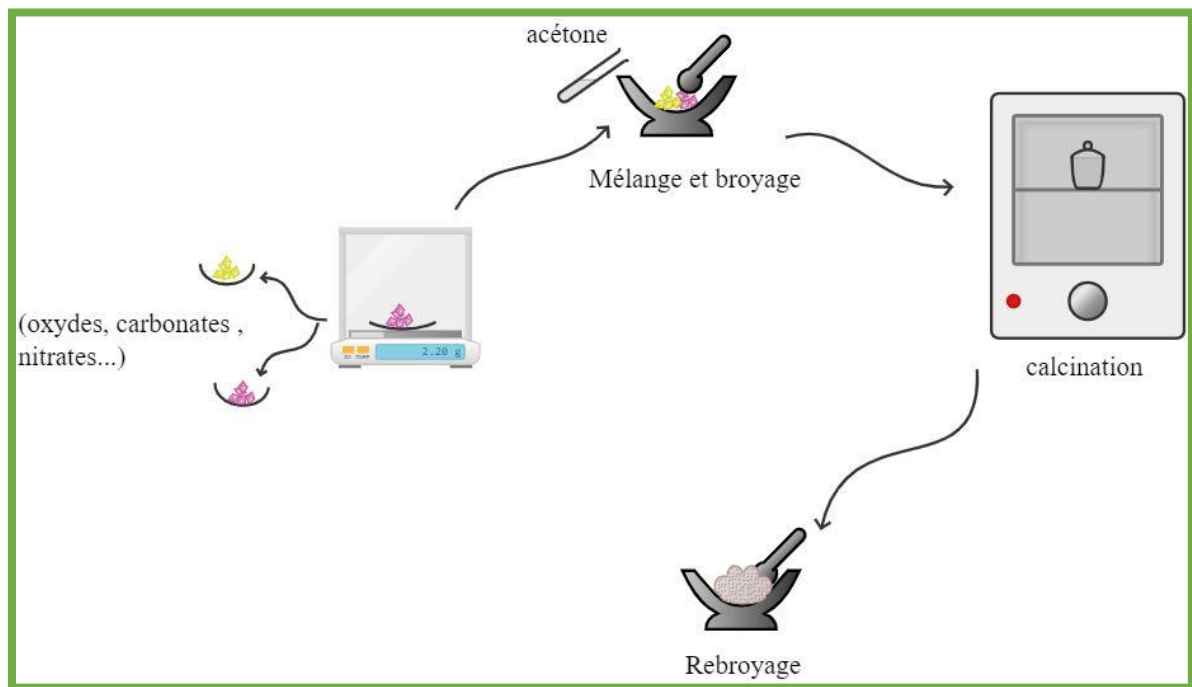


Figure.II.1 : Etapes de formation des poudres par la méthode céramique.

II.2.2. Méthodes de chimie douce

II.2.2.1. La méthode de Co-précipitation :

La synthèse de Co-précipitation permet l'obtention de produits de précurseurs par précipitation simultanée de deux cations M et M' (M étant un alcalin ou un alcalino-terreux et M'un métal de transition). Généralement après le mélange des deux solutions contenant les cations métalliques, la mesure du pH est nécessaires pour pouvoir suivre l'évolution de la précipitation, après dissolution des masses adéquates d'oxydes métalliques, les solutions sont mélangées progressivement puis diluées. La précipitation a lieu à froid ou à chaud à un pH donné. Toutes les espèces ont été précipités à pH basique sous forme d'oxalate ou hydroxyde, après les étapes intermédiaires de décantation, rinçage et filtration le précipite subit un lavage destiné à enlevé les impuretés organique. Puis on le produit obtenue est séché pour évaporé le solvant, ensuite broyé pour diminué la taille des grains de poudre. Finalement le précipite doit subir une calcination pour obtenir la phase pérovskite [5].

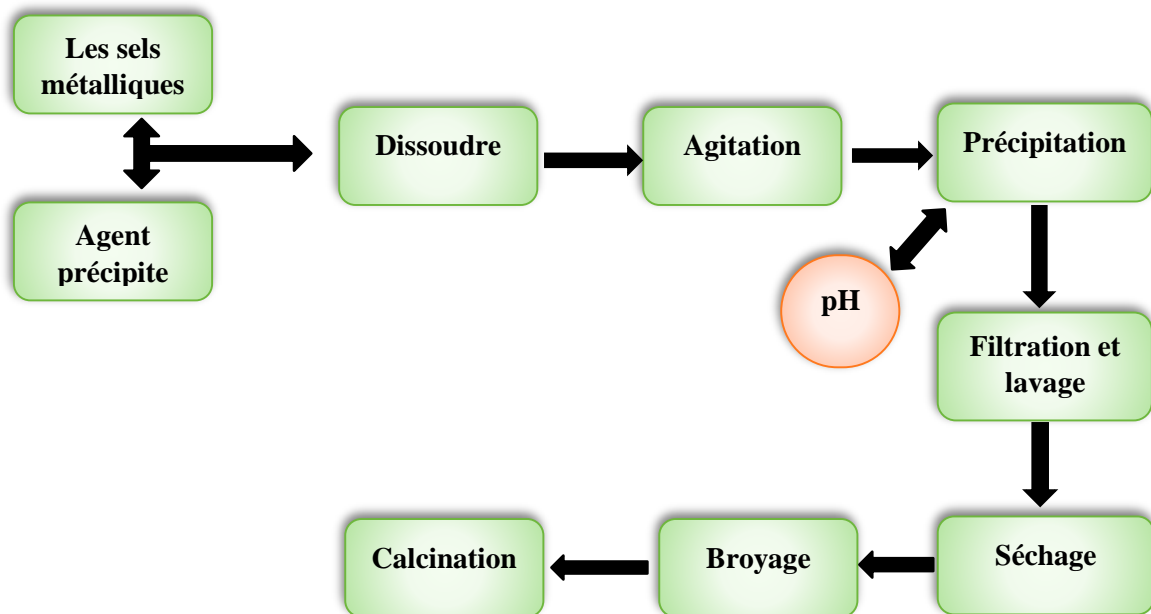


Figure.II.2 : Organigramme de l'étape de la méthode Co-précipitation.

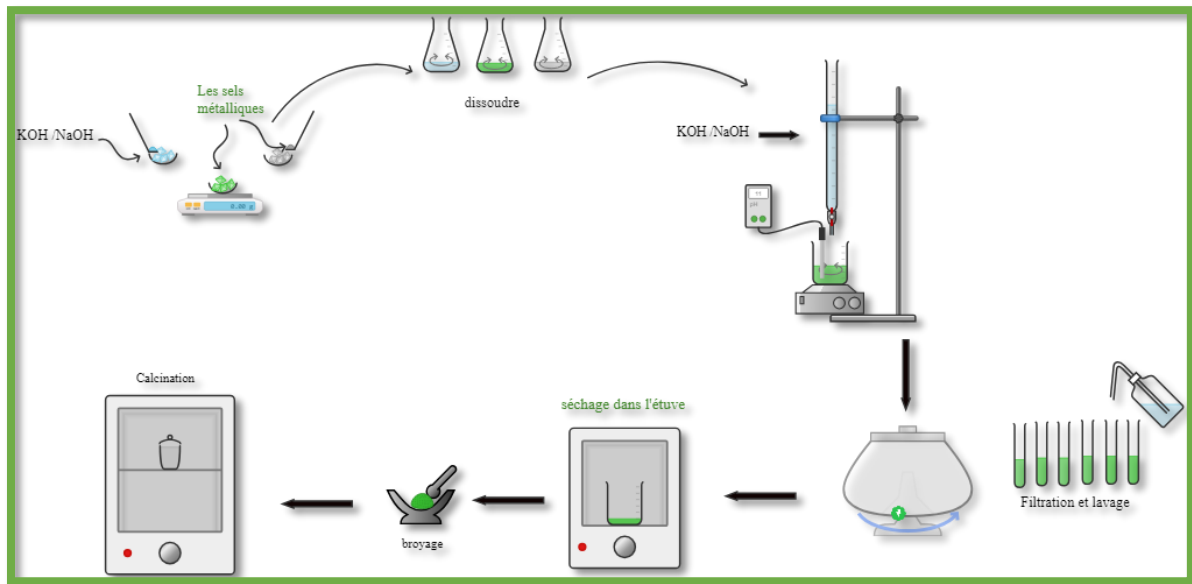


Figure.II.3 : Etapes de formation des poudres par la méthode Co-précipitation.

II.2.2.2. La méthode auto combustion :

Ce procédé permet d'obtenir des oxydes de type pérovskite avec de la verrerie très simple et dans un laps de temps relativement court (i.e. quelques heures). Le principe est d'utiliser des composés qui possèdent une forte enthalpie de décomposition lors de leur combustion. Ces produits carbonés sont nommés complexants ou carburants dans cette synthèse et sont placés dans une solution de sels de précurseurs, selon un certain rapport. Divers composés peuvent remplir ce rôle, tels que la glycine, l'alanine ou le glycérol étudié par Specchia et coll. Civera et coll. Ont également employé cette méthode mais en utilisant de l'urée comme carburant pour la réaction. Wachowski et coll [6].

II.2.2.3. La méthode Sol-gel (citrate) :

Le procédé sol-gel occupe une place très importante. Ce procédé est défini comme étant une voie colloïdale de synthèse de céramiques avec présence des étapes intermédiaires comportant un sol ou un gel [7].

