



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté de Science Exacte
Département de la science de la matière

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine de Science de la matière
Filière de chimie
Spécialité : Chimie des matériaux

Réf. : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par :
Baziz chams

Le : 02/06/2025

Etude structurale et propriétés des oxydes de Structure spinelles élaborée par la méthode de sol-gel

Jury :

Kribaa Oum Keltoum	Prof	Université de Biskra	President
Tebermacine Ouarda	MCB	Université de Biskra	Rapporteur
Chadli Ilhem	MCB	Université de Biskra	Examineur

Année universitaire : 2024/2025

Remerciements

Nous remercions ALLAH tout puissant de nous avoir donnée la force et le courage pour réaliser ce travail.

Ce mémoire a été réalisé au sein de l'Université de Biskra, au département des Sciences de la Matière. C'est avec un profond respect et une sincère reconnaissance que nous adressons nos remerciements à notre encadrant Dr.Tebarmacine ourda , qui a été pour nous un guide précieux. Grâce à ses orientations judicieuses, son suivi attentif et ses encouragements constants, nous avons pu surmonter les diverses difficultés rencontrées au cours de notre parcours de recherche.

Nous exprimons également notre gratitude aux membres du jury Dr. Kribaa Oum Keltoum et Dr.IlhemChadli pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre travail, ainsi que pour leurs observations constructives et leurs suggestions pertinentes, qui ont grandement contribué à l'enrichir.

Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements à l'ensemble des enseignants du département de chimie, pour les connaissances qu'ils nous ont transmises, leur encadrement bienveillant et leur disponibilité tout au long de notre formation.

Nos remerciements vont aussi au personnel des laboratoires de chimie, pour le soutien technique et les moyens matériels mis à notre disposition, qui ont facilité la réalisation de cette recherche.

Enfin, nous adressons nos plus sincères remerciements à toutes les personnes qui nous ont soutenus, de près ou de loin, et qui ont contribué, par un geste, un mot ou une pensée bienveillante, à la concrétisation de ce travail. À toutes et à tous, nous exprimons notre plus profonde gratitude.



dédicace

Avec l'aide de Dieu, j'ai pu accomplir ce travail que je dédie À la personne qui m'a appris que la patience, la persévérance et l'honnêteté sont les clés de la réussite.

Soutien inébranlable et modèle de sagesse,
Mon père bien-aimé Abdelhamid BAAZIZ, que Dieu lui accorde une longue vie et le protège À celle qui m'a tout donné sans jamais rien attendre en retour... Source d'amour inconditionnel, de force et de concentration,
Ma mère bien-aimée Zohra SOLZANI, que Dieu fut accorde une bonne santé et une longue

vie A mes frères et sœurs, que Dieu les bénisse, pour leur affection et leurs prières sincères. Un remerciement particulier à mes frères et sœurs pour leur soutien constant tout au long de ce parcours



Baziz chams



Sommaire

Liste des symboles

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale

Introduction générale..... 1

CHAPITRE I :

Etude bibliographique

I.1.Introdction :..... 6

I.2. Historique :..... 7

I.3. Description général 9

I.3.1. La structure spinelle 9

I.3.2. Groupes d'espace et symétrie ponctuelle..... 11

I.4. Les différents types de spinelle :..... 12

I.4.1. .Le spinelle normal : 12

I.4.2.Le spinelle inverse : 13

I.4.3. Le Spinelles mixte : 13

I.5. Défauts dans la structure spinelle : 15

I.5.1. Les défauts ponctuels 15

I.5.2. Association des défauts ponctuels.....16

I.6. Les propretés des spinelles..... 17

I.6.1.Propriétés physiques: 17

I.6.2.Propriétés chimiques:..... 18

I.6.3. Propriétés semi-conducteur:.....	18
I.6.4. Propriétés magnétiques :	19
I.7.Les application de la structure spinelle AB ₂ O ₄	19

CHAPITRE II :

Techniques expérimentales de synthèse et caractérisations

II.1. Introduction :	30
II.2. Méthodes de préparation des oxydes spinelle	30
II.2.1. La méthode Co-précipitation	30
II.2.3. La méthode Sol-gel.....	33
II.2.3.1.Historique	33
II.2.3.2.Le principe de la méthode sol gel	34
II.2.3.3. Mécanisme réactionnels sol-gel :	35
II.2.3.3.1. Réaction d'hydrolyse (La synthèse de sol) :	36
II.2.3.3.2.Condensation des précurseurs hydroxylés :	36
II.2.3.4.Les avantages et les inconvénients de la méthode sol-gel.	37
II.2.3.4.1.Les avantages :	37
II.2.3.4.2. Inconvénients.....	38
II.3. Technique de caractérisation des oxydes spinelle	38
II.3.1 Diffraction des rayons X :	38
II.3.1.1 Principe de la diffraction des rayons X :	39
II.3.1.2 Appareil utilisé	40
II.3.1.3 Analyse par diffraction des rayons X sur poudre	40
II.3.1.4 Détermination de la taille moyenne des cristallites	41
II.3.1.4.1. Méthode de Scherrer.....	41
II.3.4.2. Méthode Williamson-Hall	42

II.3.2 Spectroscopie UV-visible	43
II.3.2.1 Description.....	43
II.3.2.2 Principe	43
II.3.2.3.Mesure des paramètres optique	45
II.3.2.3.1.Coefficient d'absorption	45
II.3.2.3.1. Gap optique.....	45
II.3.3. Spectroscopie infrarouge	46
II.3.3.1. Appareillage.....	47

CHAPITRE III

Résultats et discussions

III.1. Introduction	53
III.2. Protocole de synthèse	54
III.3.Synthèse de CaFe_2O_4 et Synthèse de $\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$	55
Par la méthode sol gel	55
III.3. Caractérisation Structurale des poudres	59
III.3.1. Caractérisation par DRX	59
III.3.1.1. Identification de la structure :.....	59
III.3.2.Caractérisation par FTIR	64
III.3.3.Caractérisation par UV-visible	65
III.3.3.1. Les propriétés optiques de CaFe_2O_4 et $\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$	65
Conclusion générale	71
Résumé	72

Liste de symboles

Abréviations	Définitions
$\lambda(\text{nm})$	Longueur d'onde du rayonnement
AB_2O_4	Oxyde de type spinelle
$d(\text{hkl})$	Distance entre les plans réticulaire
a, b, c	Paramètre de maille de la structure spinelle
$V (\text{\AA}^3)$	Volume de la maille
α, β et γ	Angles forms
D	Taille moyenne des cristallites
DRX	Diffraction des rayons
IR	Spectroscopie infrarouge
UV-Visible	Ultra Violet-Visible
$\Theta(^{\circ})$	Angle de Bragg
E_g	largeur de la bande interdite

CHAPITRE I

Figure I.1 : Les matériaux spinelles en général

Figure I.2 : « Le Rubis du prince noir » de la collection des bijoux de la couronne britannique (yavrsky & hyghes 2010) .

Figure I.3 : « Le cote de bretagne collection des bijoux de la couronne de France conserve au louvre (yavrsky & hyghes 2010)

Figure I.4 : Représentation détaillée de spinelle illustrant les cubes adjacents

Figure I.5 : Structure d'un spinelle type AB_2O_4

Figure I.6 : Structure cristalline de spinelle $MgAl_2O_4$

Figure I.7 : Projection de la structure de $MgAl_2O_4$ suivant $[111]$.

Figure I.8 : Structures représentatives les types de spinelle

Figure I.9 : Représentation schématique des défauts ponctuels.

Figure I.10 : Image d'un défaut de Schottky (lacune)

Figure I.11 : Image d'un défaut de Frenkel

CHAPITRE II

Figure II.1 : Les étapes de la méthode de co-precipitation

Figure II.2 : Evolution du nombre de publications à relatives à l'utilisation de la méthode sol-gel fonction de l'année de publication

Figure II.3 : Différentes mises en forme des matériaux de la méthode sol gel

Figure II.4 : Méthode d'Hydrolyse

Figure II.5 : Méthode de condensation

Figure II.6 : Schéma de principe de la diffraction de rayon X par réseau cristallin

Figure II.7 : Diffractomètre automatique à poudre de type RIGAKU ,Mini Flex600

Figure II.8 : Représentation schématique d'une raie de diffraction

Figure II.9 : Spectre électromagnétique de la lumière et domaine UV-visible.

Figure II.10 : Schéma du principe de la spectroscopie UV-Vis

Figure II.11 : Détermination du gap d'énergie

Figure II.12 : Spectromètre Infrarouge à transformée de fourier FTIR-Shimadzu 8400S

CHAPITRE III

Figure III.1 : Les étapes de préparation des précurseurs

Figure III.2 : Les étapes de la synthèse de $\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ par la méthode de sol-gel.

Figure III.3 : Organigramme résumant la méthode d'élaboration des poudres d'oxyde $\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, par la méthode Sol-gel

Figure III.4 : Diffractogrammes des oxydes $\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0.0 \leq x \leq 0.25$) calcinés à 900°C ; ^S spinelle CaFe_2O_4 .

Figure III.5 : Evolution de la position sur une plage d'angle 2θ réduite (33.0° à 34.5°).

Figure III.6 : Evolution de la taille des cristallites en fonction du taux de Pb (x)

Figure III.7 : Evolution du volume unitaire fonction du taux de Plomb (x)

Figure III.8 : Spectre infrarouge des oxydes $\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.25$) calcinées à 900°

Figure III.9 : spectres d'absorption optique des oxydes CaFe_2O_4 calcinées à (900°C)

Figure III.10 : spectres d'absorption optique des oxydes $\text{Ca}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ calcinées à (900°C)

CHAPITRE I

Tableau I.1 : Caractéristiques physico-chimiques des spinelles directs ZnFe_2O_4 et CuFe_2O_4 .

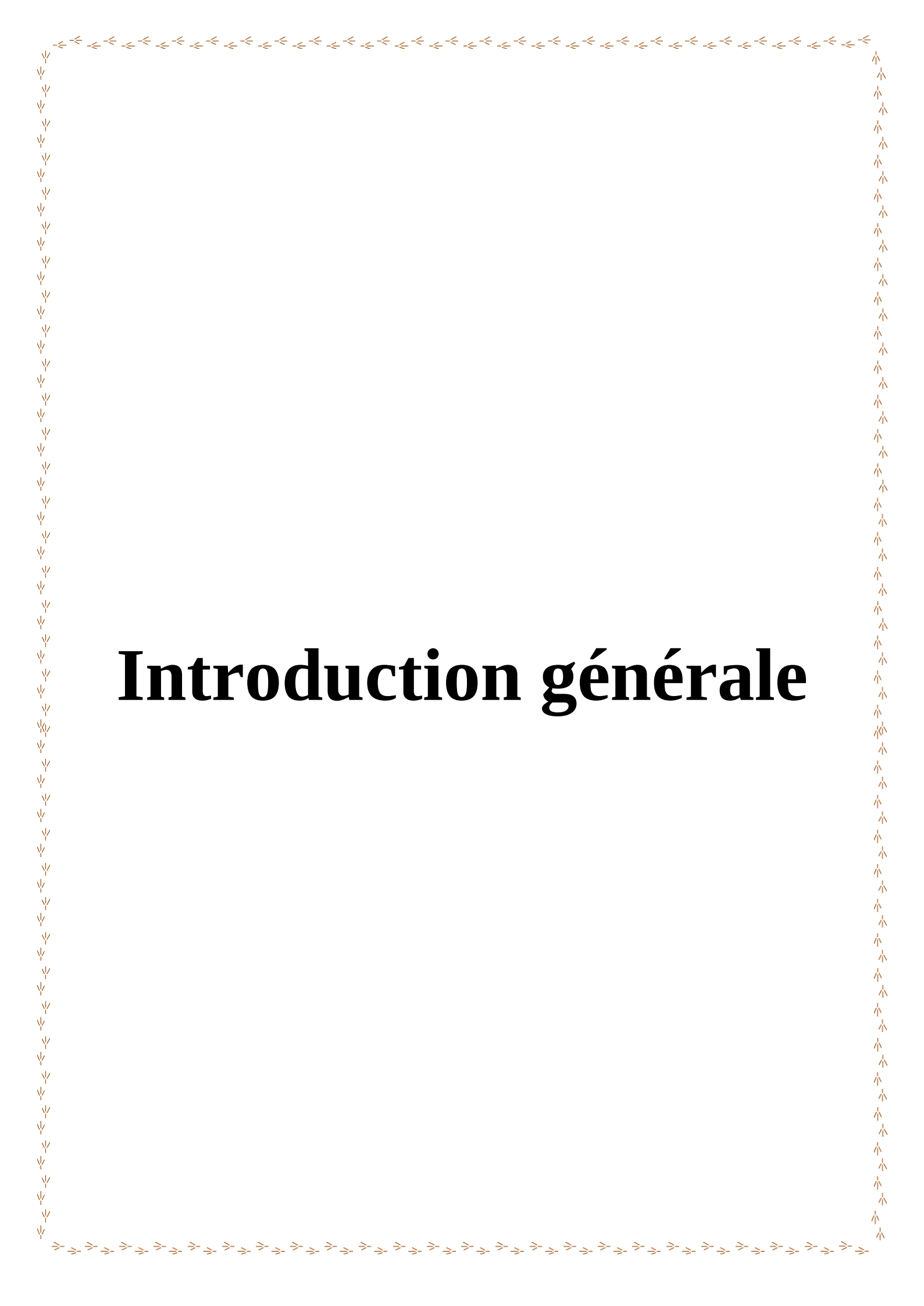
Tableau I.2 : Caractéristiques physico-chimiques de spinelles inverses NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 et Fe_3O_4 .

CHAPITRE III

Tableau II.1 : Caractéristiques des produits de départ.

Tableau II.2 : Taille moyenne des cristallites pour les oxydes $\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

Tableau III.3 : Paramètres cristallographiques des oxydes.



Introduction générale

Introduction générale

Le Oak Ridge National Laboratory définit la science des matériaux comme « un domaine interdisciplinaire qui intègre la chimie, la physique et l'ingénierie afin de mieux comprendre les matériaux existants et de concevoir de nouveaux matériaux aux propriétés prédéfinies » [1].

Le développement de nouveaux matériaux a un impact significatif sur la vie quotidienne et aide les communautés ainsi que les individus à relever des défis. Au début de la pandémie de COVID-19, par exemple, les fabricants ont utilisé des polymères biocides pour créer des masques résistants aux virus destinés au personnel de santé [2]. En outre, l'industrie chimique a lutté contre la pollution en créant des plastiques biosourcés compostables. Les secteurs de l'agriculture, de l'électronique, de l'énergie et du transport ont tous eu recours à des matériaux avancés pour stimuler l'innovation [3,5].

Parmi ces matériaux les ferrites spinelles de formule générale AB_2O_4 en raison de leurs propriétés physiques et chimiques [6,9] uniques remarquables, ce qui les rend utiles dans des applications telles que le stockage d'énergie, les capteurs, la catalyse électrochimique, la photocatalyse, et biomédicales [10,14]. C'est pourquoi, ces dernières années, ils ont fait l'objet d'une attention particulière et leurs propriétés ont été optimisées par l'ajout de matériaux répondant aux besoins de la vie quotidienne et de la vie tout court [15,17].

L'objectif de ce travail est de synthétiser les ferrites spinelles $CaFe_2O_4$ et $Ca_{0.75}Pb_{0.25}Fe_2O_4$ par la méthode sol-gel à base de citrate, et d'étudier l'effet de la substitution partielle de Ca^{2+} par Pb^{2+} sur les propriétés structurales et optiques de ces matériaux.

Notre mémoire est structuré en trois chapitres :

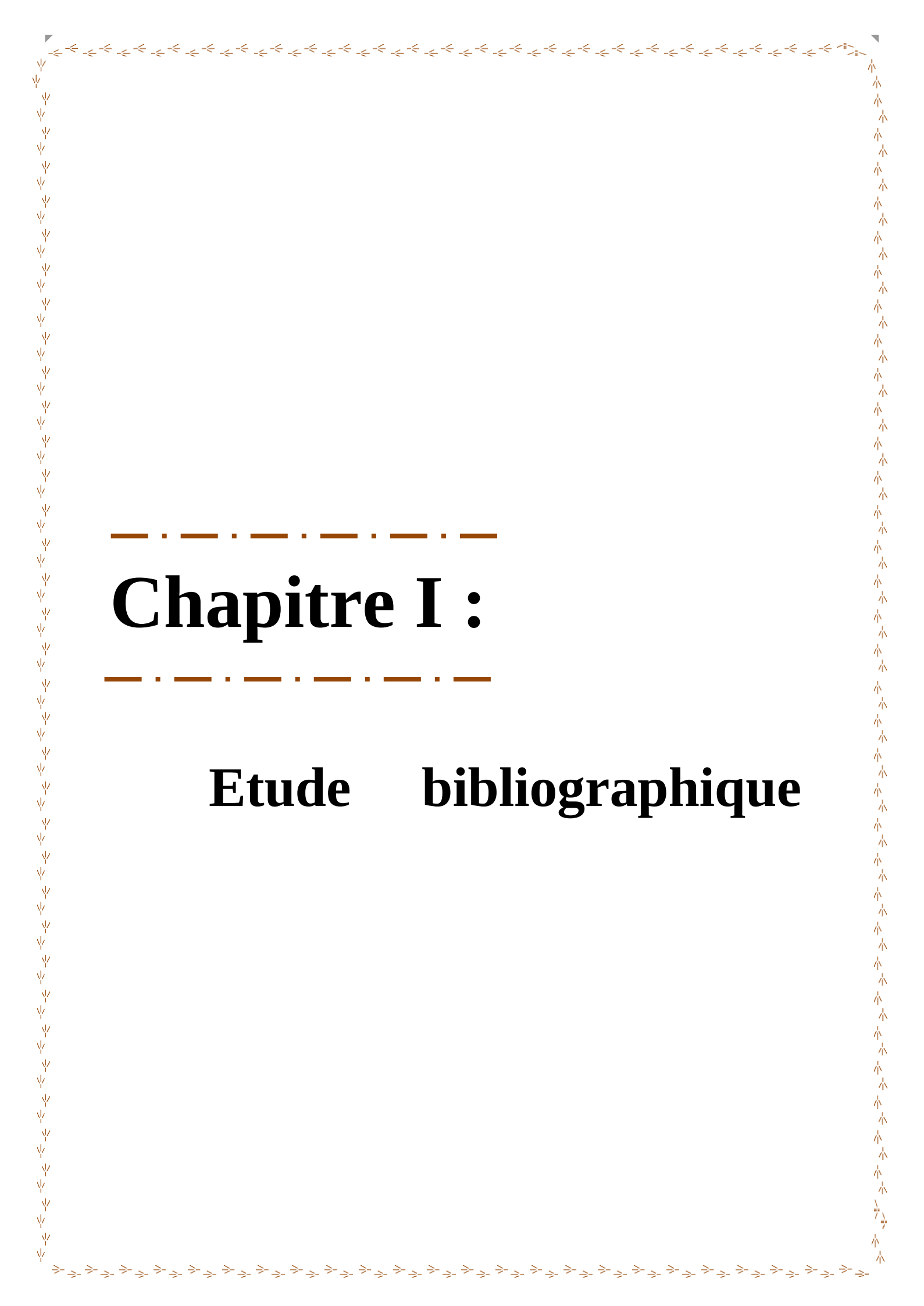
- ✓ Le premier chapitre présente une étude bibliographique sur les structures spinelles des ferrites de type AB_2O_4 , en abordant leurs principales propriétés physiques et leurs applications optique .
- ✓ Le deuxième chapitre est dédié à la méthodologie expérimentale : la préparation des échantillons par la méthode sol-gel/citrate, ainsi que les techniques de caractérisation utilisées, notamment la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (IRTF) et la spectroscopie UV-visible
- ✓ Le troisième chapitre est consacré à la présentation des résultats expérimentaux concernant la synthèse et la caractérisation des échantillons $Ca_{1-x}Pb_xFe_2O_4$, avec une discussion approfondie des effets de la substitution du Ca^{2+} par le Pb^{2+}

Enfin, une conclusion générale résume les résultats obtenus .