Un sol représente une dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide, le terme colloïdal indique que la taille des particules solides est comprise entre 1 et 1000 nm. On peut dire que les sols se situent entre les solutions et les suspensions. La structure des particules solides peut être de nature polymérique ou "particulate" (moins étendues dans

l'espace et plus compacts) ; elle dépend de la nature du cation ainsi que des conditions de synthèse [8].

A un moment donné (en fonction de la concentration du sol, de son pH, de la température), les interactions entre les particules deviennent suffisamment fortes et conduisent à une rigidité globale de l'ensemble des particules solides dispersées dans le solvant. On a donc l'apparence d'un corps solide, en dépit de la grande quantité de liquide qui est encore présente ; ce type de matériau est appelé gel et la transition de l'état de sol (liquide visqueux) à l'état de gel (solide élastique) porte le nom de point de gélification [8].

Un gel peut se définir comme un réseau solide tridimensionnel développé au travers d'un milieu liquide d'une manière stable. Si la partie solide (qui occupe une petite fraction de l'espace) est constituée de particules colloïdales, le gel est appelé colloïdal, s'il s'agit des macromolécules, le gel sera appelé polymérique. Les forces qui assurent la cohésion de la phase solide peuvent être soit de nature physique (type de Van der Waals ou électrostatiques), soit des liaisons hydrogènes ou même des vrais liaisons covalentes (surtout dans le cas des gels polymériques). Par conséquent, les gels correspondants peuvent être classés comme des "gels physiques" et respectivement des "gels chimiques". Dans le procédé sol-gel, deux voies sont généralement utilisées suivant la nature du précurseur moléculaire :

- **La voie organométallique** : les précurseurs utilisés sont les alkoxydes moléculaires $M(OR)_x$.
- **La voie inorganique** : les précurseurs utilisés sont des sels métalliques en solutions aqueuses (nitrates, chlorures, ...).

Les alcoxydes métalliques ont été largement utilisés parce qu'ils sont disponibles avec une grande pureté et aussi grâce à leur réactivité, due à l'électronégativité importante du groupement OR [9]. Les préparations peuvent être soit en milieu aqueux soit dans un solvant organique [10].

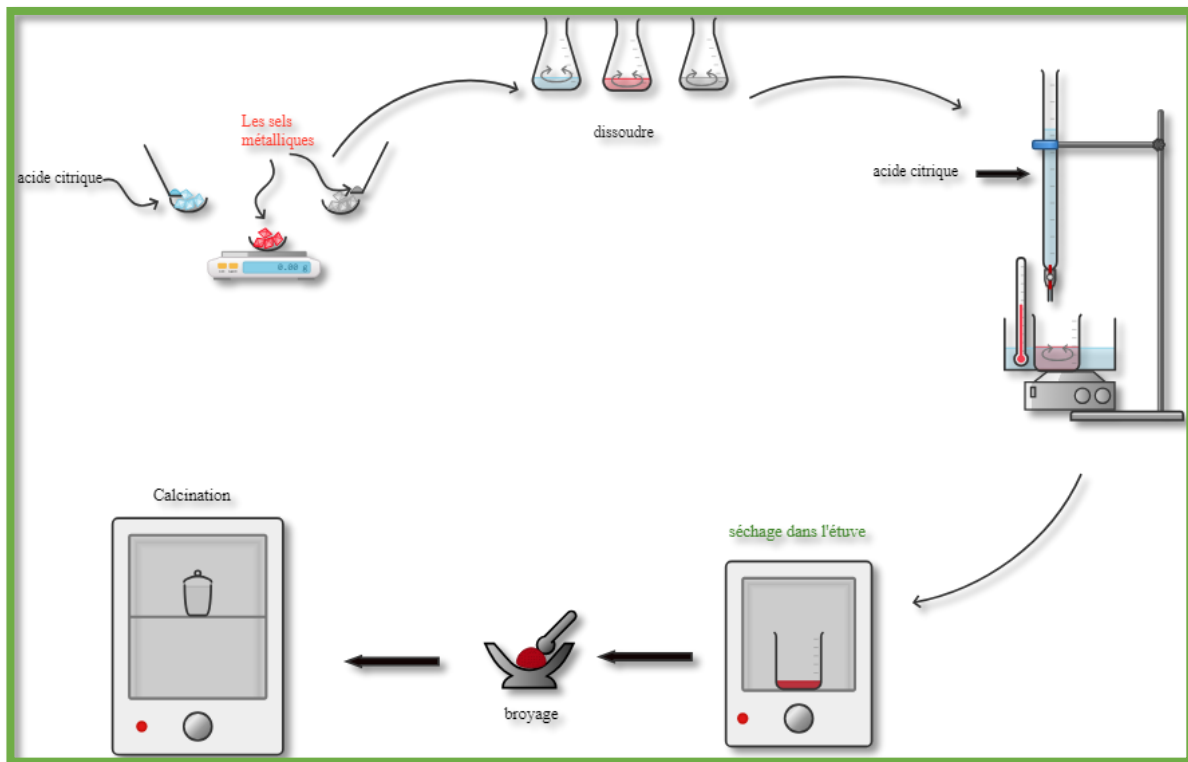


Figure.II.4 : Etapes de formation des poudres par la méthode sol-gel.

La méthode sol-gel présente de nombreux avantages qui sont en fait liés au rôle du précurseur organique intermédiaire possédant plusieurs fonctions [11] :

- Elle permet une meilleure homogénéité du dépôt pendant la phase d'évaporation, avec dégagement de HNO_3 .
- Elle permet une formation plus aisée des oxydes mixtes par dégradation de la molécule organique à basse température.
- Elle permet la formation de cristallites beaucoup plus petites du fait d'une durée de pyrolyse moins longue et d'une température plus basse.

II.3. Techniques de caractérisations

II.3.1. Diffraction des rayons X- Méthode des poudres :

La diffraction des rayons X est une technique qui permet de déterminer la phase cristalline d'une poudre. Dans un cristal, les atomes forment un réseau périodique tridimensionnel. Lorsque tous les nœuds du réseau diffusent un rayonnement en phase dans une direction donnée, il y aura diffraction d'une onde dans cette direction. Les centres de diffusion sont

organisés au sein de la matière, ce qui conduit à l'interférence des ondes diffusées, et par conséquent, la diffraction des rayons X, si la relation de **Bragg** est vérifiée [12] :

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

Avec **n** : ordre de diffraction,

λ : Longueur d'onde d'émission des rayons X,

d_{hkl} : distance entre deux plans d'une même famille de plans d'indices de Miller (hkl),

θ : angle de diffraction.

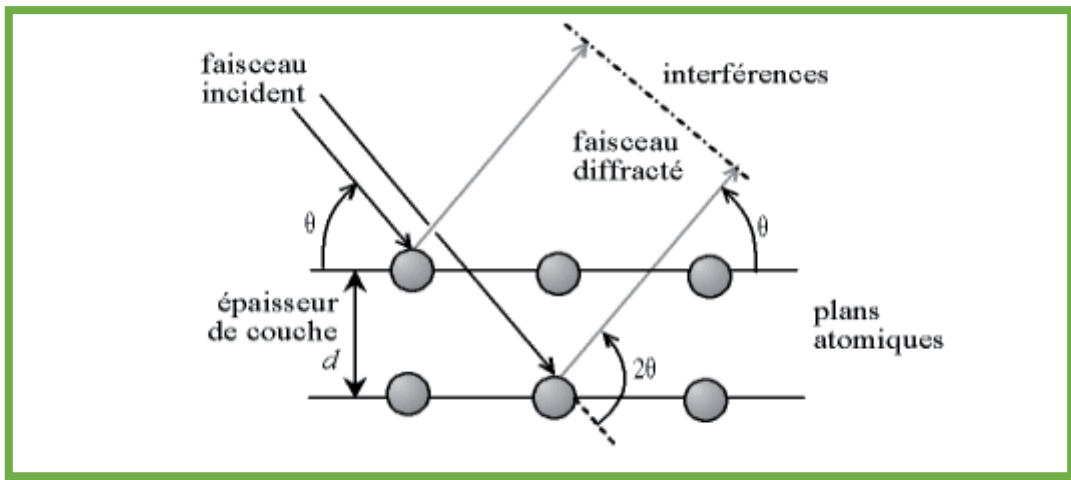


Figure.II.5 : Schéma représentant l'application de la loi de Bragg [13].

Par la loi de Bragg, on peut donc associer chaque pic à un plan atomique imaginaire. On sait que ces plans peuvent être désignés par des indices Miller (hkl). On peut donc de même associer ces indices (hkl) aux pics de diffraction. On parle d'indexation des pics.

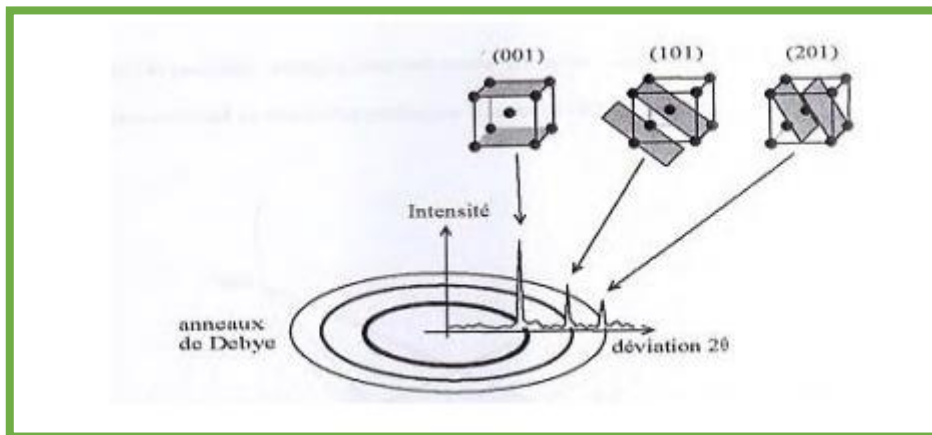


Figure.II.6 : Indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan (hkl) (faisceau incident).

Cette méthode a été inventée par P. Debye et P. Scherrer, le rayonnement utilisé est monochromatique et l'échantillon se compose d'un grand nombre de microcristaux, orientés au hasard les uns par rapport aux autres. Pour chaque plan réticulaire (hkl), on trouve dans l'échantillon des cristallites en position de diffraction [14], la figure II.7 montre les éléments principaux d'un diffractomètre automatique.

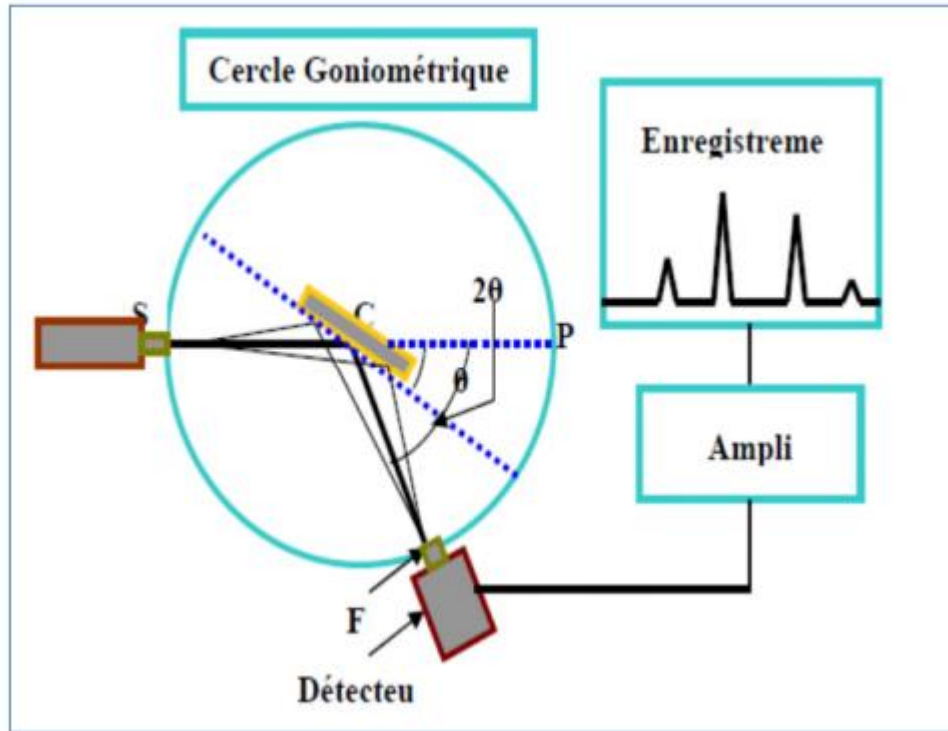


Figure.II.7 : Schéma représentant les éléments principaux d'un diffractomètre automatique.

II.3.1.1. Détermination de la taille moyenne des cristallites :

La taille des cristallites des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir des spectres des diffractions. Afin de s'assurer de ces valeurs de taille des cristallites de nos

films, nous avons utilisé la relation de Scherrer [15] :
$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Où :

D : La taille moyenne des cristallites.

λ : Longueur d'onde des rayons X.

β : Représente la largeur à mi-hauteur du pic.

θ : L'angle du pic de diffraction mesuré (rad).

II.3.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

(IR) :

La spectroscopie infrarouge 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 [6]

La partie infrarouge du spectre électromagnétique est divisée en trois régions : le proche, le moyen et le lointain infrarouge, nommés en relation avec le spectre visible. L'infrarouge lointain, allant approximativement de 400 à 10 cm^{-1} , mitoyen de la région micro-onde, a une énergie faible et peut être utilisé pour la spectroscopie rotationnelle. Le rayonnement infrarouge moyen, allant approximativement de 4000 à 400 cm^{-1} peut être utilisé pour étudier les vibrations fondamentales et la structure vibrationnelle associée. Le proche infrarouge, plus énergétique, allant approximativement de 14000 à 4000 cm^{-1} peut exciter les vibrations harmoniques. Les dénominations et classifications de ces sous-régions sont essentiellement des conventions. Elles ne sont pas basées sur des divisions strictes ou sur des propriétés moléculaires ou électromagnétiques exactes. La spectroscopie infrarouge exploite le fait que les molécules possèdent des fréquences spécifiques pour lesquelles elles tournent ou vibrent en correspondance avec des niveaux d'énergie discrets (modes vibratoires). Ces fréquences de résonance sont déterminées par la forme des surfaces d'énergie potentielle, les masses atomiques et par le couplage vibronique associé. Afin qu'un mode vibrationnel dans une molécule soit actif dans l'infrarouge, il doit être associé à des modifications du dipôle permanent [16].

Les échantillons gazeux ne nécessitent que peu de préparation avant purification, mais par contre requièrent normalement une cellule de mesure avec une longueur de parcours importante (typiquement entre 5 et 10 cm), les gaz n'absorbant que peu dans l'infrarouge [16].

Les échantillons liquides peuvent être placés entre deux plaques, transparentes à la lumière infrarouge, d'un sel très pur comme le KBr ou CaF_2 . Les échantillons solides peuvent être préparés de quatre manières majeures. La première d'entre elles est de broyer l'échantillon

avec un agent liant (souvent du nujol) dans un mortier avec un pilon. Un film mince de ce broyat est appliqué sur les plaques et mesuré. La deuxième méthode consiste à mouler finement une quantité de l'échantillon avec un sel purifié spécialement comme le KBr. Ce mélange poudreux est ensuite comprimé dans une presse afin de fournir une pastille translucide au travers de laquelle un faisceau de spectromètre peut passer. La troisième technique est dite de déposition de film, et est principalement utilisée pour les matériaux polymères. L'échantillon est tout d'abord dissous dans un solvant non hygroscopique et adéquat. Une goutte de cette solution est déposée à la surface d'une cellule de KBr ou de NaCl. La solution est ensuite évaporée jusqu'à séchage complet et le film ainsi formé sur la cellule est analysé directement. Il faut faire attention à ce que le film ne soit pas trop épais, empêchant la lumière de le traverser. La quatrième méthode est l'utilisation de la microtomie afin de découper un film mince (de 20 à 100 μm) dans un échantillon solide. C'est l'un des plus importants moyens d'analyse des produits plastiques rejetés, par exemple, car cette technique préserve l'intégrité physique globale de l'échantillon [16].

L'absorption de l'échantillon, qui varie suivant la longueur d'onde des radiations émises par la source, est présentée sur un document de base obtenu avec le spectromètre, et appelé spectre infrarouge. L'ordonnée du graphe représente le rapport des intensités transmises, avec et sans échantillon, calculé pour chaque longueur d'onde inscrite en abscisse. Ce quotient est appelé transmittance T. Sur le graphe il est souvent remplacé par son pourcentage (%T) ou par l'absorbance, $A = \log (1/T)$. Si l'étude a été faite en lumière réfléchie ou diffusée, on utilise des unités de pseudo-absorbance. Enfin, il est très fréquent de substituer aux longueurs d'onde leur équivalent exprimé en nombres d'onde $\bar{\nu}$ dont les unités sont en cm^{-1} [16] : $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$.

II.3.3. Spectroscopie d'absorption UV-Visible :

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui permet de déterminer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique en solution. Elle est basée sur la mesure de la différence entre lumière incidente et lumière transmise par la solution.

En effet, après le passage d'une lumière d'intensité I_0 à travers cette solution, une partie de celle-ci, est absorbée par le soluté, ce qui conduit par conséquent à la transmission de la lumière avec une intensité inférieure à I_0 . Plus l'intensité transmise est faible plus l'absorbance est grande. Cette dernière est une valeur positive, sans unité [12].

II.3.3.1.Principe :

Un spectre UV-vis est obtenu en faisant traverser à un échantillon un rayonnement continu en fréquence. Ce spectre provient de l'absorption des rayons UV par la méthode qui provoque le transfert d'électrons des orbitales de basse énergie à des orbitales plus élevées, elle peut subir une transition électronique au cours de laquelle un électron est excité monte de l'orbitale de plus haut énergie, grâce au quanta énergétique absorbé. Il est essentiel naturellement que la fréquence ν de la radiation absorbée correspondante à la différence énergétique $\Delta E = h\nu$ entre les deux orbitales concernées [17].