Référence Bibliographique

- [1]. Oak Ridge National Laboratory. (n.d.). Materials Science and Technology Division. Retrieved May 21, 2025, from <https://www.ornl.gov/division/mstd>
- [2]. European Environment Agency. Biodegradable and compostable plastics: challenges and opportunities. Retrieved May 21, 2025, from (2021). <https://www.eea.europa.eu/publications/biodegradable-and-compostable-plastics/biodegradable-and-compostable-plastics-challenges>
- [3]. Zhang, Y., Li, X., Wang, X., & Liu, Y. Virucidal and biodegradable specialty cellulose nonwovens as personal protective equipment for reducing environmental impact. *Green Energy & Environment*, 6(5), 605–612.(2021).
- [4]. Kumar, S., & Bhowmick, A. K. Biodegradable and multifunctional surgical face masks: A brief review. *Science of The Total Environment*, 798, 149244.(2021).
- [5]. Kumar, V., & Singh, S. Biobased, biodegradable and compostable plastics: chemical nature, standards, and applications. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(15), 12345–12360. (2023).
- [6.]. D. Rathore, R. Kurchania, R.K. Pandey, Gas sensing properties of size varying CoFe_2O_4 nanoparticles. *IEEE Sens. J.* 15, 4961–4966 (2015).
- [7]. M. Saeedi, O. Vahidi, S. Bonakdar, Synthesis and characterization of glycyrrhizic acid coated iron oxide nanoparticles for hyperthermia applications. *Mater Sci Eng C* 77, 1060–1067 (2017).
- [8]. S. Masoudpanah, M. Hasheminisari, A. Ghasemi, Magnetic properties and photocatalytic activity of $\text{ZnFe}_{2-x}\text{La}_x\text{O}_4$ nanoparticles synthesized by sol–gel autocombustion method. *J. Sol-Gel. Sci. Technol.* 80, 487–494 (2016).
- [9].Q.A. Pankhurst, J. Connolly, S.K. Jones, J. Dobson, Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. *J. Phys. D Appl. Phys.* 36, R167 (2003).
- [10]. K.E. Sickafus, J.M. Wills, N.W. Grimes, Structure of spinel. *J. Am. Ceram. Soc.* 82, 3279–3292 (1999).
- [11]. R. Valenzuela, *Magnetic ceramics*, vol. 4 (Cambridge University Press, Cambridge, 2005).
- [12]. N. Ikenaga, Y. Ohgaito, T. Suzuki, H_2S absorption behavior of calcium ferrite prepared in the presence of coal. *Energy Fuels*. 19, 170–179 (2005).
- [13]. L. Khanna, N.K. Verma, PEG/ CaFe_2O_4 nanocomposite: Structural, morphological, magnetic and thermal analyses. *Phys. B.* 427, 68–75 (2013).

- [14]. L. Khanna, N. Verma, Synthesis, characterization and in vitro cytotoxicity study of calcium ferrite nanoparticles. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 16, 1842–1848 (2013).
- [15]. Mohamed, G. G., & Mabrouk, F. M. Spinel ferrite nanoparticles: Synthesis, crystal structure, properties, and applications. *Journal of Materials Research and Technology*, 13, 2455–2478. (2021).
- [16]. Ngo, A. T., Ngo, D. T., Pham, T. A., & Nguyen, T. H. Recent advances in spinel ferrite nanostructures for energy storage and environmental applications. *Ceramics International*, 48(2), 2436–2452. (2022).
- [17]. Khan, M., Abbas, S. M., Ahmad, S., & Shukla, A. Tailoring the properties of spinel ferrite nanomaterials for multifunctional applications: A review. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 123, 106233. (2021).



Chapitre I :

Etude bibliographique

I.1.Introdction :

Le spinelle reste en effet l'une des pierres les plus recherchées avec une large gamme de couleurs équivalentes à celles de tous les rubis. Il a réussi à échapper à de nombreux traitements ; le spinelle est un excellent substitut et de plus, de nouvelles sources ont été découvertes en Tanzanie et au Viêt Nam au cours de la dernière décennie. Dans le passé, le spinelle n'était souvent pas assez précieux pour faire l'objet de traitements destinés à l'optimiser ou pour être utilisé dans la recherche de nouveaux matériaux ou pour la recherche scientifique. Avec les progrès de la technologie, des années et de la science, il est devenu de plus en plus important sur le plan commercial, et il n'est donc pas surprenant que les vendeurs se soient tournés vers le développement de formulations de spinelle ou même de traitements pour répondre à demandé et, dans ce chapitre, nous verrons tout ce qu'il y a à savoir sur matériau [1].

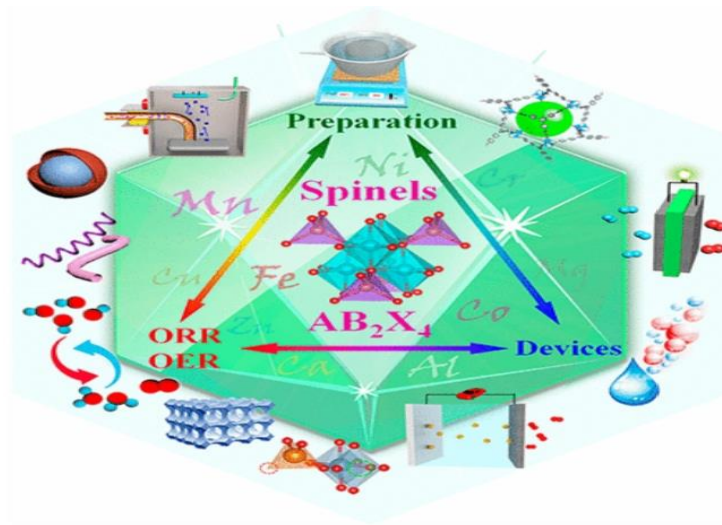


Figure I.1 : Les matériaux spinelles en général [2].

I.2. Historique :

L'origine du nom « spinelle » reste incertaine. Il pourrait dériver des mots latins spina ou spinelle, signifiant respectivement « épine » et « petite épine », en référence aux cristaux à six pointes aux arêtes marquées, ou encore du mot grec spita, qui signifie « étincelle », en lien avec l'éclat et la couleur rouge vif de la pierre. Dans la Rome antique, toutes les pierres rouges étaient regroupées sous le terme carbunculus. Ainsi, les vertus associées au spinelle rouge étaient les mêmes que celles attribuées au rubis : symbole de courage guerrier, talisman protecteur contre les blessures et remède contre les hémorragies. À partir du Moyen Âge, ces pierres étaient appelées « rubis balais ». Le terme « spinelle » n'apparaît réellement qu'au XVIIe siècle, d'abord utilisé comme un qualificatif pour désigner un type de rubis. La première description précise de cette gemme en tant que spinelle remonte à 1546, grâce au travail de Georg Bauer, connu sous le nom d'Agricola (1494-1555) [1] ; et sa structure définie pour la première fois par Bragg (1915) et Nishikawa (1915) [3-5].

Le spinelle rouge provient de la région du Badakhchan, située dans le nord-est de l'Afghanistan, près de la frontière avec le Tadjikistan, aux sources de l'Amou-Daria et de son affluent, le Shignan. Certains récits anciens mentionnent également le Balaghat, une chaîne de montagnes du sud-est de l'Inde, comme une autre origine possible. Dès le Xe siècle, les voyageurs arabes faisaient référence à cette région. Le terme « balais » trouve son origine dans un ancien mot désignant le Badakhchan (appelé l'Al en persan, la en chinois, la'l dans le monde arabe, et La Badakhshan dans des manuscrits russes). Les pierres rouges extraites du Balaghat et du Badakhchan étaient connues sous le nom de balagius, puis ballas en langue germanique, et enfin balais en français. On distinguait ainsi deux types de pierres rouges : le corindon (oriental) et le spinelle (balais). Depuis des siècles, le spinelle rouge a attiré la convoitise des puissants, ornant de nombreuses couronnes royales. Dans l'Antiquité indienne, il était considéré comme un diamant rouge et était réservé à la caste des guerriers [1].

Tamerlan, le grand conquérant d'Asie centrale, avait une passion pour ces pierres précieuses. En tant que précurseur des grands Moghols, il envoya des troupes pour protéger la mine de « Kuh I Lal » (« montagne des pierres précieuses »), située aujourd'hui au Tadjikistan. Il fit ramener des « rubis balais ». Pendant la période Moghole, notamment aux XVIe et XVIIe siècles, des gemmes portant des inscriptions au nom des empereurs furent

retrouvées. Marco Polo (1254-1324) mentionne une montagne particulière, le Syghinan (qui évoque l'actuelle Shignan), dans la région appelée Balascia, comme source des rubis balais . Ces pierres, identifiées par une teinte moins intense que celle des rubis, étaient considérées comme le lieu d'origine de l'escarboucle ou comme le genre féminin de celle-ci. Albert le Grand (1200-1280) évoquait déjà le balagius comme la pierre féminine de l'escarboucle ou du grenat rouge. Parmi les spinelles les plus célèbres, on trouve aujourd'hui dans le trésor d'Angleterre un collier de spinelles avec des intailles, connu sous le nom de « collier de Timur ». Dans ce même trésor, la couronne impériale de la Reine d'Angleterre abrite « le rubis du Prince Noir » (**figure 1**). Cette gemme est en réalité un spinelle provenant de la mine de « Kuh I Lal ». Elle fut offerte en 1367 au Prince Noir en reconnaissance de ses loyaux services par le roi de Castille. Un demi-siècle plus tard, elle sauva la vie du roi Henri V lors de la bataille d'Azincourt, portant encore la marque de la hache qu'elle a déviée, laquelle aurait dû frapper le souverain. En France, le célèbre spinelle « Côte de Bretagne », taillé en forme de dragon, ornaît la Toison d'or de Louis XV (**figure 3**). Les spinelles découverts au Tadjikistan vers 1990 pourraient bien être ces fameux « rubis balais » des temps anciens enfin retrouvés [1].



Figure I.2 : « Le Rubis du Prince noir »
De la collection des bijoux de la couronne
Britannique (Yavorsky & Hughes 2010)
[1].



Figure I.3 : « LeCote de Bretagne
collection des bijoux de la couro-
nne de France conservée au
Louvre (Yavorsky & Hughes
2010) [1].

I.3. Description général

I.3.1. La structure spinelle

Le spinelle est une gemme naturelle précieuse et après l'accès initial à la structure de ce spinelle, une description détaillée a été donnée par de nombreux auteurs [6-47]. La structure cristalline du minéral a d'abord été attribuée à la formule empirique MgAl_2O_4 et sur cette base, des composés mixtes avec la formule générale AB_2O_4 ont été mesurés [48].

Dans les oxydes de structure spinelle, les anions O^{2-} forment un réseau cubique à faces centrées, définissant des sites cationiques tétraédriques et octaédriques. Les sites tétraédriques seront désignés par la notation A et les sites octaédriques par la notation B [49], où les éléments A et B appartiennent généralement aux métaux de transition. Il existe des spinelles avec des cations A comme (Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Sn), et B comme (Al, Ga, In, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) [50]. La maille primitive est de type rhomboédrique et renferme deux unités formulaires de composition AB_2O_4 . Cependant, cette représentation n'est pas la plus pratique pour décrire la structure. Ainsi, on utilise plutôt la plus petite maille cubique multiple. Cette dernière contient 32 atomes d'oxygène, formant 32 sites octaédriques et 64 sites tétraédriques. Parmi ces sites, seuls 8 sites A et 16 sites B sont occupés par des cations. Par conséquent, cette maille cubique contient 8 unités formulaires de type AB_2O_4 [51].

Pour bien illustrer la structure, on divise la maille de paramètre a en 8 cubes, d'arêtes $a/2$, Appelés octants. Les anions oxygène sont positionnés de la même façon dans tous les octants, ils forment les sommets d'un tétraèdre inscrit dans un cube d'arête $a/4$.

Les sites (A) occupés se situent au centre d'un octant sur deux, ainsi que sur la moitié des sommets de tous les octants. Ainsi les sites tétraédriques forment dans la maille cubique deux sous réseaux cubiques à face centrées d'arête a translatés l'un par rapport à l'autre de $a\sqrt{3}/4$ le long de la direction [111].

Les sites (B) occupés se situent dans un octant sur deux. Comme les atomes d'oxygène, ils sont situés au quart de la diagonale de l'octant en partant du quart des huit sommets de l'octant. Ils forment un tétraèdre inscrit dans un cube d'arête $a/4$.

L'ensemble de la structure peut être décrite aussi par un enchainement de polyèdres. Où les octaèdres sont liés entre eux par des arêtes, et forment des chaînes alors que les tétraèdres sont isolés les uns des autres. La brique unitaire du réseau spinelle peut alors se résumer en un ensemble de trois octaèdres et d'un tétraèdre ayant un atome d'oxygène en commun. Chaque oxygène de structure est en effet commun à 3 octaèdres et 1 tétraèdre comme l'illustre [51].

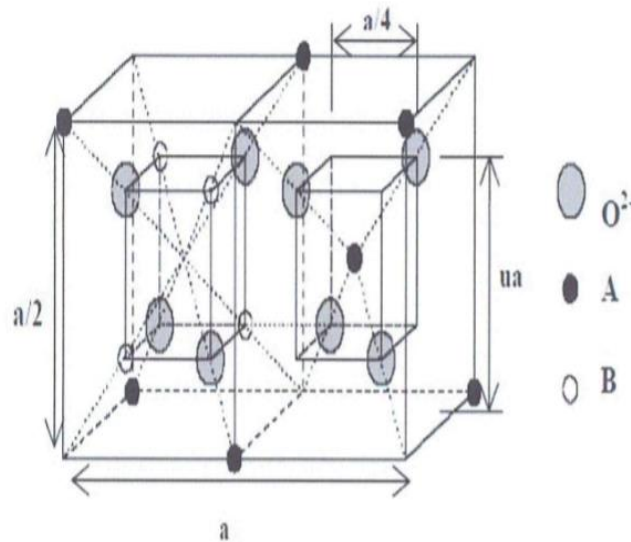


Figure I.4 : Représentation détaillée de spinelle illustrant les cubes adjacents [52].

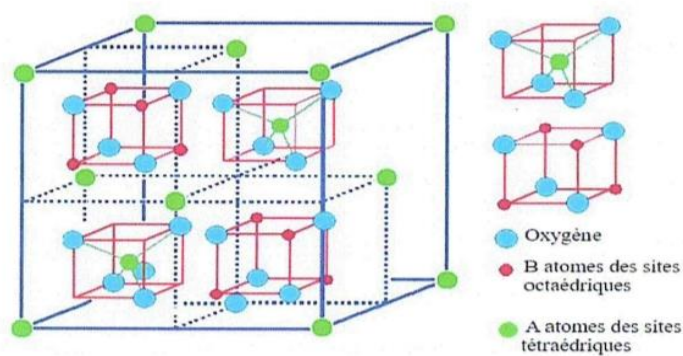


Figure I.5 : Structure d'un spinelle type AB_2O_4 [53].

I.3.2. Groupes d'espace et symétrie ponctuelle

Le minéral spinelle est $(\text{Mg}^{2+})_A [\text{Al}_3^{+2}]_B \text{O}_4$. Il sert de référence à la description de la structure. Le contenu des sites A est indiqué entre parenthèses et celui des sites B entre crochets. Le groupe d'espace de MgAl_2O_4 est le groupe numéro 227, $\text{Fd}3\text{m}$. Ce groupe est décrit dans les Tables Internationales avec deux origines. Une vue à trois dimensions de la structure du spinelle minéral MgAl_2O_4 ainsi que sa projection selon $[111]$ sont représentées respectivement dans la **figure. I.6** et la **figure. I.7** [51].

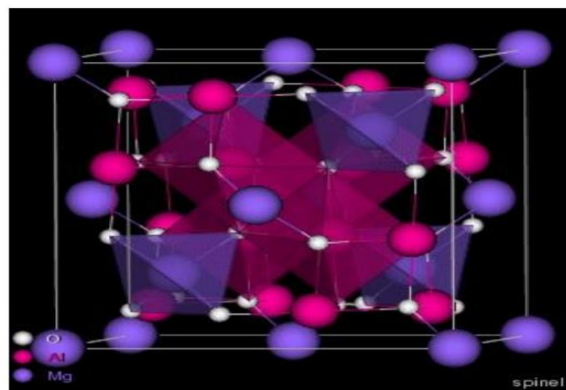


Figure I.6 : Structure cristalline de spinelle MgAl_2O_4 .

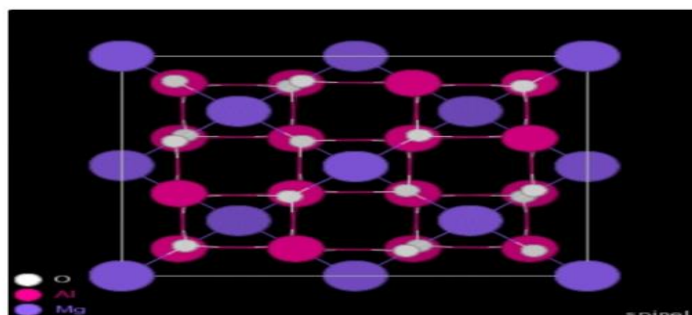


Figure I.7 : Projection de la structure de MgAl_2O_4 suivant $[111]$.

I.4. Les différents types de spinelle :

Le spinelle est divisé en trois catégories :

- le spinelle normal,
- le spinelle inverse
- le spinelle intermédiaire.

Cette classification dépend de la répartition des cations entre les sites tétraédriques et octaédriques [54].

I.4.1. Le spinelle normal :

En général, la distribution des cations dans les spinelles s'exprime sous la forme $[A]_T[B_2]_O_4$, où les cations à valence +2 occupent les sites tétraédriques, tandis que les cations à valence +3 se placent sur les sites octaédriques. Cette configuration est connue sous le nom de distribution normale, et le spinelle est alors qualifié de normal ou direct [55]. La phase cristalline associée est la franklinite. Les spinelles directs les plus connus sont les ferrites de zinc ($ZnFe_2O_4$) et les ferrites de cuivre ($CuFe_2O_4$). Les cations divalents (Zn^{2+} , Cu^{2+}) tendent à former avec l'oxygène des liaisons covalentes, par mise en commun avec les atomes d'oxygène des électrons 4s, 4p ou 5s, 5p d où l'existence d'une préférence pour les sites tétraédriques. Le paramètre de maille varie de 8.30 à 8.50 Å. Le **tableau I.1** résume quelques paramètres physico-chimiques (paramètre de maille, résistivité électrique, aimantation par unité de masse, masse molaire, densité) des deux spinelles directs les plus connus

Spinelle Normale	A (Å)	P (ohm.cm)	ζ_0 (emu/g)	Masse molaire (g/mol)	Densité (g/cm ³)
ZnFe ₂ O ₄	8.44	100	56	241.1	5.33
CuFe ₂ O ₄	8.37	105	63	239.2	5.42

Tableau I.1 : Caractéristiques physico-chimiques des spinelles directs ZnFe₂O₄ et CuFe₂O₄[56].

I.4.2. Le spinelle inverse :

Le spinelle possède la formule $(B)[AB]O_4$. Dans cette structure, un atome B occupe un site tétraédrique (Td), tandis qu'un atome A et un atome B se trouvent dans des sites octaédriques (Oc). Il s'agit d'un spinelle inverse, où les sites tétraédriques sont occupés par la moitié des ions trivalents, tandis que les sites octaédriques accueillent l'autre moitié de ces ions trivalents ainsi que les ions divalents [57]. La phase cristalline associée est la ténorite. Son paramètre de maille varie de 8.3 à 8.5Å. Les ferrites de nickel ($NiFe_2O_4$), les ferrites de cobalt ($CoFe_2O_4$) et la magnétite (Fe_3O_4) caractérisent ces spinelles. Le tableau I.2 résume quelques-unes de leurs propriétés physico-chimiques les plus importantes

Spinelle inverse	a (Å)	P (ohm.cm)	ζ_0 (emu/g)	Masse molaire (g/mol)	Densité (g/cm ³)
$NiFe_2O_4$	8.33	103-104	56	234.4	5.38
$CoFe_2O_4$	8.392	107	93.9	234.6	5.29
Fe_3O_4	8.40	410-7	98	231.6	5.24

Tableau I.2: Caractéristiques physico-chimiques de spinelles inverses $NiFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$ et Fe_3O_4 [56].

I.4.3. Le Spinelles mixte :

La distribution intermédiaire des spinelles est caractérisée par le degré d'inversion cationique, noté $[A_{1-\delta} B_{\delta}] [A_{\delta} B_{2-\delta}] O_4$, où δ désigne le degré d'inversion. Ce paramètre varie de 0, correspondant à un spinelle normal (ou direct), à 1, représentant un spinelle inverse (ou indirect). Ce degré d'inversion dépend principalement des conditions de fabrication des spinelles.

Dans la structure des spinelles mixtes ou intermédiaires, les cations divalents et trivalents peuvent se répartir entre les sites tétraédriques et octaédriques. Cette répartition

confère au matériau une grande variété de compositions chimiques et de propriétés. La présence de différents types de cations dans ces deux types de sites influence des caractéristiques comme la conductivité électrique, les propriétés magnétiques, la couleur, ainsi que d'autres propriétés physiques et optiques. Cette flexibilité permet d'adapter les propriétés du matériau en fonction de ses applications spécifiques. Contrairement aux spinelles normaux, où les cations occupent uniquement les sites tétraédriques, et aux spinelles inverses, où ils se trouvent exclusivement dans les sites octaédriques, les spinelles mixtes offrent une répartition plus équilibrée des cations entre ces deux types de sites. **La Figure 1.8** présente des exemples pour chaque type de structure : un spinelle normal (MgAl_2O_4), un spinelle inverse (NiFe_2O_4) et un spinelle mixte ou complexe (CuAl_2O_4) [58].

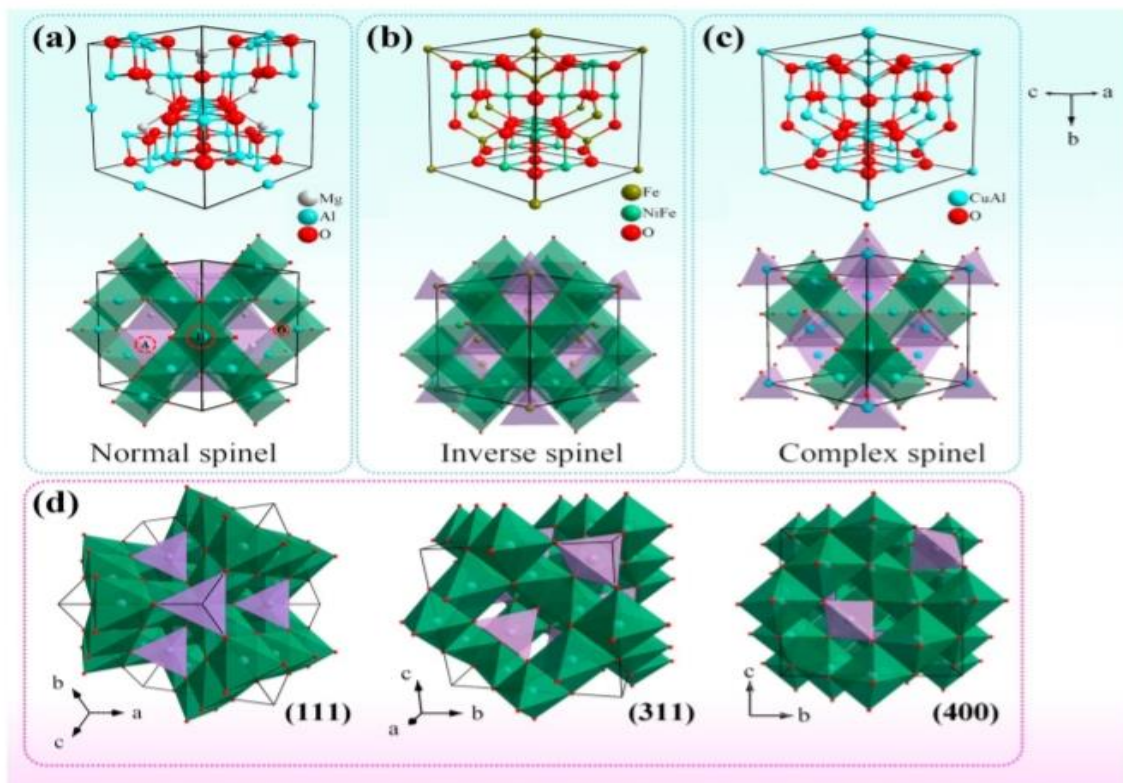


Figure I.8 : Structures représentatives les types de spinelle [2].

I.5. Défauts dans la structure spinelle :

Les défauts présents dans les matériaux spinelle peuvent être causés par un manque de cations dans les sites A ou B, ainsi que par une insuffisance ou un excès d'oxygène. Avant d'explorer ce sujet en profondeur, il est essentiel de donner un aperçu général des défauts ponctuels dans les cristaux [59].

I.5.1. Les défauts ponctuels

Les défauts ponctuels ont souvent des effets significatifs sur les propriétés chimiques et physiques des solides. En effet, les couleurs de certaines pierres précieuses sont dues à des impuretés dans le cristal. Un des plus importants aspects des défauts ponctuels est qu'ils permettent le déplacement d'atomes ou des ions dans la structure. L'étude de ces défauts constitue donc une donnée importante notamment pour l'interprétation du comportement au frittage [59]. Dans le cas simple d'un cristal ordonné on peut décrire plusieurs types de Défauts qui sont montrés sur la **Figure.I.9** :

- ❖ **Lacune** : une lacune (vacancy) ; c'est l'absence d'un atome. Par exemple, une lacune cationique a donc une charge négative dans le cristal.
- ❖ **Interstitial** : La présence d'un atome du réseau entre les atomes. La présence d'un atome étranger entre les atomes du réseau se nomme solution solide interstitielle.
- ❖ **Substitution** : La présence d'un atome étranger à la place d'un atome du réseau se nomme solution solide de substitution.
- ❖ **Défaut de charge électrique** : Un site du cristal présente une charge négative (électron libre) ou plus positive (trou d'électron), que les autres sites du même type.
- ❖ **Défauts d'anti-site** : Si le cristal est un cristal ordonné, c'est-à-dire formé de plusieurs types d'atomes avec une alternance chimique stricte ; alors il peut y avoir des défauts d'anti-site, c'est à dire des atomes qui se trouvent bien à un nœud du réseau mais qui rompent la régularité chimique.

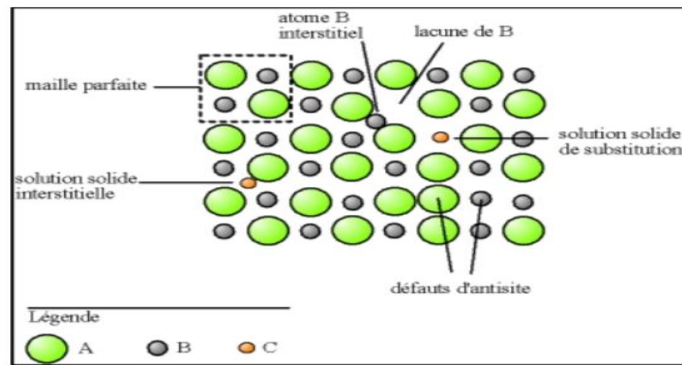


Figure I.9 : Représentation schématique des défauts ponctuels.

I.5.2. Association des défauts ponctuels :

❖ **Défaut de Schottky** : représente une association d'une lacune anionique et d'une lacune cationique dans les cristaux ioniques.

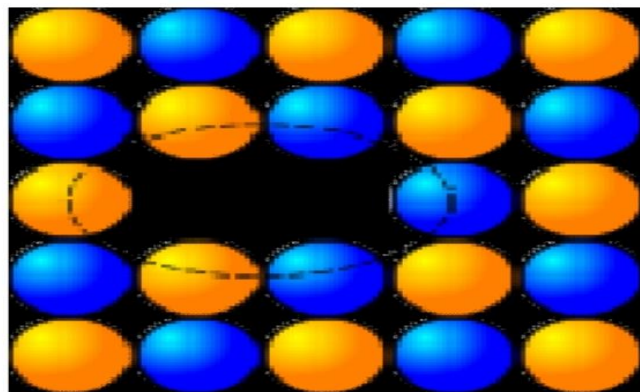


Figure I.10 : Image d'un défaut de Schottky (lacune)

❖ **Défaut de Frenkel** : un atome quitte sa position normale et se met en position interstitielle. Dans le cas d'un cristal ionique, seuls les cations peuvent le faire, car ils sont plus petits que les anions [60-62].

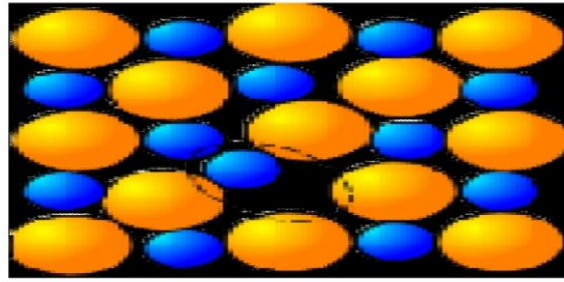


Figure I.11 : Image d'un défaut de Frenkel.

I.6. Les propriétés des spinelles

Les spinelles contiennent une famille riche en différentes propriétés (stabilité à haute température, résistance chimique, la structure et une dureté élevée) dans le domaine de la science des matériaux et en chimie en générale [63]. Ces matériaux, dont la structure cristalline unique est formée par la nature, le nombre, le rapport et la distribution des cations dans les sites tétraédriques et octaédriques, peuvent présenter un large éventail de propriétés physiques, chimiques, semi-conducteur, magnétiques,.....etc [64]. Nous les expliquons ci-dessous :

I.6.1. Propriétés physiques:

Les spinelles de formule générale AB_2O_4 ont une structure cristalline où les cations occupent les sites tétraédriques A et octaédriques B. Il existe environ 300 composés connus présentant cette structure, et ils ont des propriétés physiques diverses, en particulier lorsque les sites B contiennent des cations de valences mixtes, ce qui entraîne un désordre magnétique et sélectif. Les spinelles ferreux, tels que la magnétite, ont des propriétés similaires à celles des ferromagnétiques et sont utilisés dans les céramiques magnétiques. Ces composés constituent un environnement propice à l'étude de phénomènes magnétiques complexes, tels que la frustration magnétique, et présentent un large éventail d'états physiques intéressants, tels que la supraconductivité et l'antiferromagnétisme. Ces phénomènes résultent d'interactions coulombiennes, d'effets de magnétisation frustrée et d'interactions électron-réseau, ce qui confère à l'étude des spinelles une grande importance pour la physique moderne [65-70].

I.6.2. Propriétés chimiques:

La consommation mondiale d'énergie ne cesse d'augmenter, entraînant une hausse des prix du pétrole, qui demeure la principale source d'énergie. Pour faire face à ce défi, l'attention se porte sur de nouvelles technologies exploitant des sources d'énergie renouvelables et capables de générer des puissances élevées. Parmi ces solutions prometteuses, les piles à combustible se distinguent par leur rendement élevé et leurs avantages environnementaux. Parallèlement, des recherches récentes sur les nanomatériaux appliqués à la catalyse visent à développer des catalyseurs plus réactifs, sélectifs, économiques et résistants aux phénomènes d'empoisonnement. Ces travaux s'orientent également vers la réduction de la température de fonctionnement à une plage comprise entre 800°C et 900°C [71].

I.6.3. Propriétés semi-conducteur:

Les oxydes métalliques, qu'ils soient cristallins ou amorphes, possèdent des propriétés semi-conductrices dues aux défauts de stoechiométrie. Le type de semi-conduction dépend de la nature des défauts ponctuels présents dans l'oxyde :

- ❖ **Type-n** : caractérisé par des lacunes d'oxygène et/ou des interstitiels de métal. Par exemple, dans le $\text{TiO}_{(2-x)}$, la lacune d'oxygène entraîne la formation d'ions Ti^{3+} , créant ainsi des états donneurs d'électrons.
- ❖ **Type-p** : dû aux lacunes de métal et/ou à l'oxygène interstitiel. Dans le NiO , la lacune de nickel génère des ions Ni^{3+} , formant des états accepteurs d'électrons.

Dans un film d'oxyde, plusieurs types de défauts peuvent coexister, mais seuls ceux ayant les enthalpies de formation les plus favorables prédominent. Enfin, un oxyde stoechiométrique est généralement isolant [72-75].

I.6.4. Propriétés magnétiques :

Les spinelles présentent des propriétés magnétiques variées, notamment le ferrimagnétisme, en raison des interactions spin-spin entre les cations occupant les sites tétraédriques (A) et octaédriques (B). Selon la théorie de Néel, ces interactions AB sont dominantes, tandis que les interactions AA et BB sont négligeables. En dessous d'une température critique, les moments magnétiques des cations sur les sites A et B s'alignent antiparallèlement, entraînant une aimantation nette. La nature et la répartition des cations influencent fortement ces propriétés, rendant ces matériaux intéressants pour des applications en spintronique et en dispositifs magnétiques. Les spinelles peuvent aussi exhiber d'autres comportements magnétiques, comme le ferromagnétisme ou l'antiferromagnétisme, en fonction de leur composition et de leur structure cristalline. L'étude expérimentale de ces propriétés repose sur des techniques comme la mesure de l'aimantation et la diffusion de neutrons. Le degré d'inversion des spinelles peut être évalué par la saturation magnétique à zéro absolu, et l'aimantation résultante par maille est donnée par la relation :

$$m=[m_A-m_B]$$

où et représentent les moments magnétiques absolus des cations occupant respectivement les sites A et B [76-80].