Où h est la constante de Plank ($h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Js). L'énergie absorbée dépend de la longueur d'onde de l'échantillon et de l'épaisseur traversée par la lumière. La relation reliant l'intensité du rayonnement utilisé, le rayonnement transmise, l'épaisseur de la couche du milieu homogène et la concentration de la substance absorbante s'exprime par la loi de Beer-Lambert [18-19] : $I = I_0 \exp (-K.L.C)$

I : intensité de la lumière transmise (I toujours inférieure à I_0)

I_0 : intensité de la lumière incidente

C : concentration molaire de la solution en mol / l

K : coefficient molaire d'absorption

L : épaisseur

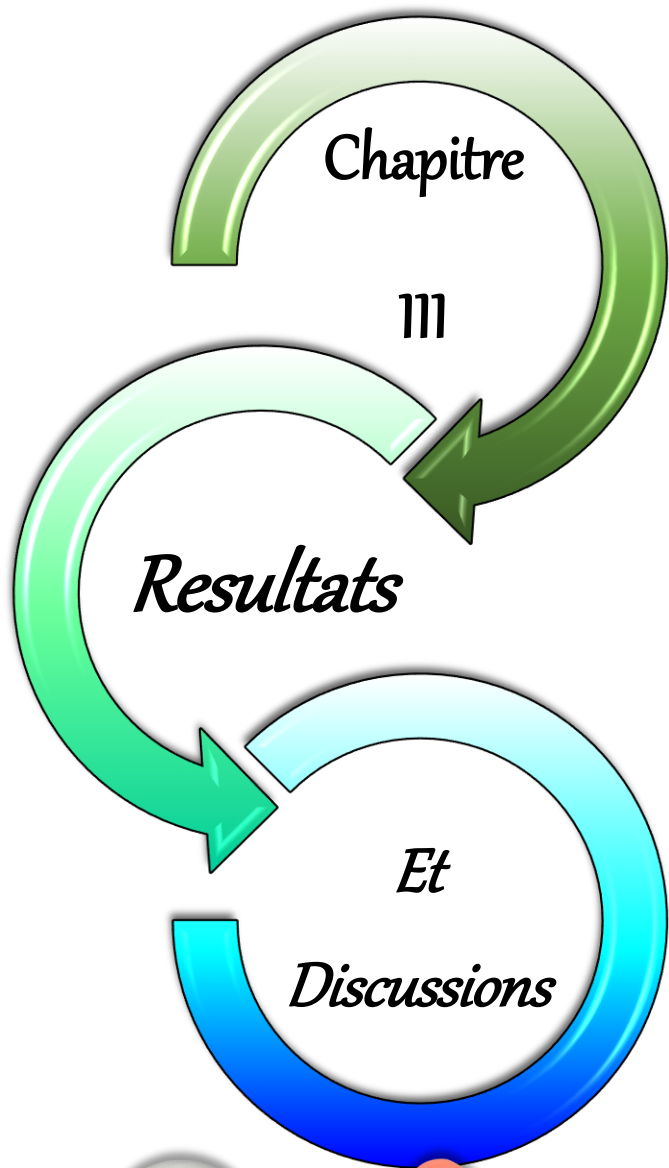
A partir de cette loi, deux grandeurs caractéristiques l'intensité de l'absorption :

- La transmission : $T = I_0/I$ (exprimée en pourcentage).
- L'absorbance A : $A = \log (I_0/I) = K.L.C$.

Références

- [1] W, Tibermacine « Etude structurale et propriétés des oxydes de structure spinelle $Ni_{1-x}F_xAl_2O_4$ », thèse doctorat, Université Mohamed Khider de Biskra (2019)
- [2] I, Dahoui, N, Mebarki « Effet de dopage par le potassium(K) sur un matériau céramique sans plomb », Thèse de Master, Université de Biskra, (2020).
- [3] C, PERCA « Structure cristalline et magnétique de pérovskites $RBaMn_2O_{6-a}$ (où $a = 0$ et $0,5$) », thèse doctorat, Université Paris XI, (2005).
- [4] A, Aydi « Elaboration et caractérisations diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule $M\text{SnO}_3\text{-NaNbO}_3$ ($M = \text{Ba, Ca}$) » thèse doctorat, Université Bordeaux 1, (2005).
- [5] Y. Bouzmit, « Synthèse et caractérisation de pérovskites à base de Lanthane », Mémoire de fin d'étude, Université - Jijel (2007)
- [6] H.Fodil, « Etude physicochimique des oxydes mixtes $BaFe_{1-x}Al_xO_3$ » THÈSE Doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, Chimie industrielle, 2016,63.
- [7] D. C. Bradley ; R.C.Mehrotra, et al., Academic Press, New York 1978.
- [8] J, Livage, and M. Henry. « Progr. Solid State Chem., 1988, 18, 259 Search PubMed; C. Sanchez and J. Livage. » New J. Chem 14 (1990): 513.
- [9] M, Nguefack, « Préparation et caractérisation d'alumines et de catalyseurs supportés iridium sur alumines obtenus par voie sol-gel. » Diss. Poitiers, 1999.
- [10] R, Ouahès, « Eléments de radiocristallographie ». Office des publications universitaires, 1984.
- [11] D.Malika «Synthèse Et Propriétés Physiques D'oxyde Mixtes A Base De Lanthane Calcium Et Aluminium». Thèse De Doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra (2013)
- [12] N. Mme Bouasla « Traitements des eaux contaminées par E. Coli. Utilisation des films nanostructurés de ZnO et de l'eau oxygénée ». Thèse De Doctorat, Université Badji Mokhtar – Annaba (2018)
- [13] J, lagneau F, serna, Jean-Marc CARPENTIER. . « La diffraction des rayons X : une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques », CHIMIE NOUVELLE N° 116 -2014.
- [14] R. Makhloufi, Thèse de Magister, Université de Biskra (2000).

- [15] H. Benamra, « L'effet de la température du substrat et de la molarité sur les propriétés des couches minces de sulfure de zinc déposées par spray ultrasonique », mémoire de magister, Université Biskra ; **2013**
- [16] Kh. Ammar « Elaboration, caractérisation et études des propriétés physicochimiques d'oxydes mixtes ternaires de type Lanthanide- métal de transitionoxygène $La_xM_yO_z$ » THÈSE Doctorat, Université de Jijel (**2014**)
- [17] C, Ehrenbeck, and K. Jüttner. « Development of an anion/cation permeable free-standing membrane based on electrochemical switching of polypyrrole. » *Electrochimica acta* 41.4 (**1996**): 511-518
- [18] F. Kouidri « Fonctionnalisation et activation de surface des oxydes métalliques pour la synthèse d'un nanocomposite hybride organique/inorganique » thèse de doctorat, Université Mustapha Mtambouli MASCARA (2019)
- [19] N. Madoui, « Synthèse et caractérisation d'oxydes par précipitation des sels précurseurs » thèse de doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra (**2017**)



III.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation de la méthode de synthèse et les techniques de caractérisation des solutions solide de NaFeO_2 , et la discussion et l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus.

III.2. Préparation de l'oxyde NaFeO_2 par voie sol-gel

III.2.1. Synthèse de l'oxyde NaFeO_2 par la méthode citrate :

Dans ce genre de procédé, très répandu pour synthétiser le composé NaFeO_2 , les précurseurs utilisés sont généralement des nitrates. Les nitrates sont mis en solution dans de l'eau distillée ou de l'éthanol.

Les solutions correspondantes sont ensuite mélangées à température ambiante dans les proportions stœchiométriques puis on y ajoute une quantité connue de l'acide citrique. Le mélange est porté à $65-70^\circ\text{C}$ pendant plusieurs heures jusqu'à l'obtention d'un gel qui est ensuite séché en étuve à 90°C .

Le produit qui en résulte est légèrement broyé puis calciné afin d'obtenir la poudre cristallisée.

Tableau III.1 : Les masses molaires et les quantités des produits pour élaborer 1g d'oxyde (NaFeO_2).

Les réactifs	$\text{Na}(\text{NO}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1 mol	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 1 mol	Acide citrique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) 2 mol
Les masses molaires (g/mol)	84.99	404	384.3
Les masses (g)	0.67	3.186	3.030

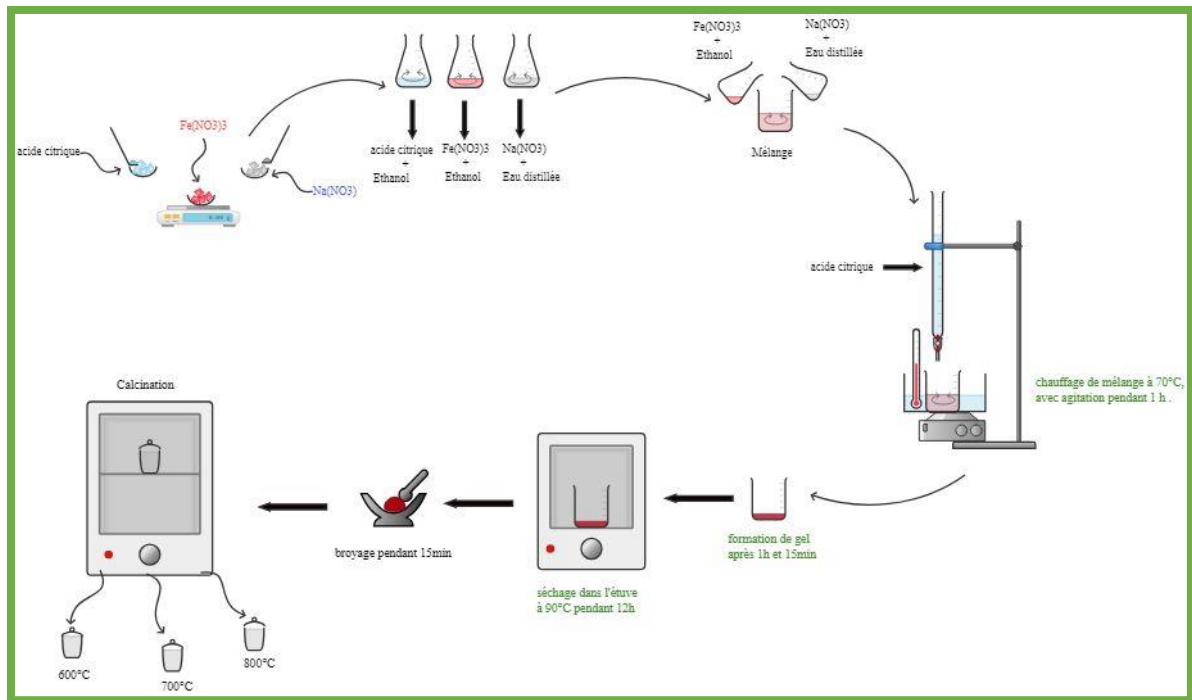


Figure.III.1 : Les différentes étapes de synthèse sol-gel.