I.7. Les applications de la structure spinelle AB₂O₄

Aujourd'hui, les applications des oxydes spinelles s'étendent bien au-delà de l'industrie de l'éclairage, couvrant divers domaines technologiques, militaires, énergétiques et environnementaux.

Dans le domaine militaire, ces matériaux sont largement utilisés pour la fabrication de dômes de missiles, de blindages transparents et de fenêtres optiques (caméras et systèmes de visée). Leur résistance mécanique exceptionnelle (à l'impact, à l'abrasion et aux chocs thermiques) permet de protéger les détecteurs tout en maintenant une transparence optimale aux radiations électromagnétiques dans l'infrarouge moyen et lointain. Ces dômes doivent

également résister aux conditions extrêmes, telles que l'échauffement dû au frottement dans l'air et l'exposition à des environnements agressifs (sable, eau, glace).

Dans le secteur du luxe, les spinelles transparents sont prisés en joaillerie et horlogerie, leur principal atout étant leur grande transparence dans le spectre visible.

Les ferrites, quant à elles, trouvent des applications essentielles dans l'électronique et les télécommunications, notamment dans les dispositifs à micro-ondes, les inducteurs haute fréquence, les transformateurs HF, les tores pour tubes cathodiques et les mémoires magnétiques non volatiles.

En optoélectronique, certains oxydes spinelles de métaux de transition sont employés sous forme de couches minces comme matériaux sensibles aux infrarouges, capables de convertir ces radiations en chaleur avec une grande efficacité. Ils sont aussi candidats pour les écrans plats, les dégivreurs de pare-brise et les oxydes conducteurs transparents.

Dans le domaine énergétique et environnemental, la famille des spinelles AB_2O_4 joue un rôle crucial en tant que catalyseurs et électrocatalyseurs. Ces matériaux sont utilisés dans les piles à combustible, les batteries métal-air et les dispositifs de séparation de l'eau, permettant d'améliorer la vitesse des réactions chimiques, d'allonger la durée de vie des systèmes et de réduire la polarisation. Certains spinelles sont également appliqués comme supports catalytiques ou photo-catalyseurs dans la dégradation des polluants organiques (colorants, phénols, pesticides). Leur activité catalytique est fortement influencée par la structure, la taille des pores et la composition chimique.

Par ailleurs, des chromites de métaux de transition ($CoCr_2O_4$, $CuCr_2O_4$, $MnCr_2O_4$, $NiCr_2O_4$, $ZnCr_2O_4$) suscitent un intérêt croissant en raison de leur stabilité thermique et chimique. Elles sont utilisées comme pigments résistants à la chaleur, matériaux réfractaires, revêtements protecteurs pour les interconnecteurs de piles à combustible et catalyseurs pour la décomposition des polluants organiques chlorés.

Enfin, les aluminates comme $NaAlO_2$ trouvent leur place dans l'industrie pétrochimique pour le reformage des naphthas et la gazéification de la biomasse. Ils facilitent la réduction des goudrons, la conversion du méthane et l'élimination des polluants des gaz d'échappement

automobiles, notamment le CO et les NO_x. Ces matériaux catalytiques sont également utilisés dans les réactions d'hydrogénation des alcènes et de déshydrogénation des alcynes.

Ainsi, les spinelles et les oxydes dérivés, grâce à leurs propriétés optiques, électriques, magnétiques et catalytiques remarquables, jouent un rôle clé dans de nombreux domaines stratégiques et continueront d'évoluer pour répondre aux défis environnementaux et énergétiques de demain [81-93].

Référence Bibliographique

- [1]. M. Béatrice M "Spinelles naturels traités thermiquement , intérêt , conséquence" Diplôme d'université de gemmologie .Université de Nantes U.F.R des science et de techniques ,(2017).
- [2]. Zhao, Q., Z. Yan, et al. "Spinels : Controlled Preparation, Oxygen Reduction/Evolution Reaction Application, and Beyond." *Chemical Reviews* 117(15) : 10121-10211 (2017).
- [3]. R. W. Cahn, P. Haasen, E.J.Kramer,–Materials Science and Technology-vol. 3B, Ed. VCH (1994).
- [4]. H. D. Megaw-Crystal Structures: A Working Approach–Ed. Saunders Company (1973).
- [5]. C.A.Jouenne-Traité de ceramiques et Matériaux-Ed.Septima, Paris (1990).
- [6]. D. W. Richerson–Modern Ceramic Engineering Properties, Processing, and Use in Design-2nd Ed. The University of Utah (1992).
- [7]. W. D. Kingery, H. K. Bowen & D. R. Uhlmann–Introduction To Ceramics- 2nd Ed Cambridge, Massachusetts (1975).
- [8]. G. Aliprandi–Matériaux Réfractaires et Céramiques techniques–Ed. Septima, Paris, (1996).
- [9]. K.K. Kefeni, B.B. Mamba, T.A. Msagati, Application of spinel ferrite nanoparticles in water and wastewater treatment: a review, *Separation and Purification Technology*, 188 399-422. (2017).
- [10]. I.M. Trifi, Étude de l'élimination du Cr (VI) par adsorption sur l'alumine activée par dialyse ionique croisée,Thèse de doctorat, Université Paris-Est, (2012).
- [11]. P.A. Terry, Characterization of Cr ion exchange with hydrotalcite, *Chemosphere*, 541-546. 57 (2004).
- [12]. J.L. Parks, M. Edwards, Precipitative removal of As, Ba, B, Cr, Sr, and V using sodium carbonate, *Journal of Environmental Engineering*, 132 489-496 (2006) .
- [13]. U. EPA, Toxicological review of hexavalent chromium, Washington, DC, (1998).
- [14]. A. Hazzab, Eaux minérales naturelles et eaux de sources en Algérie, *Comptes Rendus Geoscience*, 343 20-31 (2011) .
- [15]. A. Du Peuple, *Journal Officiel De La République Algérienne*, (2011).
- [16]. T.A. Mourad, Traitement des effluents de la tannerie de Rouïba : Spécificité phénomènes inter faciaux et modélisation du procédé d'épuration sur membranes, Thèse de doctorat, Université Houari Boumediene, (2007).
- [17]. A.A. Belay, Impacts of chromium from tannery effluent and evaluation of alternative treatment options, *Journal of Environmental Protection*, 1 53 (2010).

- [18]. M. Nur-E-Alam, M.A.S. Mia, F. Ahmad, M.M. Rahman, An overview of chromium removal techniques from tannery effluent, *Applied Water Science*, 10 205 (2020) .
- [19]. Y. Xing, X. Chen, D. Wang, Electrically regenerated ion exchange for removal and recovery of Cr (VI) from wastewater, *Environmental science & technology*, 41 1439-1443 (2007).
- [20]. S. Gunatilake, Methods of removing heavy metals from industrial wastewater, *Methods*, 1 14 (2015).
- [21]. F. Bouras, L. Touati, Étude de l'élimination du chrome hexavalent par adsorption sur certains matériaux d'origine naturelle, Thèse de doctorat, Université Akli Mouhand Oulhadj-Bouira, (2019).
- [22]. K. Sathya, K. Nagarajan, G. Carlin Geor Malar, S. Rajalakshmi, P. Raja Lakshmi, A comprehensive review on comparison among effluent treatment methods and modern methods of treatment of industrial wastewater effluent from different sources, *Applied Water Science*, 12 70 (2022).
- [23]. K.E. Ukhurebor, U.O. Aigbe, R.B. Onyancha, W. Nwankwo, O.A. Osibote, H.K. Paumo, O.M. Ama, C.O. Adetunji, I.U. Siloko, Effect of hexavalent chromium on the environment and removal techniques: a review, *Journal of Environmental Management*, 280 111809 (2021).
- [24]. R. Leyva-Ramos, A. Jacobo-Azuara, P. Diaz-Flores, R. Guerrero-Coronado, J. Mendoza-Barron, M. Berber-Mendoza, Adsorption of chromium (VI) from an aqueous solution on a surfactant-modified zeolite, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 330 35-41 (2008).
- [25]. S. Bajpai, A. Dey, M. Jha, S. Gupta, A. Gupta, Removal of hazardous hexavalent chromium from aqueous solution using divinylbenzene copolymer resin, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 9 683-690 (2012).
- [26]. J. Yang, M. Yu, T. Qiu, Adsorption thermodynamics and kinetics of Cr (VI) on KIP210 resin, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20 480-486 (2014).
- [27]. N.A. Bounab, C. Boukhalfa-Djebbar, L. Duclaux, Synthèse et caractérisation de matériaux composites de fer Application à l'élimination des ions Cr (VI), Thèse de doctorat, Université Frères Mentouri-Constantine 1, (2021).
- [28]. N. Singh, K. Rachna, Copper ferrite-Polyaniline nanocomposite and its application for Cr (VI) ion removal from aqueous solution, *Environmental nanotechnology, monitoring & management*, 14 100301 (2020).
- [29]. S. Lacombe, T. Tran-Thi, C. Guillard, J. Herrmann, V. Keller-Spitzer, N. Keller, M.

Maurette, P. Pichat, T. Pigot, C. Pulgarin, La photocatalyse pour l'élimination des polluants, Actualité chimique, 308 79 (2007).

[30]. G.P. Atheba, Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif: conception et réalisation du procédé, Thèse de doctorat, Université Paul Verlaine, (2009).

[31]. K. Ikkour, A. Hebbache, S. Haddour, Utilisation de photocatalyseurs de type pérovskite LaFeO_3 pour la dégradation photocatalytique des résidus pharmaceutiques. Application pour la dégradation de l'ibuprofène, Thèse de doctorat, Université A/Mira Bejaia, (2020).

[32]. M. Kebir, Procédés hybrides associant l'adsorption et la photocatalyse pour le traitement des eaux, Thèse de doctorat, Université Des Sciences Et De la Technologie Houari Boumediène, (2015).

[33]. G. Vincent, Procédé d'élimination de la pollution de l'air par traitement photocatalytique: application aux COVs, Thèse de doctorat, INPL–Nancy, France (2008).

[34]. H. Kenfoud, N. Nasrallah, O. Baaloudj, D. Meziani, T. Chaabane, M. Trari, Photocatalytic reduction of Cr (VI) onto the spinel CaFe_2O_4 nanoparticles, Optik, 223 165610 (2020).

[35]. S. Bouafia, H. Ait-amar, Le Traitement Des Eaux Par Photocatalyse Solaire, Revue LJEE, 19-29 (2014).

[36]. X. Chen, J. Zhao, G. Li, D. Zhang, H. Li, Recent advances in photocatalytic renewable energy production, Energy Mater, 2 (2022).

[37]. M.J. Ledoux, Chapitre 2: La photocatalyse pour dépolluer l'air intérieur, La chimie et l'habitat, EDP Sciences, 55-64 (2020).

[38]. T.O. Ajiboye, O.A. Oyewo, D.C. Onwudiwe, Adsorption and photocatalytic removal of Rhodamine B from wastewater using carbon-based materials, FlatChem, 29 100277 (2021).

[39]. K. Ganibardi, Traitement d'un colorant de l'industrie textile par couplage de procédés d'adsorption et de photocatalyse, Mémoire de Master, Université de Blida 1, (2018).

[40]. G. Yuan, F. Li, K. Li, J. Liu, J. Li, S. Zhang, Q. Jia, H. Zhang, Research progress on photocatalytic reduction of Cr (VI) in polluted water, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 94 1142-1155 (2021).

[41]. B.A. Marinho, R.O. Cristóvão, R. Djellabi, J.M. Loureiro, R.A. Boaventura, V.J. Vilar, Photocatalytic reduction of Cr (VI) over TiO_2 -coated cellulose acetate monolithic structures using solar light, Applied Catalysis B: Environmental, 203 18-30 (2017).

- [42]. B.A. Marinho, R. Djellabi, R.O. Cristóvão, J.M. Loureiro, R.A. Boaventura, M.M. Dias, J.C.B. Lopes, V.J. Vilar, Intensification of heterogeneous TiO₂ photocatalysis using an innovative micro–meso-structured-reactor for Cr (VI) reduction under simulated solar light, *Chemical Engineering Journal*, 318 76-88 (2017) .
- [43]. H. Peng, J. Guo, Reduction behavior of chromium (VI) with oxalic acid in aqueous solution, *Scientific Reports*, 10 1-8 (2020) .
- [44]. W.H. Bragg,. The structure of the spinel group of crystals, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 30 305-315 (1915).
- [45]. S. Nishikawa, Structure of some crystals of spinel group, *Proceedings of the Tokyo Mathematico-Physical Society. 2nd Series*, 8 199-209 (1915).
- [46]. L. Verger, Les oxydes de chrome dans les pigments et les décors de porcelaine, Thèse de doctorat, Université Paris 6, (2015).
- [47]. R. J. Hill; J. R. Craig; G. V. Gibbs, *Phys. Chem. Miner.* ,4, (4), 317-339 (1979).
- [48]. D. Sahnoune , Synthèse et propriétés physicochimiques d'oxydes de structure spinelle, thèse Doctorat, Université Mohamed Khides-Biskra,(2022).
- [49]. N. Djihane .M. R. Yakoubi .effet de dopage dans la synthèse des Composés pour pile à combustible caractérisée par diffraction des rayons X, microscope électronique à balayage (MEB) et EDAX. PHD thèses, Université de Jijel. (2021).
- [50]. B. Karima, « Magnétisme et structure dans le système spinelle $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$ ($1.00 \leq y \leq 1.30$) : frustration et comportement verre de spin », thèse de doctorat, université Mentouti-Constantine (2009).
- [51]. T. Hahn – *International Tables For Crystallography volume A Space-Group Symmetry* – Ed. D. Reidel Publishing Company Holland / Bostan : U.S.A (1983).
- [52]. M. Ben Ali, Élaboration et caractérisation magnétique des nanoparticules de ferrite spinelle en vue d'applications dans le domaine médical et de télécommunication, Thèse de doctorat, Université de Rabat, (2016).
- [53]. R. Yadav, « study of some binary and ternary spinel type oxide electrodes for electrocatalysis of oxygen evolution in alkaline solution », PhD Thesis, University of Lucknow, (2015).
- [54]. A. S. Bhatt, D. K. Bhat, C. Tai, & M. S. Santosh, « Microwave-assisted synthesis and magnetic studies of cobalt oxide nanoparticles », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 125, no 3, p. 347-350, févr. (2011).

- [55]. S. Capdeville. Couches minces de ferrites spinelle a proprietes semi conductrices destinées a la réalisation de microblomètres , thèse de doctorat, université de toulouse3 France. (2005).
- [56]. A. Herpin: Théorie du Magnétisme (1968).
- [57]. S. Krupicka et P. Novak, Ferromagnetic Materials, vol. 3. Amsterdam: NorthHolland, (1982).
- [58]. B.abdelkebir, la structure cristalline et les propriétés électroniques des composés a base de lithium , mémoire de masters , université Mohamed Boudiaf M'sila , (2020).
- [59]. Nassira B ,Elaboration et caractérisations d'un spinelle polycristallin à grains fins transparent dans le visible et l'infrarouge , thèse Doctorat l'Université des Sciences et Technologies de Lille ,(2009).
- [60]. P. Kofstad, Nonstoichiometry, Diffusion, and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides, Robert E. Krieger Publishing Company, Inc Krieger Drive Malabar, Florida 32950 (1983).
- [61]. P. Sarrazin, A. Galerie, J. Fouletier, Les mécanismes de la corrosion sèche, une approche cinétique, EDP Sciences (2000)
- [62]. Goldman, A..Modern Ferrite Technology. Van Nostrand Reinhold, New York, (1990).
- [63]. J. Guo, H. Lou, H. Zhao, X. Wang, X. Zheng, Novel synthesis of high surface area MgAlO spinel as catalyst support. Materials Letters 58 1920-1923.(2004).
- [64]. B. De Rivas, J. L. Guti, Effect of Ni/Al molar ratio on the performance of sub stoichiometric NiAl₂O₄, spinel-based catalysts for partial oxidation of methane App Catal. B. Environ 209 128-138 (2017).
- [65]. D. Fiorani et al. Phys. Rev. B 30, 1776 (1984).
- [66]. J. K. Srivastava et al. Phys. Lett. A 121, 322 (1987).
- [67]. P. Barahona & O. Penaa, Physica B 384, 74–77(2006).
- [68]. G.M. Kalvius, O. Hartmann, D.R. Noakes, F.E. Wagner, R. Wappling, U. Zimmermann, Ch. Baines, A. Krimmel, V. Tsurkan & A. Loidl, Physica B 592–593–(2006).
- [69]. V. Eyert, K.H. Hock, S. Horn, A. Loid & P. S. Riseborough, Euro. Phys. Lett.46 762-767 (1999).
- [70]. A. Krimmel, A. Loidl, M. Klemm, S. Horn, D.V. Sheptyakov & P. Fischer, Physica B 350 e297–e299 (2004).
- [71]. A. P. Ramirez & R. J. Cava, J.Krajewski, Nature (London) 386, 156 (1997).
- [72]. P. Kofstad, Nonstoichiometry, Diffusion, and Electrical Conductivity in Binary Metal

Oxides, Robert E. Krieger Publishing Company, Inc Krieger Drive Malabar, Florida 32950 (1983).

[73]. P. Sarrazin, A. Galerie, J. Fouletier, Les mécanismes de la corrosion sèche, une approche cinétique, EDP Sciences (2000).

[74]. Y. Wouters, Oxydation thermique des métaux dans la vapeur d'eau cas du nickel et du titane, thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble (26 Avril 1996).

[75]. M. F. Montemor, M. G. S. Ferreira, M. Walls, B. Rondot, M. Cunha Belo, Corrosion. 59 (1), 11january(2003).

[76]. M. Benali Elaboration et caractérisation magnétique des nanoparticules de ferrite spinelle en vue d'applications dans le domaine médical et de télécommunication Thèse de Doctorat physico-chimie des matériaux université Mohamed V Rebaï Matoc (2016).

[77]. C. Stéphanie. Couches minces de ferrites spinelles à propriétés semiconductrices destinées à la réalisation de microbolomètres Thèse de doctorat Matériaux, Université Paul Sabatier-Toulouse III Franco (2005).

[78]. S. Brice-Profeta, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (2004)

[79]. K. M.M.ansari, S.A. pradhan, D. J. spinelle synthèses, propriétés et application . nanomatériaux pour la conversion d'énergie (PP. 107-139).SPRINGER, CHAM

[80]. L. Neel. Propriétés magnétiques des ferrites, ferrimagnétisme et antiferromagnétisme , PHYS 3, 137, M. S. ED.magnetic spinels - synthesis, propriétés et application." INTECH. ISBN 978-953-51-2974-5. (2017)

[81]. P. G.Radaelli, Y. Horibe, M. J. Gutmann, H.Ishibashi, C. H. Chen, R. M. Ibberson, Y.Koyama, Y-S. Hor, V. Kiryukhin & S-W. Cheong, Nature (London) 416, 155 (2002).

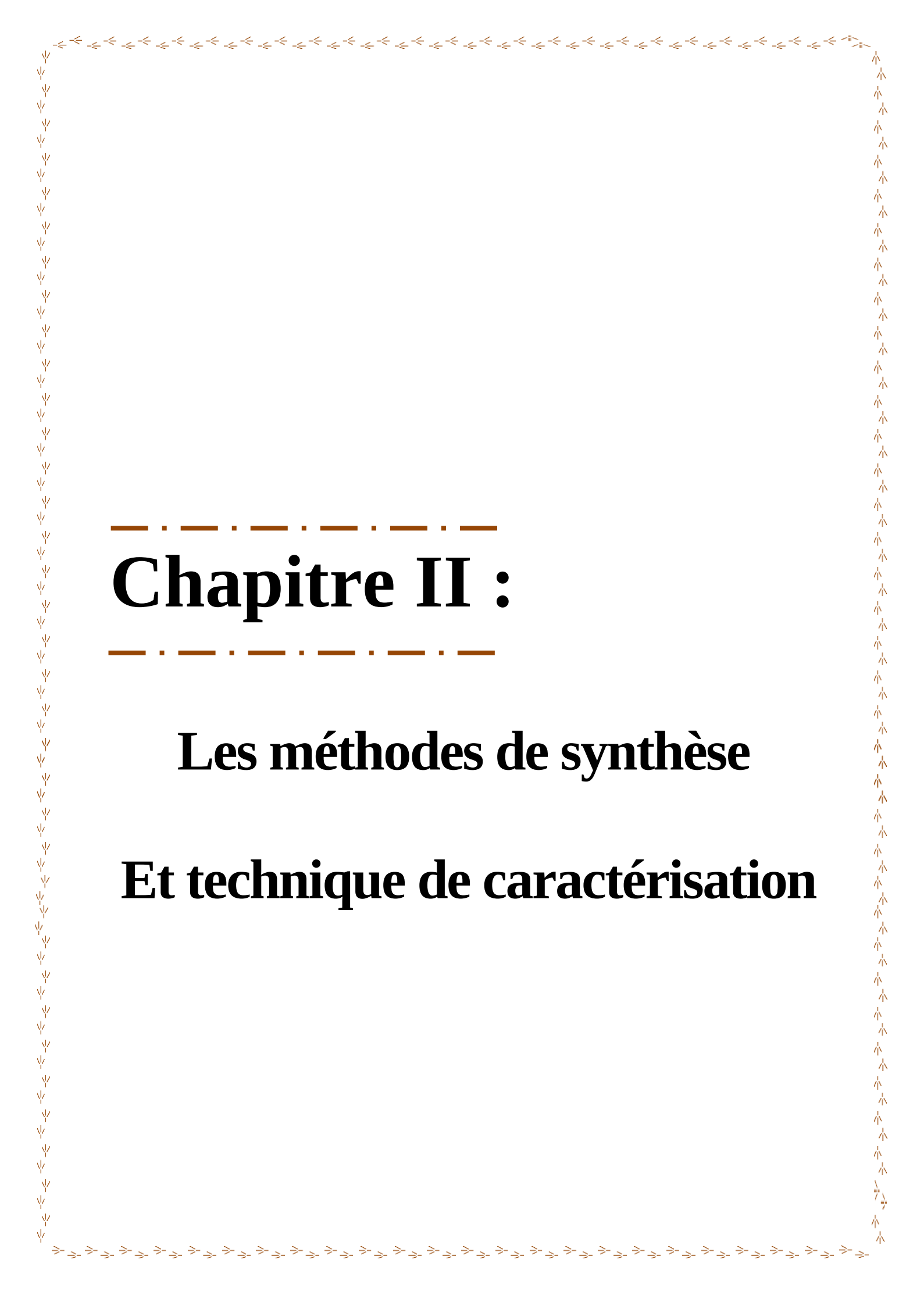
[82]. M. boughaba, W. abchihe and L. E amirouche in étude des propriétés structurales et microstructurales de ferrites spinelles $Zn_{0.8}M_{0.2}Fe_2O_4$ avec M (Zn, Ca, Sr et Cu) , élaborées par la méthode céramique VOL. Université de Jijel, (2023).

[83]. K. Rida, A. Benabbas, F. Bouremmur, M. A. Pen. Influence of the synthesis method on structural properties and catalytic activity for oxidation of CO and CH_4 of pirochromite $MgCrO_4$, Appl Catal A. General 375 101-106 (2010).

[84]. Z. QumChao, X JinMei, F Xiao Yong, D.QuanFeng, I. YanXia, H. Ling & S. Shilang An electrochemical impedance spectroscopy study of the electronic and ionic transport properties of $LiCoO_2$ cathodes. J. Phys. Chem. C114 8614-8621 (2010).

[85]. D. Segev and S. Wei. «Structure-derived electronic and optical properties of Transition metal conducting oxides Physical review 87) 125-129 (2005).

- [86]. Robert Valle Chimie Inorganique: De la clasification périodique au cristal ISTE Edition p.226
- [87]. NF.P. Ribeiro, R.C.R. Neto, S.F. Maya, M.M. V.M. Souta, M. Schmal Synthesis of NiAl:O, with high surface precursor of Ni nanoparticien for hydrogen productions Int. Hydrogen Energy 35 11725-11732 (2010).
- [88]. 5. Farhadi, S. Pantoundehjoo Spinel-type zinc aluminate (ZnAl:O₄) nanoparticles prepared by the co-precipitation method. A novel, green and recyclable heterogeneous catalyst for the scerylation of amines, alcohols and phenols under solvent-free conditions. Appl. Catal A382 293-302 (2010).
- [89]. Z. Qiao, T. Yan, X. Zhang, C. Zhu, W. Li, B. Huang. «Low-temperature hydrothermal synthesis of ZnO nanostructures and the novel photocatalytic application wastewater treatment, Catal, Comm, 106 78-81 (2013).
- [90]. G. Busca, V. Lorenzelli, G. Ramis, R. J. Willey. Surface Sites on Spinel-Type and Corundum-Type Metal Oxide Powders Langmair 9 1492-1499 (1993).
- [91]. Salhi N, Petit C, Roger AC, Kiennemam A, Libs S, Bettahar MM. Ni catalysts from NiAbOs spinal for COs reforming of methane, Catal. Today 113 8793 (2006).
- [92]. D. Fino, N. Renso, G. Saracco, V. Specchia Catalytic removal of NO_x und diesel soot over nanostructured spinci-type oxides J. Catal. 242 08-47 (2006).
- [93]. M. Datur, Tramsition metal mixed oxides as combustion catalysts prepandion, characterization and activity mechanisms. Cutal Today 33 23(1997).



Chapitre II :

Les méthodes de synthèse

Et technique de caractérisation

II.1. Introduction :

Dans le domaine de la science des matériaux, en général les propriétés des oxydes spinelles dépendent du mode et des conditions de préparation ainsi que de la température de synthèse. Différentes méthodes sont connues pour la synthèse des oxydes spinelles, comme la voie sol-gel, la méthode de co-précipitation, la synthèse par voie solide, etc [1]. Dans ce chapitre, les techniques utilisées pour la synthèse des oxydes spinelles seront présentées et plus particulièrement la méthode Sol-Gel ainsi que les techniques de caractérisation sont :

La diffraction des rayons X (DRX) reste l'une des plus utilisées [2] et des plus simples à mettre en œuvre. Elle permet de donner la taille des cristallites par simple utilisation de la méthode de Scherrer.

Spectroscopie ultraviolet-visible est utilisée largement [2,3] dans de nombreux domaines de recherche différente pour identifier les différentes transitions électroniques probable dans une structure.

L'analyse par Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) l'un moyen de diagnostic permettant de donner des informations, des renseignements et de déterminer la nature des liaisons chimiques [3, 4].

II.2. Méthodes de préparation des oxydes spinelle

II.2.1. La méthode Co-précipitation

Parmi les nombreuses méthodes de chimie des matériaux telles que la décomposition des précurseurs, les microémulsions ou le procédé sol-gel, la co-précipitation se distingue par sa capacité à produire de grandes quantités de poudres aux tailles de grains nanométriques [5]. Considérée comme l'une des plus anciennes techniques de préparation chimique des oxydes, notamment des spinelles, elle consiste en la précipitation simultanée des précurseurs des sites A et B (acétates, chlorures, nitrates) dans l'eau. Sous un pH basique, ces espèces sont précipitées sous forme d'oxalates ou d'hydroxydes [6,7]. Après décantation, rinçage, filtration et lavage pour dés agglomérer les particules, le précipité amorphe est séché puis calciné afin d'obtenir la phase cristalline recherchée [8]. La maîtrise de cette méthode nécessite un contrôle rigoureux du pH, du temps d'agitation, de la température ambiante et de l'ordre

d'introduction des réactifs. Wackowski et ses collaborateurs ont proposé une variante utilisant du nitrate d'ammonium, avec une décomposition initiale à 300°C suivie d'une calcination à 500°C sous oxygène, permettant d'obtenir des pérovskites à haute surface spécifique (~30 m²/g). La co-précipitation s'articule généralement en deux grandes étapes : d'abord, la précipitation des cations métalliques par addition d'un agent basique (NaOH, KOH, NH₄OH), suivie d'un traitement thermique qui assure la décomposition des résidus de synthèse et la cristallisation de l'oxyde désiré. Le processus implique plusieurs étapes cinétiques : formation du précurseur, germination, croissance des germes, puis vieillissement des particules. Ces mécanismes sont influencés par des paramètres tels que la concentration, le pH et la température. La chaleur peut favoriser la co-précipitation, tandis que le pH joue un rôle déterminant dans la stœchiométrie et la nature du précipité. Toutefois, une difficulté majeure réside dans le maintien précis du rapport stœchiométrique entre les cations.

Lors du vieillissement du précipité, plusieurs phénomènes peuvent survenir : la croissance des particules par mûrissement d'Ostwald (dissolution des plus petites particules au profit des plus grosses), des modifications de morphologie en fonction des énergies de surface des différentes faces cristallines, ainsi que la cristallisation d'une phase amorphe ou la transition vers une nouvelle structure cristalline. Thermodynamiquement, le système tend vers un état stable minimisant l'énergie de surface, idéalement sous la forme d'une seule grande particule.

Ainsi, malgré quelques limitations liées au contrôle stœchiométrique, la co-précipitation demeure une méthode simple, efficace et largement utilisée pour la synthèse de nanoparticules d'oxydes métalliques [9,14].

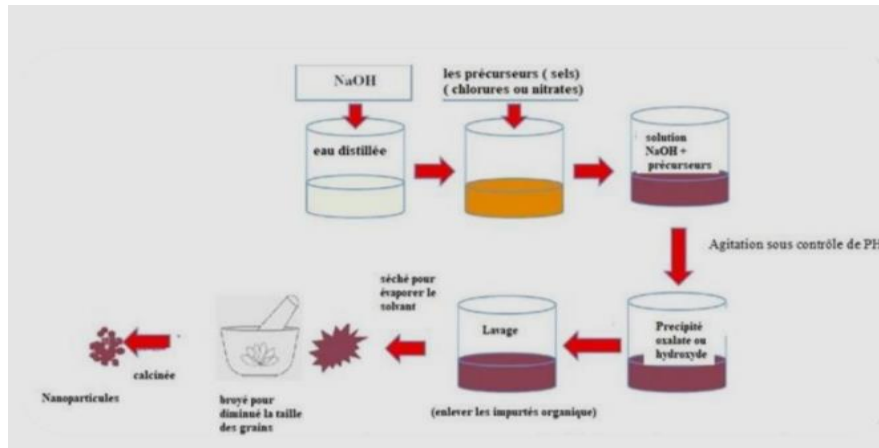


Figure II.1. : Les étapes de la méthode de co-précipitation

II.2.2. La méthode voie solide :

La synthèse des oxydes de type pérovskite par réaction à l'état solide constitue l'une des méthodes les plus couramment utilisées en chimie du solide. Cette technique repose sur une réaction thermique entre deux ou plusieurs substances solides préalablement mélangées. Les réactifs, généralement des oxydes et/ou des carbonates sous forme de poudres, sont pesés selon les proportions stœchiométriques, puis soigneusement mélangés par broyage à l'aide d'un mortier.

L'obtention d'un mélange homogène, composé de particules de petite taille, permet d'accélérer la cinétique de la réaction. La poudre obtenue est ensuite soumise à plusieurs traitements thermiques successifs, jusqu'à formation d'une phase unique. Ces traitements sont généralement effectués à des températures avoisinant les 1000°C. La taille des particules joue un rôle crucial dans la vitesse de la réaction ainsi que dans l'homogénéité du produit final, car la diffusion en phase solide est relativement lente. Pour améliorer cette diffusion, des étapes de broyage intermédiaires peuvent être réalisées [15,16].

II.2.3. La méthode Sol-gel

II.2.3.1. Historique

Sols et gels représentent deux états de la matière répandus dans la nature et connus depuis fort longtemps. C'est le cas par exemple des argiles, des encres, de la vitrée de l'œil ou encore du lait. Néanmoins, le monde scientifique n'a commencé à s'intéresser à ces deux formes de la matière que depuis un peu plus d'un siècle. On considère en effet que Graham (1861) est le fondateur de la science des colloïdes. Les sols les plus anciens sont les sols de particules d'or préparés par Faraday en 1853. Si la préparation de ces sols est connue depuis longtemps, il a fallu attendre la théorie DLVO ou théorie électrostatique pour comprendre de façon satisfaisante leur nature et leurs propriétés. En ce qui concerne les gels, les premiers travaux portant sur les gels de silice sont rapportés par Dislich et datent de 1846. A partir de ce moment, des travaux de plus en plus nombreux ont été consacrés à la préparation et l'étude des propriétés d'un très grand nombre de gels.

Une percée très importante du point de vue théorique fut réalisée par Flory (1941) lorsque celui-ci jeta les bases de la compréhension de la structure du réseau d'un gel et de la cinétique de sa formation. Bien qu'appliquée initialement aux gels de polymères, cette théorie fut bien vite étendue aux gels inorganiques grâce à Hammersley (1957) et sa théorie de la percolation. Plus récemment l'introduction de la géométrie fractale par Mandelbrot (1977) a permis de comprendre la structure de ces matériaux. Si l'intérêt pour les sols et les gels est resté longtemps confiné au niveau académique, un premier domaine d'application est apparu en catalyse grâce aux surfaces spécifiques très élevées de ces matériaux. Puis dans les années 1960, suite aux travaux sur les argiles, les silicates et les oxydes nucléaires, leur utilisation s'est tournée vers des applications de plus en plus techniques. Depuis 1970 le nombre de travaux consacrés aux procédés sols-gels et l'intérêt des industries céramiques n'ont cessés de croître. La véritable explosion eut lieu lorsque Yoldas et Yarnane et al. démontrèrent la possibilité de produire des monolithes de taille appréciable. Dès lors les procédés sol-gel n'ont cessé d'attirer l'attention de la communauté scientifique dans des domaines très variés. La Figure 1-2, montre une augmentation importante et continue du nombre de publications relatives au sol-gel de 1991 à 1997. Ces données ont été obtenues en utilisant la base de données de l'INIST et utilisant comme mot clé sol-gel~ ainsi le nombre de publications donné ne correspond qu'à un minimum, par contre l'évolution est représentative.

Ces résultats montrent l'engouement considérable pour le sol-gel~ que ce soit d'un point de vue académique mais aussi industriel Le sol-gel constitue maintenant un domaine à part entière de la science des matériaux, avec des revues et des congrès qui lui sont consacrés [17].

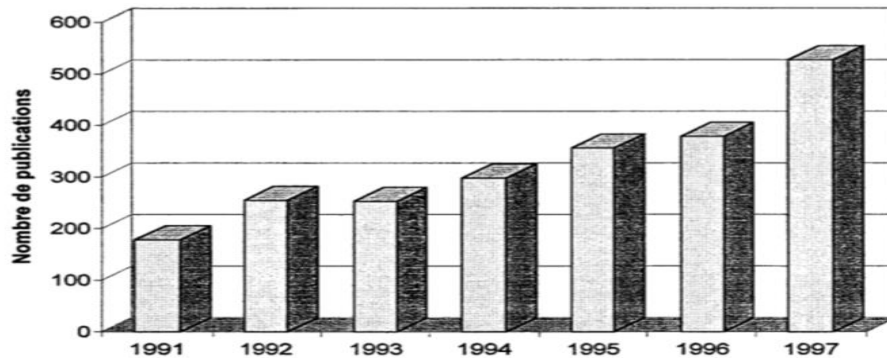


Figure II.2 : Evolution du nombre de publications à relatives à l'utilisation de la méthode sol-gel fonction de l'année de publication [17].