Comme première étape, ont pesé 0.67g de Nitrate de Sodium hexa hydraté et 3.186g de Nitrate de Fer nonahydraté et 3.030g de l'acide citrique :

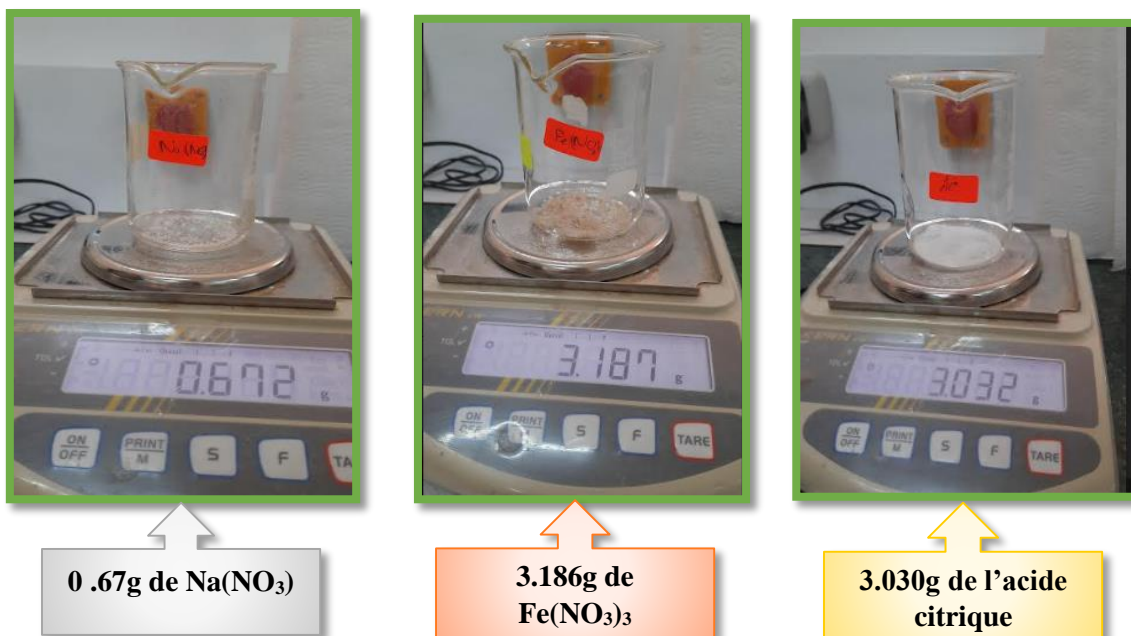


Figure.III.2 : les mesures des réactifs pesées.

On dissout les masses pesées dans des volumes défèrent des solvants avec l'agitation :

• Mélange 1 : $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ + Ethanol

• Mélange 2 : $\text{Na}(\text{NO}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + Eau distillée

• Mélange 3 : Acide citrique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) + Ethanol

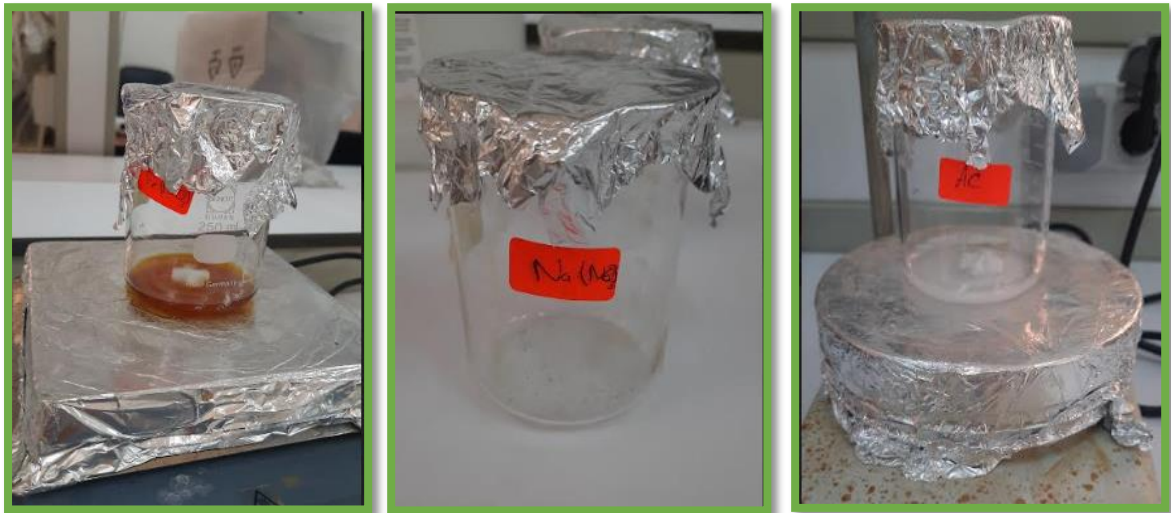


Figure.III.3 : Les trois mélanges de la synthèse sol-gel.

On mélangé la solution de nitrate de sodium hexa hydraté avec la solution de nitrate de fer nonahydraté dans une bécher et on faire l'agitation.

On remplir la burette avec l'acide citrique, et on placer le bécher au-dessus de bain marie à une température 65°C et 70°C .

On ajouté l'acide citrique goutte à goutte pendant 1h jusqu'à l'évaporation de solvant et qui produit un gel.



Figure.III.4 : *procédure de la formation du gel.*

Le gel formé est placé dans l'étuve pendant 12h à 90°C.

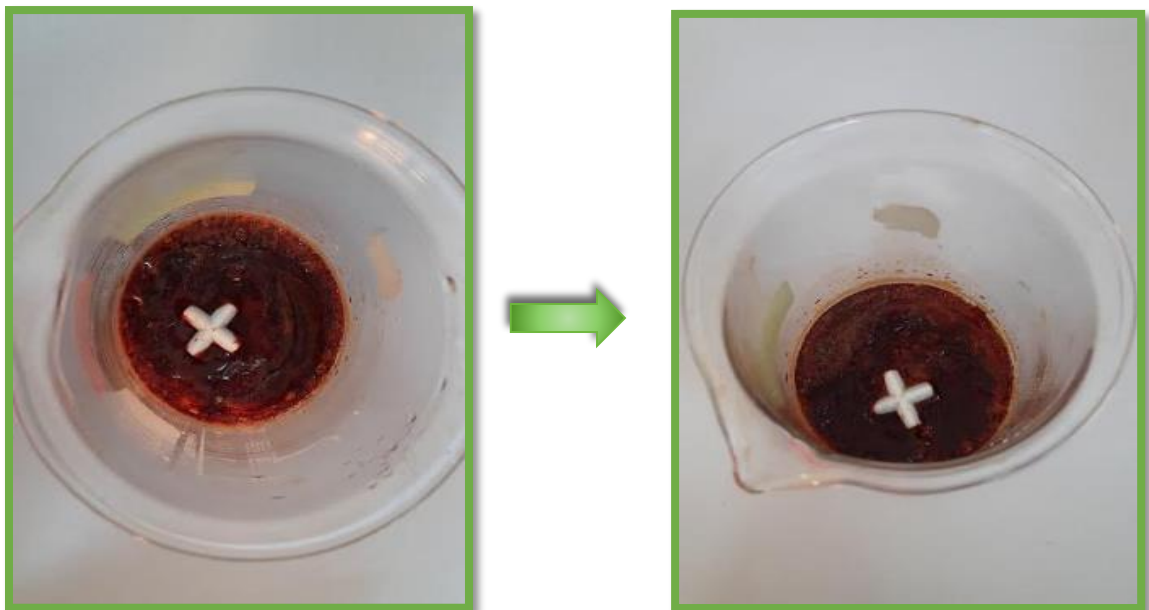


Figure.III.5 : *étape de séchage.*

On faire un broyage quelque minute (15-20 min) pour obtenir un poudre.