II.2.3.2. Le principe de la méthode sol gel

Principe du procédé Sol-gel Le principe est basé sur l'ajoute et l'élimination de l'eau (hydrolyse et condensation) à température a proche de l'ambiante, pour former des réseaux d'oxydes, qui peuvent être à leur tour traités thermiquement [18].

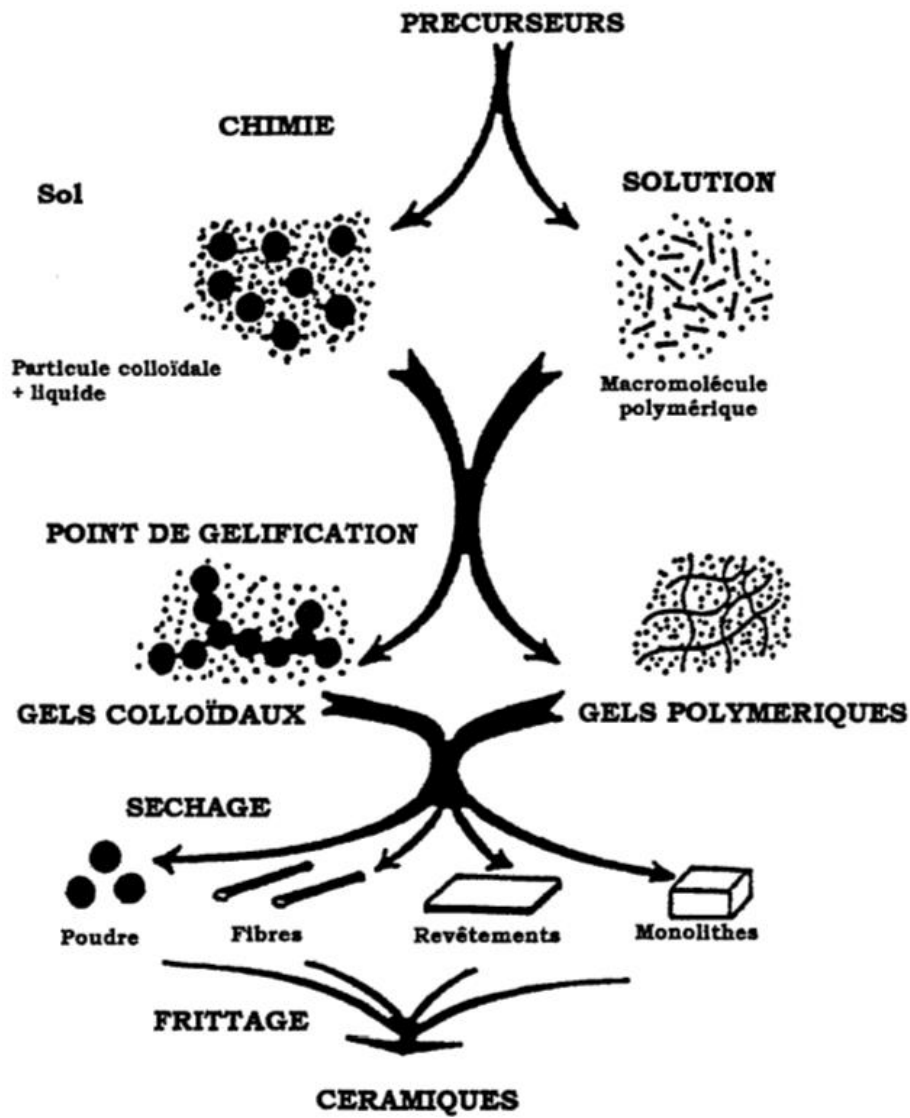


Figure II.3 : Différentes mises en forme des matériaux de la méthode sol gel [17].

II.2.3.3. Mécanisme réactionnels sol-gel :

La méthode sol-gel permet de synthétiser des réseaux d'oxydes à partir de réactions de polymérisation inorganiques en solution, en utilisant des précurseurs moléculaires, généralement des alcoxydes métalliques de type $M(OR)_n$, où M est un métal et OR un groupe alcoxy dérivé d'un alcool. Ces alcoxydes doivent être de haute pureté et hautement solubles, notamment dans les solvants organiques.

Le procédé se déroule en deux étapes principales [19]:

II.2.3.3.1. Réaction d'hydrolyse (La synthèse de sol) :

L'hydrolyse d'une substance est sa décomposition par l'eau grâce aux ions H^+ et OH^- provenant de la dissolution de l'eau. Donc, c'est la substitution nucléophile d'un ligand $-OH$ par un ligand $-OR$. Cette réaction s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération d'alcool, c'est les groupements hydroxyles ($R-OH$) comme le montre la réaction chimique suivante :

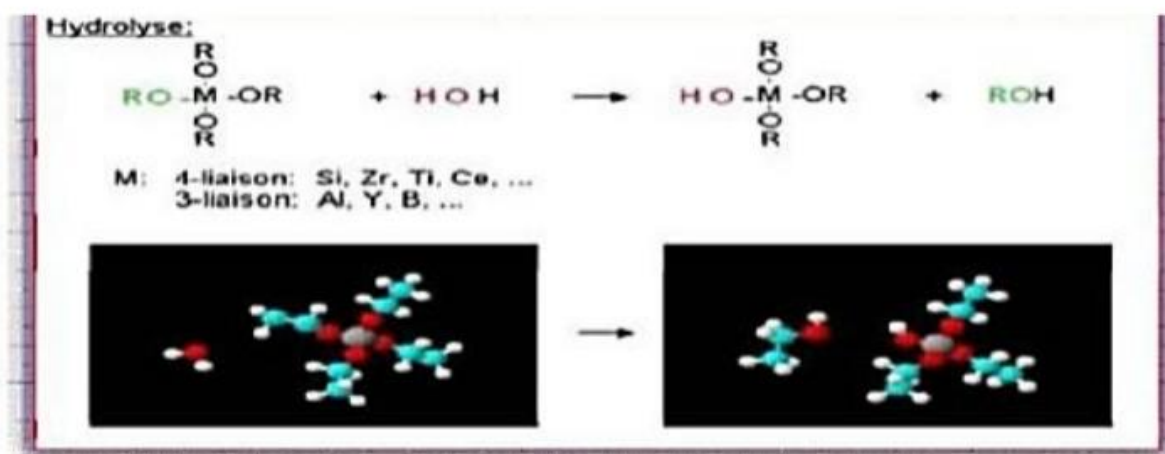


Figure II.4 : Méthode d'Hydrolyse

II.2.3.3.2. Condensation des précurseurs hydroxylés :

Réaction de condensation –polymérisation (La formation de gel) Les groupements ($HO-M(OR)_{n-1}$) générés au cours de l'hydrolyse réagissent soit entre eux en donnant une molécule d'eau (réaction 02), soit avec une molécule de l'alcoxyde $M(-OR)$ en donnant une molécule d'alcool (réaction 03) entraînant ainsi la création des ponts $M-O-M$ ou chaque atome d'oxygène devient un pont reliant deux atomes du métal M . Ceci conduit à la formation d'un gel dont la viscosité augmente au cours du temps, ce gel contient des solvants et des précurseurs qui n'ont pas encore réagit. Ce processus est régi par les réactions suivantes à température ambiante [3, 20,21].

:

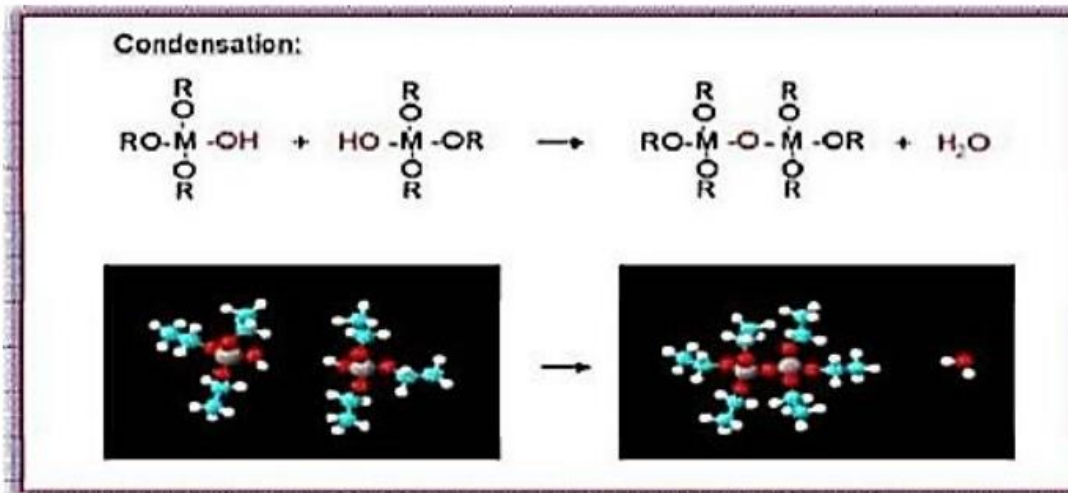
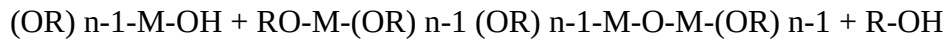
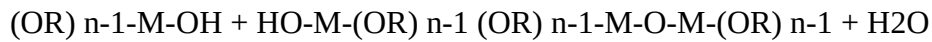


Figure II.5 : Méthode de condensation

II.2.3.4. Les avantages et les inconvénients de la méthode sol-gel.

II.2.3.4.1. Les avantages :

1. Faible coût énergétique : les gels peuvent être vitrifiés ou frittés à basse température.
2. Procédé simple à mettre en œuvre grâce à la viscosité des sols et gels.
3. Obtention de matériaux sous diverses formes : couches minces, fibres, poudres fines, matériaux massifs.
4. Contrôle précis de la composition et de la stœchiométrie.
5. Excellente pureté et homogénéité des matériaux.
6. Possibilité de former des matériaux sur mesure en contrôlant la polymérisation.
7. Dépôt de couches minces sur les deux faces d'un support en une seule opération.
8. Réalisation de dépôts multi-composants en une seule étape.
9. Conditions de dépôt douces (température et pression ambiantes).
10. Compatible avec des substrats sensibles à la chaleur.
11. Possibilité de produire des matériaux hybrides organo-minéraux (nanocomposites).

12. Réduction des pertes par évaporation et pollution de l'air.
13. Contrôle facile de l'épaisseur et possibilité de revêtements sur des surfaces complexes.
14. Utilisation possible en microélectronique.
15. Procédé rapide avec des équipements accessibles [22,23].

II.2.3.4.2. Inconvénients

1. Coût élevé des précurseurs (notamment les alcoxydes).
2. Maîtrise délicate du procédé, surtout pour les composés complexes (ternaires).
3. Temps de synthèse long (formation des gels pouvant prendre des heures à plusieurs jours).
4. Retrait important du gel pendant le traitement thermique.
5. Risque de fissuration lors du séchage, surtout pour les couches minces.
6. Besoin de plusieurs dépôts et séchages pour atteindre une certaine épaisseur, augmentant les risques de défauts (craquelures, courts-circuits).
7. Manipulation de grandes quantités de solvants, posant des problèmes de sécurité et d'environnement.
8. Contrôle chimique complexe des proportions entre précurseurs, eau et solvant [24,26].

II.3. Technique de caractérisation des oxydes spinelle

Les techniques de caractérisation jouent un rôle fondamental en recherche scientifique. Elles permettent d'analyser en profondeur les propriétés physiques, chimiques et structurales des matériaux, y compris à l'échelle nanométrique. Ce chapitre présente les différentes techniques couramment utilisées pour la caractérisation des échantillons sous forme de poudres.

II.3.1 Diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique utilisée pour analyser la cristallinité d'un matériau, ainsi que sa structure et sa composition cristallographiques. Elle permet également d'estimer la taille moyenne des cristallites ou des domaines de diffraction cohérents [27]. Lorsqu'un matériau solide est exposé à des rayons X, ceux-ci interagissent avec le nuage électronique entourant les noyaux atomiques, provoquant ainsi un déplacement de ce nuage. Cette interaction engendre une émission de rayonnement ayant la même longueur d'onde que celle du rayon incident [28].

II.3.1.1 Principe de la diffraction des rayons X :

On peut définir les corps cristallins comme des ensembles de plans réticulaires ayant une densité variable. Plus d'atomes sont présents dans certains plans en fonction de la composition chimique du minéral. Des distances spécifiques (d) sont utilisées pour séparer ces plans réticulaires en fonction de la nature du cristal ou du minéral en question. Une sélection judicieuse de trois ou quatre distances réticulaires permet de reconstruire le réseau cristallin du minéral.

Si la longueur d'onde du rayonnement est suffisamment faible, il est possible d'obtenir des diffractions par les plans réticulaires (de la même manière que les rayons lumineux sont diffractés par les petites fentes d'un réseau optique). La réfraction devient d'autant plus intense lorsque le plan est « dense », c'est-à-dire rempli d'atomes [29,30].

Loi de Bragg :

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

Le nombre n est un nombre entier qui correspond à l'ordre de réflexion.

λ : est la longueur d'onde du rayonnement utilisé.

d : est la distance entre les plans réticulaires en Angström.

θ : représente l'angle d'impact du rayon.

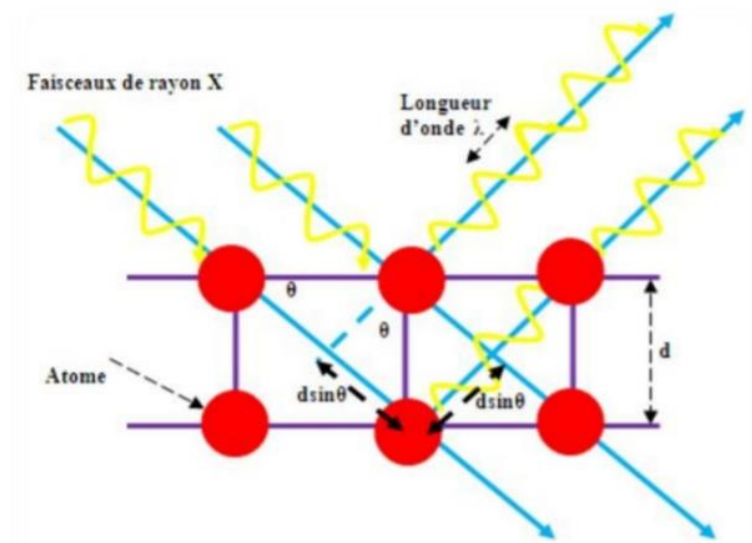


Figure II.6 : Schéma de principe de la diffraction de rayon X par réseau cristallin

II.3.1.2 Appareil utilisé

L'appareil utilisé est un diffractomètre en poudre (D8 Advance Bruker) au sein du laboratoire des rayons X de l'université de Biskra (Figure II.5). En utilisant le rayonnement $K\alpha$ d'une anticathode en cuivre dont la longueur d'onde est égale à $1.54056\text{\AA}$ et il fonctionne sous une tension de 40 KV et un courant de 40 mA. Les profils des raies seront mesurés à l'aide d'un système automatique de comptage point par point avec un pas de 0.02° pendant un temps de comptage de 2 secondes sur un domaine angulaire compris entre 10° - 90° .



Figure II.7 : Diffractomètre automatique à poudre de type RIGAKU ,Mini Flex600

II.3.1.3 Analyse par diffraction des rayons X sur poudre

L'analyse par diffraction des rayons X sur poudre constitue une méthode essentielle pour l'identification des phases présentes dans un matériau cristallin. Cette identification s'effectue par comparaison des pics de diffraction observés avec ceux des bases de données de référence telles que les fichiers ASTM ou le fichier standard JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards), ainsi qu'avec les données issues de la littérature scientifique. La comparaison se concentre en priorité sur les pics présentant les intensités les plus élevées, car ils sont les plus caractéristiques de la phase étudiée.

Une analyse soignée du diffractogramme permet d'extraire plusieurs informations clés sur le matériau :

- ✓ La position des raies permet l'identification de la phase cristalline et le calcul des paramètres de maille.

- ✓ La forme des raies donne des indications sur la taille des domaines cohérents de diffraction ainsi que sur le taux de défauts cristallins.
- ✓ L'intensité relative des raies fournit des renseignements sur la position des atomes dans la maille cristalline.
- ✓ L'indexation du diagramme consiste à attribuer chaque raie de diffraction aux plans cristallographiques correspondants, aboutissant à une liste de pics avec leurs positions et intensités respectives.

Pour obtenir des résultats fiables, il est essentiel de disposer d'un échantillon de qualité : quantité suffisante, cristallites fins et homogènes, surface bien plane (pour éviter les effets d'orientation préférentielle) et utilisation d'un diffractomètre bien calibré, de préférence en géométrie Bragg-Brentano avec un porte-échantillon profond pour limiter l'absorption [31,34].

II.3.1.4 Détermination de la taille moyenne des cristallites

II.3.1.4.1. Méthode de Scherrer

La méthode de Scherrer est la plus simple à utiliser et donne un ordre de grandeur, sous-estimé de la taille des cristallites car les contraintes sont négligées. Dans cette méthode, la taille des cristallites est déterminée en mesurant la largeur à mi-hauteur du pic le plus intense. Le diamètre moyen, D , des cristallites diffractant est donné par la formule suivante :

$$D = K \cdot \lambda / \beta \cdot \cos(\theta)$$

Où :

K : Facteur de forme ($k \cong 0.9$)

D : Taille moyenne des cristallites en (Å),

λ : Longueur d'onde du rayonnement incident en (Å),

θ : est l'angle d'incidence en degrés

β : Largeur à mi – hauteur corrigée du facteur de contribution de l'appareillage à l'élargissement des raies de diffraction en (rad) [35].

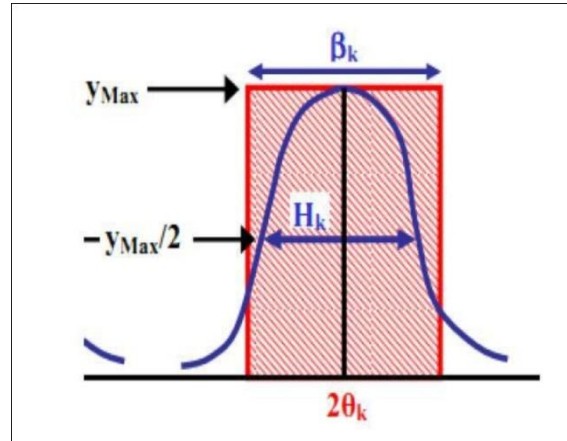


Figure II.8 : Représentation schématique d'une raie de diffraction [2].

II.3.4.2. Méthode Williamson-Hall

La représentation de Williamson-Hall permet de séparer les effets liés à la taille des cristallites et aux micro-contraintes. Ceci est exprimé par la relation suivante :

$$\beta \cos \theta = k\lambda/DSC + 4\varepsilon \sin \theta$$

B : est la pleine largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics DRX.

Θ : est l'angle de diffraction.

K : est la constante de Debye Scherrer.

λ : est la longueur d'onde des rayons X incidents.

Le diagramme de Williamson-Hall consiste à représenter $\beta \cos \theta$ en fonction de $4 \sin \theta$. Ce Diagramme permet de déterminer [36, 37] :

- ✓ le taille apparente des cristallites D à partir de la valeur de l'ordonnée à l'origine.
- ✓ la déformation du réseau cristallin à partir de la pente de cette droite.

II.3.2 Spectroscopie UV-visible

II.3.2.1 Description

La spectroscopie UV-Visible est une méthode analytique permettant d'étudier l'absorption de la lumière par les substances dans la gamme de 200 à 800 nm. Elle fournit des informations sur les structures électroniques, les groupes fonctionnels et la conjugaison des liaisons. Grâce à la loi de Beer-Lambert, elle permet aussi de déterminer la concentration des échantillons. Cette technique est utilisée pour caractériser les propriétés optiques telles que l'absorption, la transmission, le gap optique, la taille des cristallites, et parfois l'épaisseur ou les constantes optiques de l'échantillon [38,40].

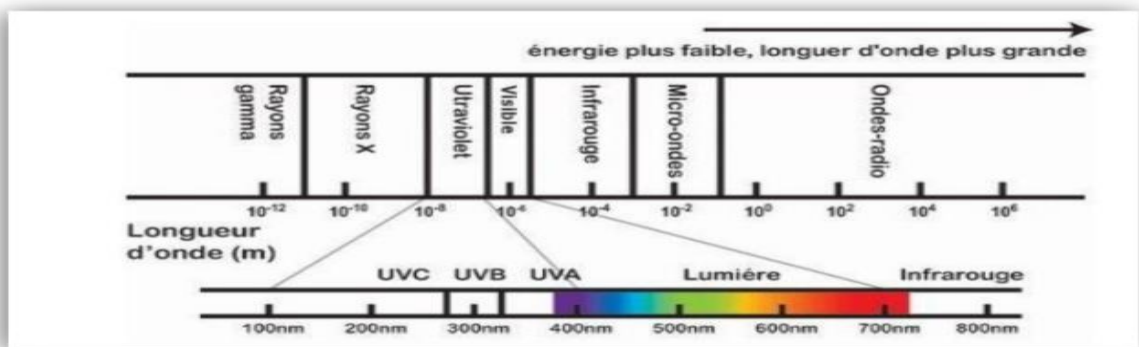


Figure II.9 : Spectre électromagnétique de la lumière et domaine UV-visible.

II.3.2.2 Principe

Le spectrophotomètre UV-Visible fonctionne selon le principe de la mesure de l'absorption de la lumière par une substance sur une gamme spécifique de longueurs d'onde, y compris l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon analysé. Lorsqu'un matériau absorbe de la lumière dans cette gamme, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, des ions ou des molécules, car les électrons passent de niveaux d'énergie inférieurs à des niveaux supérieurs. Ces transitions électroniques se produisent dans la gamme visible (350–800 nm) et ultraviolette (200–350 nm).

Le spectromètre est constitué d'une source lumineuse comprenant deux lampes couvrant l'intégralité du spectre UV et visible : une lampe au deutérium émettant de la lumière dans la

gamme de 180 à 400 nanomètres, et une lampe au tungstène couvrant de 400 à 800 nanomètres. La lumière résultante est dirigée vers un monochromateur qui décompose la lumière en ses différentes longueurs d'onde, permettant de sélectionner une longueur d'onde spécifique pour l'analyse. Ensuite, une lumière à longueur d'onde unique traverse l'échantillon placé dans une cellule transparente généralement en quartz. L'échantillon peut être une solution ou une suspension de concentrations variables.

Après avoir traversé l'échantillon, le faisceau est dirigé vers un détecteur sensible qui convertit l'énergie lumineuse en un signal électrique proportionnel à l'intensité de la lumière transmise. L'appareil compare l'intensité de la lumière incidente (I_0) avec l'intensité de la lumière transmise (I) après avoir traversé l'échantillon, pour calculer l'absorbance (A) en utilisant la loi de Beer-Lambert :

$$A = -\log(I/I_0) = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

où ε est le coefficient d'absorption molaire, c est la concentration de l'échantillon et l est la longueur du trajet optique.

Cette analyse permet d'extraire des informations précises sur les propriétés optiques du matériau, comme la largeur de la bande interdite et les indices optiques. Les courbes d'absorption et de transmission sont enregistrées expérimentalement à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau dans la plage de 200 à 800 nm, et l'appareil est exploité par un ordinateur équipé d'un logiciel de contrôle et de traitement spécial [41,47] .

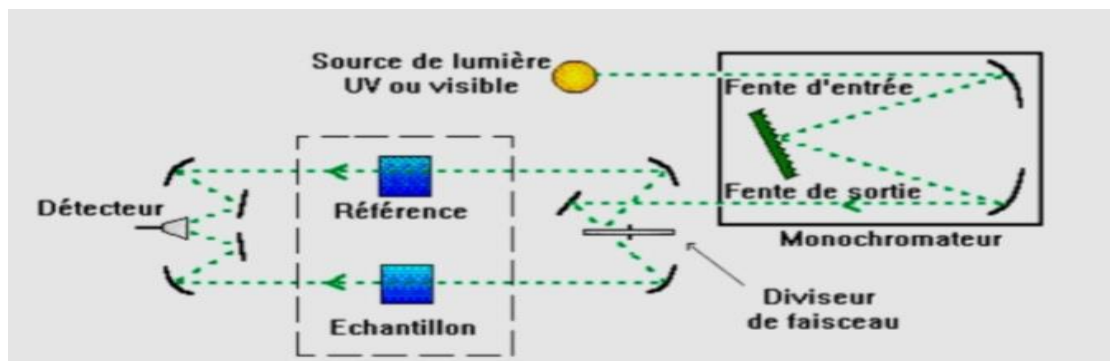


Figure II.10 : Schéma du principe de la spectroscopie UV-Vis

II.3.2.3. Mesure des paramètres optique

II.3.2.3.1. Coefficient d'absorption

Les spectres obtenus donnent la variation de la transmittance en pourcentage (%) en fonction de la longueur d'onde (nm). Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, et en connaissant l'épaisseur de l'échantillon (d), on peut déterminer le coefficient d'absorption (α) en fonction de la longueur d'onde par la loi de Beer-Lambert.

$$T = I/I_0 = e^{-\alpha d}$$

Si on exprime la transmittance T en (%), le coefficient d'absorption est donné par :

$$\alpha = 1/d \cdot \ln 100/T\%$$

d : épaisseur de l'échantillon.

T : transmission mesurée.

Et si l'on exprime I_0 est l'intensité de la lumière incidente, I est l'intensité lumineuse transmise ; cette relation peut s'écrire [48] :

$$\alpha = 1/d \cdot \ln(I/I_0)$$

II.3.2.3.1. Gap optique

Pour déterminer les valeurs du gap d'un matériau, plusieurs approches sont possibles selon qu'il se présente sous forme d'une couche mince. Souvent, le spectre d'absorption de l'échantillon est enregistré en mode transmission. Le gap optique est déterminé en appliquant le modèle de Tauc dans la région de la haute absorption :

$$\alpha_{hc} = A (h\nu - E_g)^n$$

A : constante

E_g [eV] : gap optique

$h\nu$: l'énergie d'un photon Pour un matériau à gap direct $n=1/2$ et pour un semi-conducteur à gap indirect $n=2$ Ainsi, si l'on trace $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon E sachant que

$$E = h\nu \text{ (eV)} = hc/\lambda = 1240/\lambda \text{ (nm)}$$

Et que l'on prolonge la partie linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $(\alpha h\nu)^2=0$), on obtient la valeur de E_g [49,50].

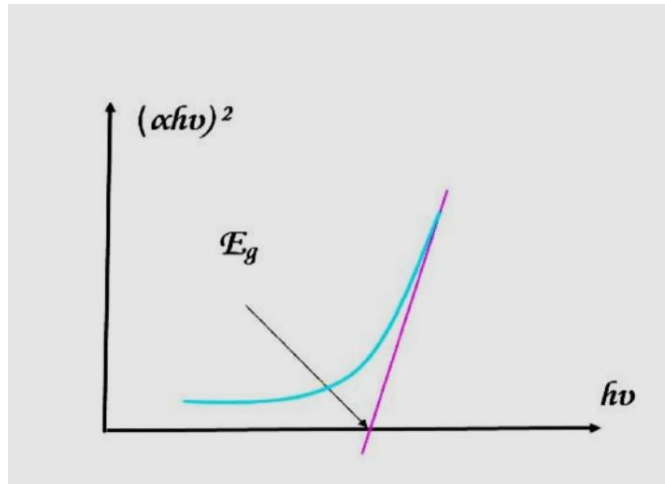


Figure II.11 : Détermination du gap d'énergie

II.3.3. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique d'analyse structurale largement utilisée pour identifier les groupements fonctionnels présents dans un matériau, en se basant sur l'absorption ou la réflexion du rayonnement infrarouge par les liaisons chimiques de la molécule. Cette méthode repose sur l'interaction entre un rayonnement électromagnétique et un échantillon, mesurant la quantité de lumière absorbée en fonction du nombre d'onde. Le rayonnement infrarouge provoque des vibrations spécifiques (élongation ou déformation) des liaisons chimiques, dont la fréquence dépend notamment de la masse des atomes impliqués, de leur électronégativité, de la géométrie et de la symétrie de la molécule. Le spectre IR obtenu, représentant l'absorbance ou la transmittance en fonction du nombre d'onde, fournit deux types d'informations : qualitatives (nature des liaisons ou groupes chimiques présents) et quantitatives (concentration des groupes responsables de l'absorption). L'analyse est réalisée généralement dans la région comprise entre 4000 et 400 cm^{-1} , qui correspond au domaine de vibration des molécules. Pour

les échantillons solides, une préparation sous forme de pastilles est couramment utilisée, en mélangeant environ 1 % de l'échantillon à du KBr pur, puis en comprimant ce mélange sous haute pression afin d'obtenir une pastille translucide. Les mesures sont effectuées à l'aide de spectromètres FTIR comme ceux de marques Shimadzu ou PerkinElmer, disponibles dans différents laboratoires universitaires. Cette technique permet ainsi d'obtenir des informations précieuses sur la structure chimique et la composition des matériaux, notamment les oxydes métalliques, à partir de l'analyse de leurs propriétés vibrationnelles [51,58].

II.3.3.1. Appareillage

Le dispositif expérimental utilisé dans ce travail est un spectromètre à transformée de fourrier (FTIR) de marque Shimadzu FTIR-8400S (Figure II.5) La méthode utilisée pour la préparation de poudre est celle des pastilles [59].

Les pastilles des poudres à analyser sont formées de 1% en masse du produit préalablement broyé et dispersé dans du KBr. Les pastilles ont été compactées sous une pression de 10 Tonnes par cm^2 (10kbars) pendant 15 minutes de façon à obtenir des pastilles translucides de 13 mm de diamètre. L'étalonnage de l'appareil est réalisé à l'aide d'une pastille de KBr pur, bien séchée auparavant dans une étuve, car il est hygroscopique. L'attribution des bandes aux différents modes de vibration se fait par comparaison avec celles citées dans la littérature [60].



Figure II.12 : Spectromètre Infrarouge à transformée de fourrier FTIR-Shimadzu 8400S

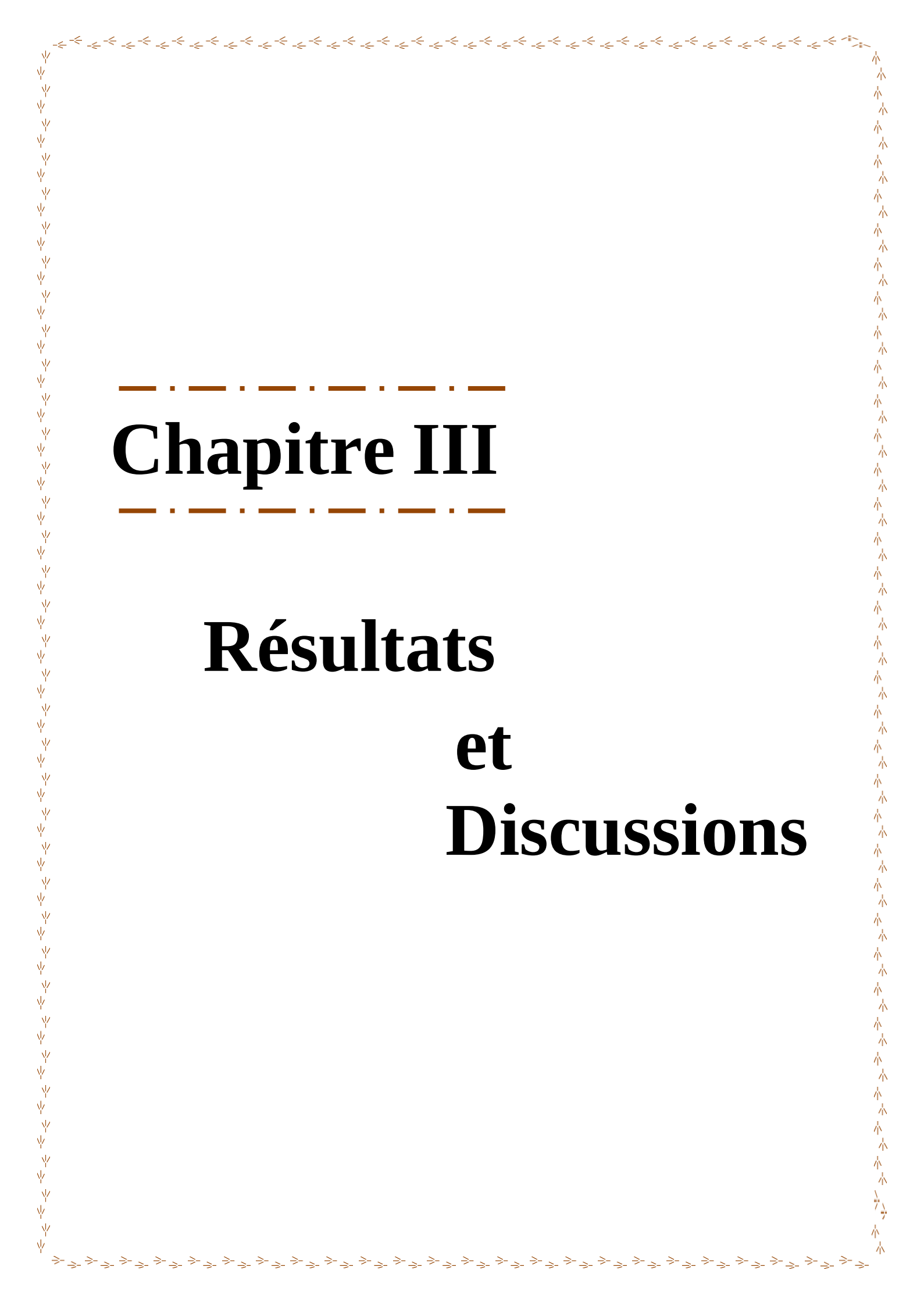
Références Bibliographique

- [1]. HAMDOUN Mohammed et HAMRI Abdeldjalil, « Synthèse, Caractérisation et Propriétés Photocatalytiques d'un Oxyde Mixte de Pérovskite », Mémoire de Master, Université Abou-Bekr Belkaid – Tlemcen (2019).
- [2]. Warda Tibermacine, Etude structurale et propriétés des oxydes de structure spinelle $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ Thèse Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra (2019).
- [3]. Zegadi Akram Elaboration de spinelle MgAl_2O_4 à partir de nanopoudres synthétisées Thèse Doctorat, (2019).
- [4]. Fouzi Bouanaka Spectroscopie d'émission optique (SEO) par analyseur optique multicanaux d'un plasma basse pression Diplôme de Magister (2008).
- [5]. M. Muhammed, Y.Zhang, S.Andersson, Applied Catalysis B: Environmental, Vol 6, 325-337, (1999).
- [6]. B. V. Tilak, R.S.Y.Srinivasan, « Comprehensive treatise of Electrochemistry », Ed Plenum press New York, (1982).
- [7]. Hal R.E.G., Eijkel J.C.T. and Bergvel P., Adv. Colloid Interface Sci.69, 31-62 (1996)
- [8]. WENSHENG LÜ, « Synthesis of nanosized BaSnO_3 powders », Thèse de Doctorat, Université de Saarlandes, Saarbrücken (2002).
- [9]. OUZAOUIT Khalid, « bi-fonctionnels pour applications catalytiques et piézoélectriques, à base d'oxydes de cérium, de lanthane et de langasite », Thèse de Doctorat, Université du Sud Toulon Var (2007).
- [10]. D S. Bae, K S. Han & S H. Choi, «Preparation and thermal stability of doped TiO_2 composite membranes by the sol–gel process », Solid State Ionics, 109 (3-4), 239-245 (1998).
- [11]. P. K. Gallagher, D. W. Johnson, E. M. Vogel, G. K. Wertheim et F. J. Schnetter ; J. Catal., 21, 277 (1977).
- [12]. M. Halouane, Production du gaz de synthèse via le reformage sec du méthane en présence de catalyseurs supportés d'[UMM.TO](http://www.umm.to). Mémoire de Magister Université de Tizi-Ouzou (2011).
- [13]. II. C. Claverie, Matériaux pour les batteries Li-AIR: nouvelles approches vers des nano hétérostructures spinelles/graphène pour électrode à air Thèse de Doctorat ,Chimie-Physique Université Pierre et Marie Curie-Paris VI. France, (2017).
- [14]. 1 Moog, Sur des oxydes de cérium contenant du fer nanostructurés de morphologies contrôlées Thèse de Doctorat physico-chimie de la matière condensée Université Boudenas 1, Frumoc, (2009).