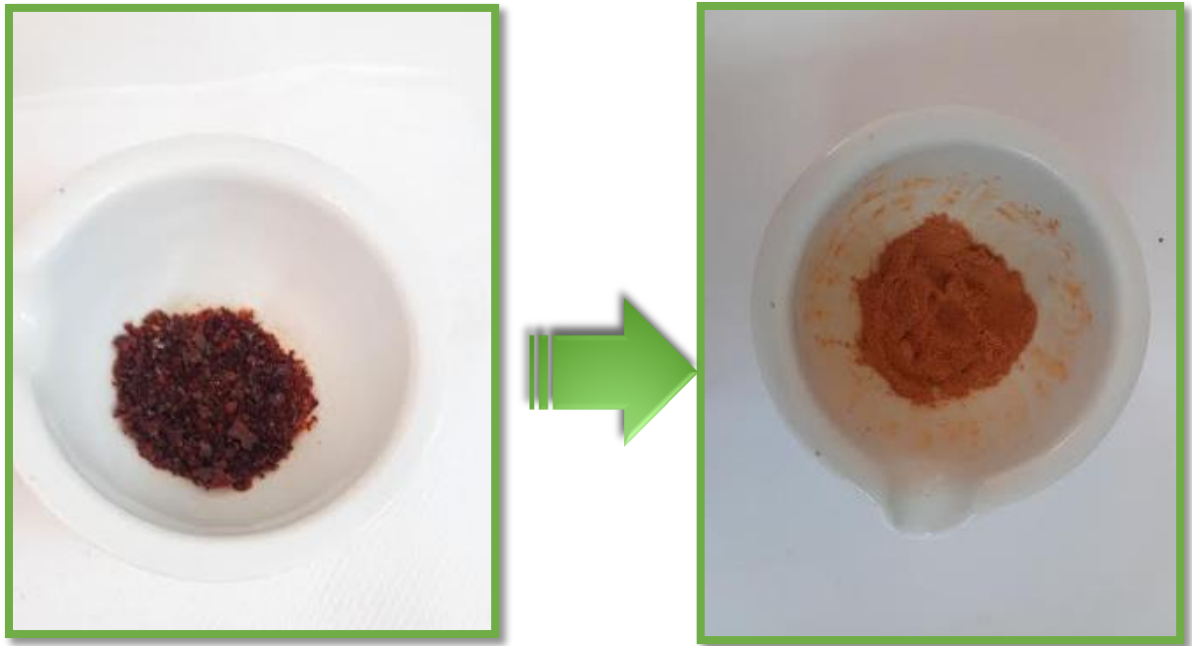


Figure.III.6 : opération de broyage.

Dans la dernière étape Le précurseur obtenu ensuite calciné sous air pendant 6h à des températures déférents (600°C-700°C-800°C).



Figure.III.7 : calcination sur le four programmable avec une vitesse 2°C/min à déférents températures (600-700-800) °C.

III.3 Caractérisations structurales des poudres d'oxyde NaFeO₂

III.3.1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX) :

Afin d'identifier la nature cristalline et l'effet de la température de calcination sur la structure délafossite synthétisée, une analyse par DRX a été effectuée pour les échantillons calcinés à 600, 700, 800°C. La figure III.8 présente les diffractogrammes enregistrés. En analysant les spectres DRX de l'échantillon à différentes températures montre l'existence la présence de la phase délafossite NaFeO₂ formé de structure orthorhombique de groupe d'espace Pn21a indexé par la fiche ASTM n° 01-076-0243 en même temps que la phase d'impureté (Na₂CO₃) de structure rhomboédrique (JCPDS : 00-008-0448). En outre, on peut constater que la température de calcination a une influence sur la pureté et la cristallisation des poudres, Lorsqu'on augmente la température à 800°C, on remarque la disparition relativement des pics caractéristiques de la phase secondaire tandis que la cristallinité de la phase NaFeO₂ est améliorée par un affinement des pics relatifs. Le tableau III.1 montre l'évolution du volume unitaire de la maille et des constantes de réseau en fonction de température de calcination. On observe que les paramètres de maille augmentent progressivement avec l'augmentation de la température de calcination. Ceci peut être expliquée par la plus grande perte d'oxygène à des températures élevées, ce qui conduit à une force de répulsion ascendante entre cations voisins [1-2]. Nous avons calculé les paramètres de maille des composés à partir du programme Celref version 3.0

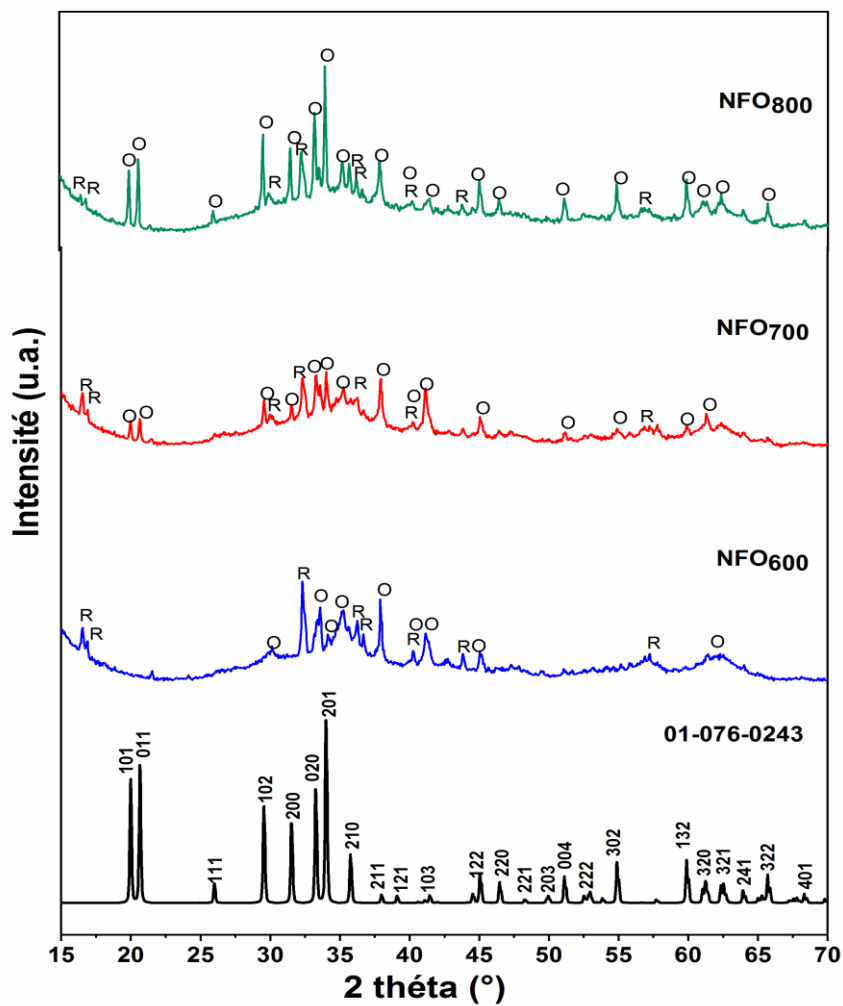


Figure.III.8 : Diffractogrammes de DRX de l'échantillon NaFeO_2 Calcinés à différente température ; O : phase orthorhombique ; R : phase rhomboédrique.

Tableau.III.2 : Résultats de l'affinement CELREF pour les différentes compositions

Echantillons	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	V (Å ³)
NFO 600° C	5,6903	5,3447	7,1744	90°	218,20
NFO 700° C	5,6706	5,3897	7,1573	90°	218,47
NFO 800° C	5,6543	5,4082	7,1534	90°	218,75

III.3.2 Analyse par la spectroscopie IR :

Les spectres Infrarouge en transmission ont été enregistrés sur un spectrophotomètre à transformée de Fourier (FT-IR 8400s Shimadzu). Les longueurs d'ondes étudiées sont comprises entre $4000-400\text{ cm}^{-1}$ pour l'infrarouge moyen. La technique de granulé de KBr a été utilisée (1 mg d'échantillon pour 200 mg de matrice de KBr). Les spectres infrarouges relatifs à l'oxyde NaFeO_2 obtenus après différentes calcinations ont représentés sur la Figure III.9. Les trois spectres présentent cinq bandes d'absorption autour : 625, 875, 1400, 1700, 2400, 3000 cm^{-1} , la bande autour de 625cm^{-1} peut être attribuée à la déformation Fe-O-Fe qui devient légèrement plus forte à haute température [3]. Les bande qui apparaissent à environ 875 caractérise la formation de les liaisons Na-O [4], de plus les bandes à environ 1400 et 1700cm^{-1} [3] sont attribuées à la vibration des carbonates et les anions carboxylates qui s'affaiblissent en augmentant la température, ainsi On observe deux bandes de vibration vers 2400, 3000 cm^{-1} [4-5] qui peut être indiquent les anions nitrates et la présence liaison hydrogène qui sont due à l'acide citrique et les molécules d'eau de hydratation. Elles diminuent rapidement dans la plage de température $700-800^\circ\text{C}$, lorsque la température de calcination augmente, les pics de bande se déplacent vers des longueurs d'onde inférieures. Cela est dû à l'augmentation de la taille des grains [6].

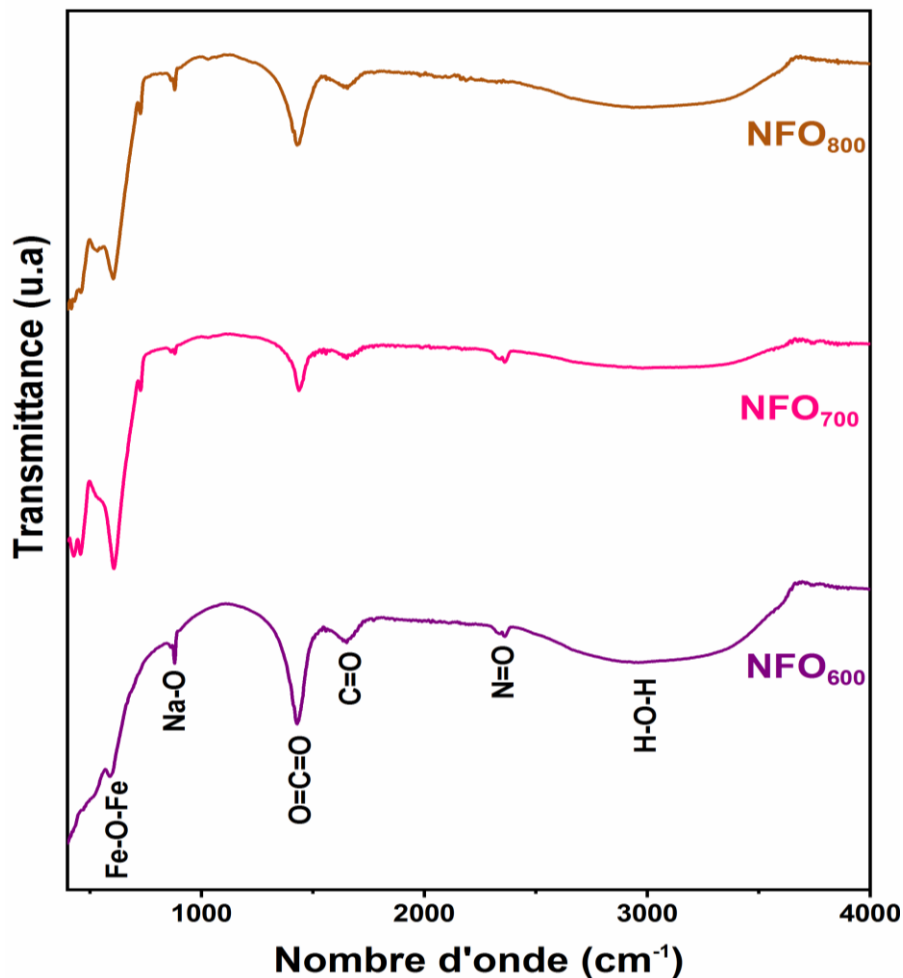


Figure.III.9 : Spectre infrarouge de l'oxyde NaFeO_2 .

III.3.3 Détermination de la bande interdite E_g :

La spectroscopie UV-Visible de l'oxyde NaFeO_2 à différentes température de calcination (600 ,700 et 800°C) a été réalisée dans la gamme de longueurs d'onde de 250 à 400 nm, comme le montre la figure III.10. Dans la spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis), les mesures de l'absorbance maximale à 270 nm de $\text{NFO}_{800^\circ\text{C}}$, 275 nm de $\text{NFO}_{700^\circ\text{C}}$, et 280 nm de $\text{NFO}_{600^\circ\text{C}}$ indiquent une caractéristique importante du matériau. Cela indique qu'à mesure que la température de calcination augmente, l'absorption UV-Vis expose un décalage vers le bleu vers les longueurs d'onde plus courtes. En traçant la courbe de T_{auc} de $(ah\nu)^2$ vs. $h\nu$ [7,8], les bandes interdites de l'oxyde NaFeO_2 ont été obtenues comme le montre le graphique sur la Figure III.10 où A est l'absorbance de la lumière et $h\nu$ est l'énergie d'un photon. D'où on peut déduire la bande interdite (band gap) de NFO_{600} . NFO_{700} , NFO_{800} sont de 3.6, 3.8 et 4 eV, respectivement. Cela indique que l'augmentation de la température de

calcination a entraîné une augmentation de la taille des grains [9-10], par conséquent, la bande interdite de NaFeO_2 est devenue importante en raison de l'effet quantique [11]. Les trois valeurs de la bande interdite (band gap) sont supérieures à 2 eV, ce qui indique que ces matériaux peuvent être des candidats intéressants pour la photocatalyse dans les piles à combustibles ou pour le développement de dispositifs optoélectroniques à haute fréquence [12-14].

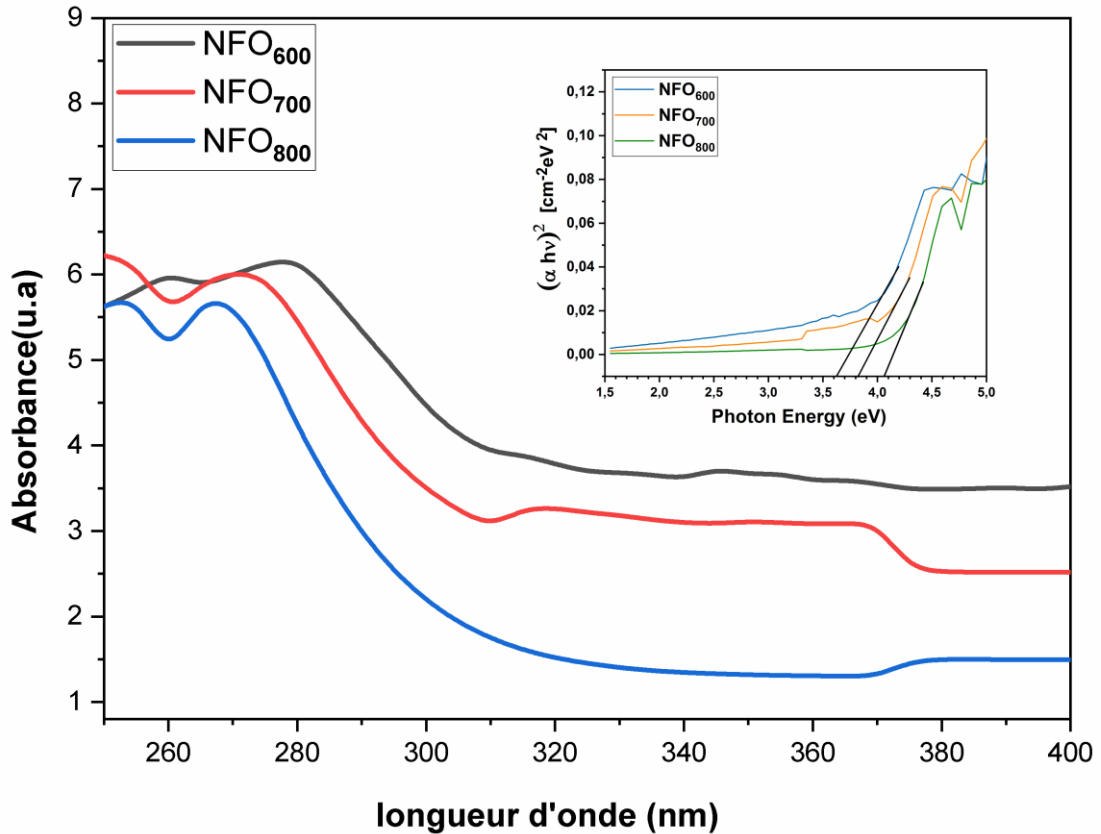


Figure.III.10 : spectres de l'UV-visible de l'oxyde NaFeO_2 à différentes températures de calcination.

Référence

- [1] Y. Sun, N. Yan, J. Li, H. Wu, J. L. Luo, & K. T. Chuang . (2014). The effect of calcination temperature on the electrochemical properties of $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Fe}_{0.7}\text{Cr}_{0.3}\text{O}_{3-x}$ (LSFC) perovskite oxide anode of solid oxide fuel cells (SOFCs). *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 8, 92-98.
- [2] E. Lay, M. Benamira, C. Pirovano, G. Gauthier, L. Dessemond. Effect of Ce-doping on the electrical and electrocatalytic behavior of La/Sr chromomanganite perovskite as new SOFC anode. *Fuel Cells* **2012**;12(2):265–74
- [3] L. Durai, & S. Badhulika. (2020). Facile synthesis of large area pebble-like β - NaFeO_2 perovskite for simultaneous sensing of dopamine, uric acid, xanthine and hypoxanthine in human blood. *Materials Science and Engineering: C*, 109, 110631.
- [4] F. Rahmawati, A. A. Kusumaningtyas, T. E. Saraswati, A. Prasetyo, & V. Suendo. (2020). Mn-doped NaFeO_2 from a low purity-Fe precursor and its performance as cathode for Sodium-Ion Battery. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, 51(3), 383-390.
- [5] E. Omari, M. Omari, & D. Barkat . (2018). Oxygen evolution reaction over copper and zinc co-doped LaFeO_3 perovskite oxides. *Polyhedron*, 156, 116-122.
- [6] T. Şaşmaz Kuru. (2024). Effect of calcination temperature on structural, magnetic, and dielectric properties of $\text{Mg}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Al}_{1.0}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_4$ ferrites. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 35(6), 415.
- [7] H. Lahmar, M. Benamira, L. Messaadia, M. Hamdi, I. Avramova, & M. Trari. (2020). Synthesis, physical and photo-electrochemical properties of Gd_2CuO_4 . *Journal of Alloys and Compounds*, 816, 152629.
- [8] N. Pal, M. Paul, A. Bhaumik. New mesoporous perovskite ZnTiO_3 and its excellent catalytic activity in liquid phase organic transformations. *Appl. Catal. A Gen.* **2011**, 393, 153– 160
- [9] W. Y. Chen, C. P. Wang, P. C. Chen, K. Y. A. Lin, S. Ghosh, C. W. Huang, & V. H. Nguyen. (2021). Perovskite zinc titanate photocatalyst synthesized by the sol-gel method and their application in the photocatalytic degradation of emerging contaminants. *Catalysts*, 11(7), 854.
- [10] N. A. Jamaludin, F. Aziz, N. Yusof, J. Jaafar, & W. N. W. Salleh. (2021, April). The influence of calcination temperature on the optical, morphological properties and photocatalytic activity of lanthanum orthoferrite. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 1142, No. 1, p. 012001). IOP Publishing.
- [11] A. B. Murphy. (2007). Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(14), 1326-1337
- [12] R. C. Rendón, C. Salvo, E. Sepúlveda, A. Arulraj, F. Sanhueza, J. J. Rodríguez, & R. V. Mangalaraja. (2022). Evaluation of Structural and Functional Properties of

La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ Perovskite Prepared by the Fast Solution Combustion Approach. *Catalysts*, 12(12), 1636.

- [13] Y.F. Xu, M.Z. Yang, B.X. Chen, X.D. Wang, H.Y. Chen, D.B. Kuang, C.Y.A. Su. CsPbBr₃ Perovskite Quantum Dot/GrapheneOxide Composite for Photocatalytic CO₂ Reduction. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 5660–5663.
- [14] Y. Zhu, Y. Liu, K.A. Miller, H. Zhu, E. Egap. Lead Halide Perovskite Nanocrystals as Photocatalysts for PET-RAFT Polymerization under Visible and Near-Infrared Irradiation. *ACS Macro Lett.* **2020**, 9, 725–730

Conclusión



Dans notre étude, nous avons développé nos matériaux en utilisant la méthode de synthèse Sol-Gel ou (méthode citrates) dans les deux solvants (Ethanol et L'eau) à des températures de calcination variées (600,700 et 800°C), ainsi que la caractérisation physico-chimique du système NaFeO₂. Nous avons obtenu les conclusions suivantes :

- Nous avons identifier la nature cristalline et l'impact de la température de calcination sur la structure délafossite synthétisée grâce à l'étude par diffraction des rayons X .En examinant les spectres DRX de l'échantillon à diverses températures, il est évident que la phase délafossite NaFeO₂, qui est formée de manière orthorhombique, est présente, tout comme la phase d'impureté (Na₂CO₃) qui est formée de manière rhomboédrique. Les paramètres de maille et le volume des composés ont été calculés à l'aide du programme Celref.
- Les spectres infrarouges (IR) relative à l'oxyde NaFeO₂ pour différentes températures (600°C, 700°C et 800°C) réalisés montrent que La bande intense observées vers 625 cm⁻¹ correspondre à la déformation Fe-O-Fe, qui devient plus marquée à des températures élevées. Ceci pourrait indiquer des changements dans les liaisons ou la structure autour du fer. L'augmentation de la température conduit à un déplacement des pics vers des longueurs d'onde plus courtes et à une réduction de l'intensité des bandes, ce qui est cohérent avec des changements dans la composition chimique et la structure cristalline des échantillons.
- Les mesures de La spectroscopie UV-Visible de l'oxyde NaFeO₂ ont été prises dans la gamme de longueurs d'onde de 250 à 400 nm, analysant les échantillons calcinés à 600°C, 700°C, et 800°C. Les pics d'absorbance maximaux se déplacent vers des longueurs d'onde plus courtes avec l'augmentation de la température : 280 nm (NFO₆₀₀), 275 nm (NFO₇₀₀), et 270 nm (NFO₈₀₀). Ce décalage bleu dans les pics d'absorption UV-Vis suggère des changements structurels ou compositionnels. On utilisant la courbe de Tauc pour déterminer la bande interdite. Les bandes interdites estimées sont 3.6 eV pour NFO₆₀₀, 3.8 eV pour NFO₇₀₀, et 4 eV pour NFO₈₀₀, montrant une augmentation avec la température. Cette augmentation de la bande interdite est attribuée à l'effet quantique et à l'augmentation de la taille des grains, ce qui est une observation courante dans les matériaux nanoparticulaires ou dans les structures où la taille des grains joue un rôle crucial dans les propriétés optiques. Les valeurs de bande interdite supérieures à 2 eV rendent ces matériaux candidats pour des applications en

Conclusion

photocatalyse et en optoélectronique, comme les piles à combustible et les dispositifs à haute fréquence.

Résumé :

De nouveaux oxyde de type delafossite de formule NaFeO_2 a été synthétisés par la méthode sol-gel, calciné par différentes température de calcination en utilisant l'acide citrique comme complexant. Leurs propriétés physico-chimiques ont été étudiées en utilisant les techniques DRX, FTIR, UV-vis. La diffraction des rayons X a indiqué que la phase delafossite NaFeO_2 de structure orthorhombique avec une phase d'impureté (Na_2CO_3) de structure rhomboédrique. À 800°C , amélioration de la cristallinité de la phase NaFeO_2 et diminution des pics de la phase secondaire. Dans la Spectroscopie Infrarouge on à bande intense observée vers 625 cm^{-1} attribuée à la déformation Fe-O-Fe, qui devient plus marquée à des températures élevées. L'augmentation de la bande interdite est attribuée à l'effet quantique et à l'augmentation de la taille des grains, Les valeurs de bande interdite sont supérieures à 2 eV rendent ces matériaux candidats pour des applications en photo-catalyse et en optoélectronique, comme les piles à combustible et les dispositifs à haute fréquence.

ملخص:

تم تصنيع مركبات أكسيد جديدة من نوع الدلفوسيت ذات الصيغة NaFeO_2 باستخدام طريقة السول-جيل، وتم تسخينها عند درجات حرارة مختلفة باستخدام حمض الستريك كعامل معقد. تم دراسة خصائصها الفيزيائية والكيميائية باستخدام تقنيات مثل حيود الأشعة السينية (DRX) والأشعة تحت الحمراء (FTIR) والأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-vis). أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية أن الطور الدلفوسيتي NaFeO_2 يتمتع ببنية أرثور هومبية مع وجود طور شوائب (Na_2CO_3) ببنية رومبوهيدرية. عند 800 درجة مئوية، تحسنت بلورية طور NaFeO_2 وانخفضت قمم الطور الثانوي. في مطيافية الأشعة تحت الحمراء، لوحظ شريط قوي حول 625 سم^{-1} يُعزى إلى تشوه Fe-O-Fe، الذي أصبح أكثر وضوحًا عند درجات الحرارة المرتفعة. تُعزى زيادة عرض الحزمة المحظورة إلى التأثير الكمي وزيادة حجم الحبيبات، حيث تزيد قيم عرض الحزمة المحظورة عن 2 إلكترون فولت مما يجعل هذه المواد مرشحة لتطبيقات في التحفيز الضوئي والالكترونيات الضوئية، مثل خلايا الوقود والأجهزة ذات التردد العالي.

Abstract:

New delafossite-type oxides with the formula NaFeO_2 have been synthesized by the sol-gel method and calcined at different calcination temperatures using citric acid as a complexing agent. Their physicochemical properties were studied using X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR), and UV-vis spectroscopy. X-ray diffraction indicated that the delafossite phase NaFeO_2 has an orthorhombic structure with an impurity phase (Na_2CO_3) with a rhombohedral structure. At 800°C , the crystallinity of the NaFeO_2 phase improved, and the peaks of the secondary phase diminished. In infrared spectroscopy, an intense band observed around 625 cm^{-1} was attributed to Fe-O-Fe deformation, which became more pronounced at higher temperatures. The increase in the bandgap is attributed to the quantum effect and the increase in grain size. Bandgap values greater than 2 eV make these materials candidates for applications in photocatalysis and optoelectronics, such as fuel cells and high-frequency devices.



تصريح شرفي

خاص بالالتزام بقواعد النزاهة العلمية لإنجاز بحث

(ملحق القرار 1082 المؤرخ في 2021/12/27)

أنا الممضي أسفله،

السيدة(ة): بليلة بن بريك المتعددة
الصفة: طالب سنة ثانية ماستر كيمياء
الحامل(ة) لبطاقة التعريف الوطنية رقم:
المسجل بكلية: العلوم الدقيقة والعلوم الطبيعية والحياة
والمكلف بإنجاز أعمال بحث: مذكرة ماستر في الكيمياء
عنوانها: *Effet de la température de calcination sur.....*
la propriétés structurales et optiques d'un oxydes mixte

أصرح بشرفي أنني ألتزم بمراعاة المعايير العلمية والمنهجية ومعايير الأخلاقيات المهنية والنزاهة الأكاديمية المطلوبة في إنجاز البحث المذكور أعلاه وفق ما ينص عليه القرار رقم 1082 المؤرخ في 2021/12/27 المحدد للقواعد المتعلقة بالوقاية من السرقة العلمية ومكافحتها.

التاريخ: 2021/12/27

إمضاء المعنى بالأمر