- [15]. PERCA Cristian, « Structure cristalline et magnétique de pérovskites $\text{RBaMn}_2\text{O}_6-x$ (où $x = 0$ et $0,5$) », thèse doctorat, Université Paris XI (2005).
- [16]. Ciprian bodgan JURCA, Synthèse et caractérisation de pérovskites double magnéto-résistives dérivées de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, thèse doctorat, Université Paris XI (2004).
- [17]. Jean-Marie Nedelec , Elaboration par voie sol-gel et caractérisation de gels de silice dopes par guides d'ondes plans aluminosilicates photosensibles , Thèses de doctorat, L'université des sciences et technologie de Lille (1998).
- [18]. Khaled Zhour Mémoire de fin d'étude « Elaboration et Caractérisation des nanopoudres de ZnO par Voie Chimique Sol-gel », (2014).
- [19]. S. Chelouche. « Propriétés des fenêtres optiques $\text{ZnO} : \text{Al}$ pour cellules Solaires en couches minces à base de CIGS, Mémoire de Magister », Université de Sétif (2012).
- [20]. Thomas Martinez doctorat de l'université de toulouse. Titre: Revêtements photocatalytique pour matériaux de construction : formulation, évaluation de l'efficacité et écotoxicité, (2012).
- [21]. B.D. Yao, Y.F. Chan, N. Wang, Appl. Phys. Lett. 757–759,81 (2002).
- [22] : H. Dislich, «Sol-gel - science, processes and products», Journal of Non-Crystalline Solids. 115-121. 80 (1986)
- [23]. A. K. Zak, W. H. A. Majid, M. E. Abrishami, R. Yousefi, X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson-Hall and size-strain plot methods, Solid State Sci. 251-256, 13 (2011).
- [24]. J. D. Mackenzie. (Ultrastructure Processing of Ceramic Glasses and Composites),edited by L. L. HENCH and ULRICH (Wiley, New York, (1984)
- [25]. C. R. CHO, M. S. JANG, S. Y. JEONG, Y. B. KIM. Cryst. Res. Technol. 1085-1092. 28 (1993).
- [26]. F. SOARES-CARVALHO, Thèse de doctorat, université de Limoges, n°.23, (1996).
- [27]. H.W. Dudley, F. Lon, Spectroscopic Methods in Organic chemistry, Mc Graw-HillBook Company, London, (1980).
- [28]. M. Hesse, H. Meir, B. Zeeh, Méthodes Spectroscopiques pour la chimie organique, Masson, Paris, (1997).
- [29]. Z. ZHOU, Y. ZHANG, Z. WANG, W. WEI, W. TANG, J. SHI AND R. XIONG APPLIED SURFACE SCIENCE, 6972-6975. 254 (2008)

- [30]. F. Sheimann, An introduction to spectroscopic methods for the identification of organic compounds, Pergamon Press, (1998).
- [31]. OUANIS Abdelali, « Elaboration et caractérisation d'une électrode bi fonctionnelle À base d'une pérovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ », Mémoire de Master, Université d'El Oued (2015).
- [32]. R.Deihez, S.Noal, B.Peplinski, E.Tolle, J.Verollet, standardization of X-ray powder diffraction methods, Master.Scie.Form.Vol 443-444. P31-34 (2004).
- [33]. R.Ouahes, Eléments de radiocristallographie (1984).
- [34]. Première école Marocaine de cristallographie EMC1, cours et travaux pratique , Université Cadi Ayyad, Marrakech. ,29 janvier-1Février(2002) .
- [35]. BOUKERIKHA Allaoua, « Elaboration par voie sol-gel et caractérisation des matériaux inorganiques de type grenats $(\text{Y}, \text{Lu})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ activés aux ions cérium », Thèse de Doctorat, Université Mohammed Seddik Ben Yahia (2014).
- [36]. S. Kumar, I. Coondoo, M. Vasundhara, et al. « Structural, magnetic, magnetocaloric and specific heat investigations on Mn doped PrCrO_3 orthochromites ». Journal of Physics: Condensed Matter 29 (19), 195802 (2017).
- [37]. R. Mguedla, A B J. Kharrat, M. Saadi, et al, « Structural, electrical, dielectric and optical properties of PrCrO_3 ortho-chromite », Journal of Alloys and Compounds 812, 152130 (2020).
- [38]. K Ahmed, M Rabah, M Khaled, B Mohamed and M Mokhtar Optik 127 8253 (2016)
- [39]. R Monsef and M Ghiyasiyan-Arani Sonochem. 42 201 (2018)
- [40]. N Doufar, M Benamira, H Lahmar, M Trari and I Avramova J. Photochem. Photobiol. Chem. 386 112105 (2020).
- [41]. M Ashraf, S M J Akhtar and M Mehmood Phys. J. Appl. Phys.48 10501 (2009)
- [42]. R Kumar, M A Barakat, B A Al-Mur and F A Alseroury J. Clean. Prod. 246 119076 (2020).
- [43]. R C Gayathri, V Elakkiya and S Sumathi Inorg. Chem. Commun. 129 108634 (2021).
- [44]. T Gholami and M Salavati-Niasari J. Hydrog. Energy 41 9418 (2016).
- [45]. A Manikandan and M Durka J. Nanosci. Nanotechnol. 16 448 (2016)..
- [46]. L Messaadia, S Kiamouche, H Lahmar, R Masmoudi, H Boulahbel and M Trari J. Mol. Model. 29 38 (2023).

- [47]. KERMICHE Fouad, « Elaboration de couches minces ZnO par ablation laser et caractérisation physique », Thèse de Doctorat, Université Frères Mentouri Constantine (2015).
- [48]. Charles S.Williams and Orvillea. Becklund 'A short course for Engineers and Scientists', John Wiley et sons (1972).
- [49]. Taabouche Adel, «Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser», Mémoire de MAGISTER, Université Mentouri de Constantine (2010).
- [50]. J. Tauc, A. Menthe, J. Non-Cryst. Sol, 8-10. 569 (1972)
- [51]. M.J. Graves and SL. HENDRIX (W.P.) ORR (C), (1972).
- [52]. S. Makhloufi. Thèse de doctorat, université Mohamed Khider de Biskra, (2016).
- [53]. Yahiatene D. 2016. Mise au point et validation d'une méthode de dosage de la méthylprédnisolone par spectrophotométrie UV/Visible. universite de bouira.
- [54]. Mireles Nunez LK. 2019. Nano-Delivery System of Nitric Oxide. Polytechnique Montréal30.
- [55]. W. Brügel. An introduction to infrared spectroscopy, Methuen & Co. Ltd. (1962).
- [56] : R.T. Conley. Infrared spectroscopy. Alin and Bacon Inc. (1966).
- [57]. D. Skoog, Analisis Instrumental, Mc Graw Hill, México, (1989).
- [58]. P. Zeng et al. / Journal of Alloys and Compounds 455 465–470 (2008).
- [59]. Benaicha. A. Thèse Doctorat, Université Mohamed Khider de Biskra (2018).
- [60]. Ouanis Abdelali, Meraghni Messaoud. Elaboration et caractérisation d'une électrode bi fonctionnelle à base d'une pérovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$. Mémoire de Master Université d'El oued (2015).



Chapitre III

Résultats et Discussions

III.1. Introduction

Les oxydes de type spinelle représentent une classe importante de matériaux solide multifonctionnels, en raison de leur structure cristallographique stable et de leurs propriétés physiques intéressantes, notamment dans les domaines magnétique, électrique et optique [1]. Parmi ces composés, le CaFe_2O_4 attire une attention croissante en tant que matrice de base pour l'étude des effets de la substitution cationique sur les propriétés fonctionnelles. L'introduction partielle d'ions plomb (Pb^{2+}), de rayon ionique plus grand, à la place des ions calcium (Ca^{2+}) dans le réseau cristallin du CaFe_2O_4 permet la formation de nouveaux composés tels que $\text{Ca}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ et, susceptibles d'offrir des performances améliorées, notamment en termes de conductivité électrique, de microstructure et de comportement magnétique [2, 3].

La méthode de synthèse joue un rôle déterminant dans la qualité des matériaux obtenus. À cet effet, la méthode sol-gel a été choisie, car elle permet un contrôle précis de la stœchiométrie et de l'homogénéité chimique à l'échelle atomique, tout en favorisant l'obtention de poudres à haute surface spécifique et bien cristallisées à des températures modérées [4]. Cette technique repose sur l'hydrolyse et la condensation de précurseurs métalliques dans un milieu colloïdal, aboutissant à la formation d'un réseau d'oxydes après calcination [5].

Dans ce travail, nous avons préparé les composés CaFe_2O_4 , $\text{Ca}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ et par la méthode sol-gel, en étudiant l'impact de la substitution partielle de Ca^{2+} par Pb^{2+} sur les propriétés structurales, et optique de ces oxydes spinelles. Les matériaux obtenus ont été caractérisés par différentes techniques telles que la diffraction des rayons X (XRD) la spectroscopie infrarouge (FT-IR), la spectroscopie UV-visible.

Ce travail vise à établir des corrélations entre la structure cristalline, les conditions de préparation et les propriétés fonctionnelles, en vue d'optimiser les performances de ces matériaux pour des applications potentielles dans les domaines des capteurs, des militaire, des optoélectronique et des technologies d'énergie [6].

III.2. Protocole de synthèse

Pour préparation des oxydes mixte type spinelle CaFe_2O_4 , $\text{Ca}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ et on utilise la méthode de soi-gel.

Les réactif utilises dans la synthèse ainsi leurs pureté et producteurs sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Forme	couleur	Fournisseur
	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	331.20	Solide	blanc	BIOCHEM
	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	263.15	Solide	blanc	BIOCHEM
	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	404	Solide	rouge	BIOCHEM
	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	210.15	Solide	Blanc	VWR CHEMICALS

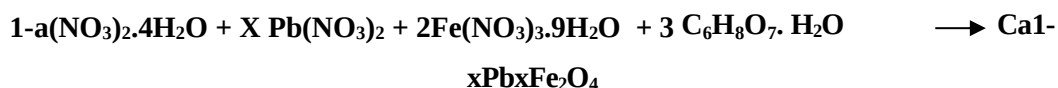
Tableau III.1 : Caractéristiques des produits de départs.

III.3.Synthèse de CaFe_2O_4 et Synthèse de $\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

Par la méthode sol gel

Pour la préparation des oxydes CaFe_2O_4 , $\text{Ca}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ et on a utilisé la méthode de sol-gel qui basée sur l'ajout de l'acide citrique comme agent de complexation, est très efficace pour la synthèse de nos échantillons, car possédant la propriété de chélater les métaux et former un complexe soluble et très stable. en respectant la condition $n_{\text{acide citrique}} = \sum n_{\text{Métaux}}$ [7]. Cette méthode a l'avantage de produire des poudres très fines de grande homogénéité.

Les proportions stœchiométriques de $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$ (BIOCHEM), et $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ (BIOCHEM), et $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ (BIOCHEM) et $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (VWR CHIMICALS) sont dissoutes dans l'eau comme solvant. La solution homogène obtenue est mise sous agitation thermique 80-90°C jusqu'à obtention, après 5 heures environ, d'un liquide visqueux (gel). Selon la réaction suivant :



$$(x = 0, x = 0.25).$$

Afin d'éliminer l'eau résiduelle, le gel est placé dans une étuve pendant 24 heures à une température de 100°C. Le précurseur obtenu est ensuite broyé, calciné sous air pendant 6 heures dans un four électrique à $T = 900^\circ$ avec une vitesse de chauffage de 3°C/min.

Les étapes de la synthèse de $\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ sont illustrées sur la **figure III.1** et la **figure III.2**.

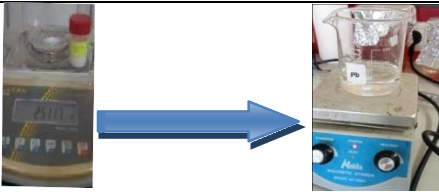
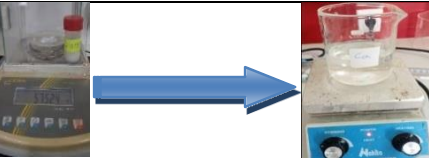
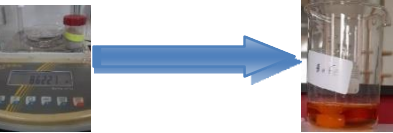
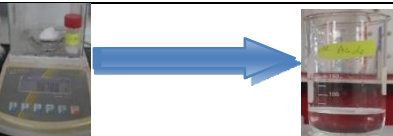
Réactifs	Préparation des précurseurs
Nitrates de plomb	 Dissolution dans l'eau
Nitrates de Calcium	 Dissolution dans l'eau
Nitrates de fer	 Dissolution dans l'eau
Acide citrique	 Dissolution dans l'eau

Figure III.1 : Les étapes de préparation des précurseurs.

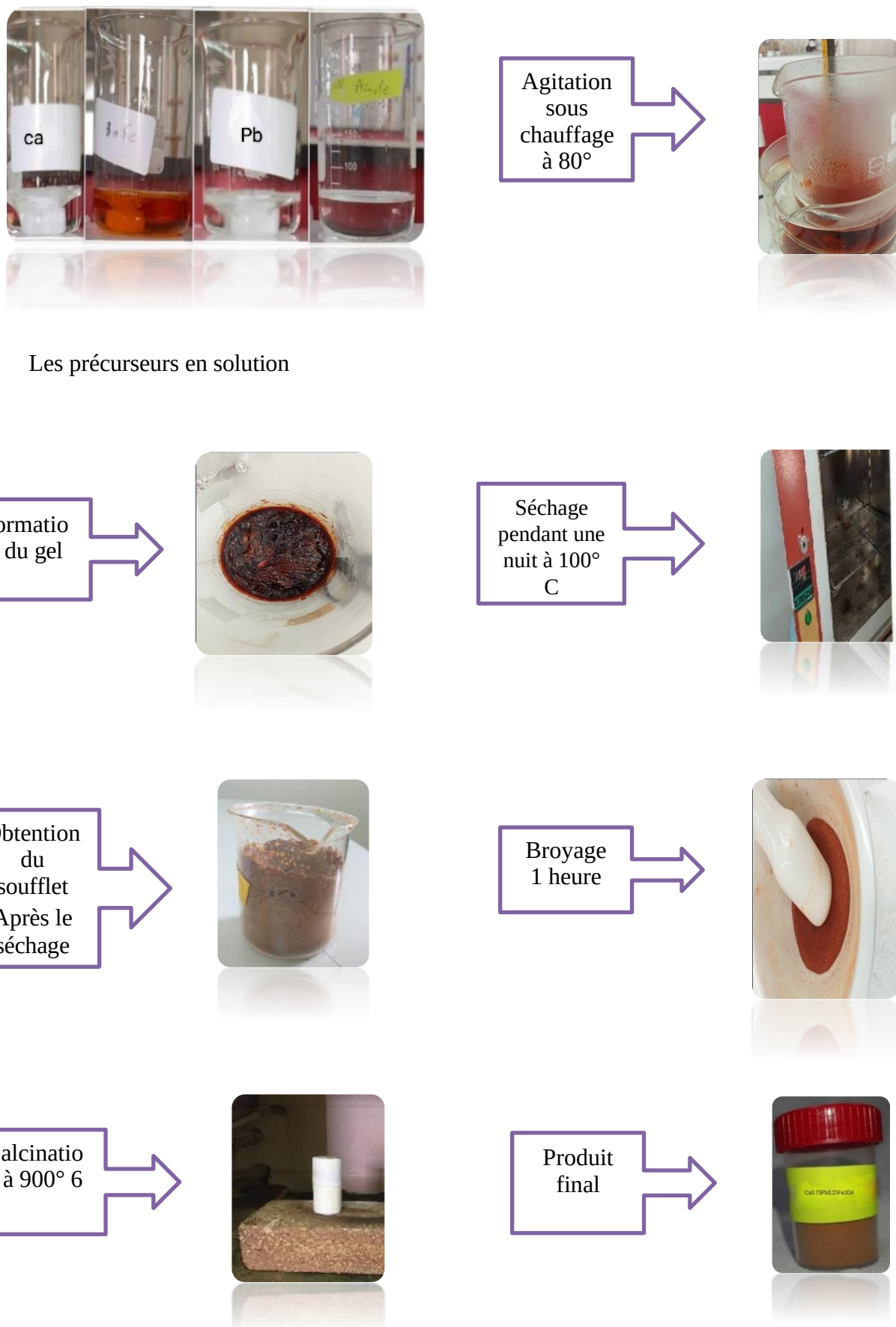


Figure III.2 : Les étapes de la synthèse de $\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ par la méthode de sol-gel.

L'ensemble du processus utilisé pour l'élaboration des poudres $\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ est représenté sur la **figure III.3**.

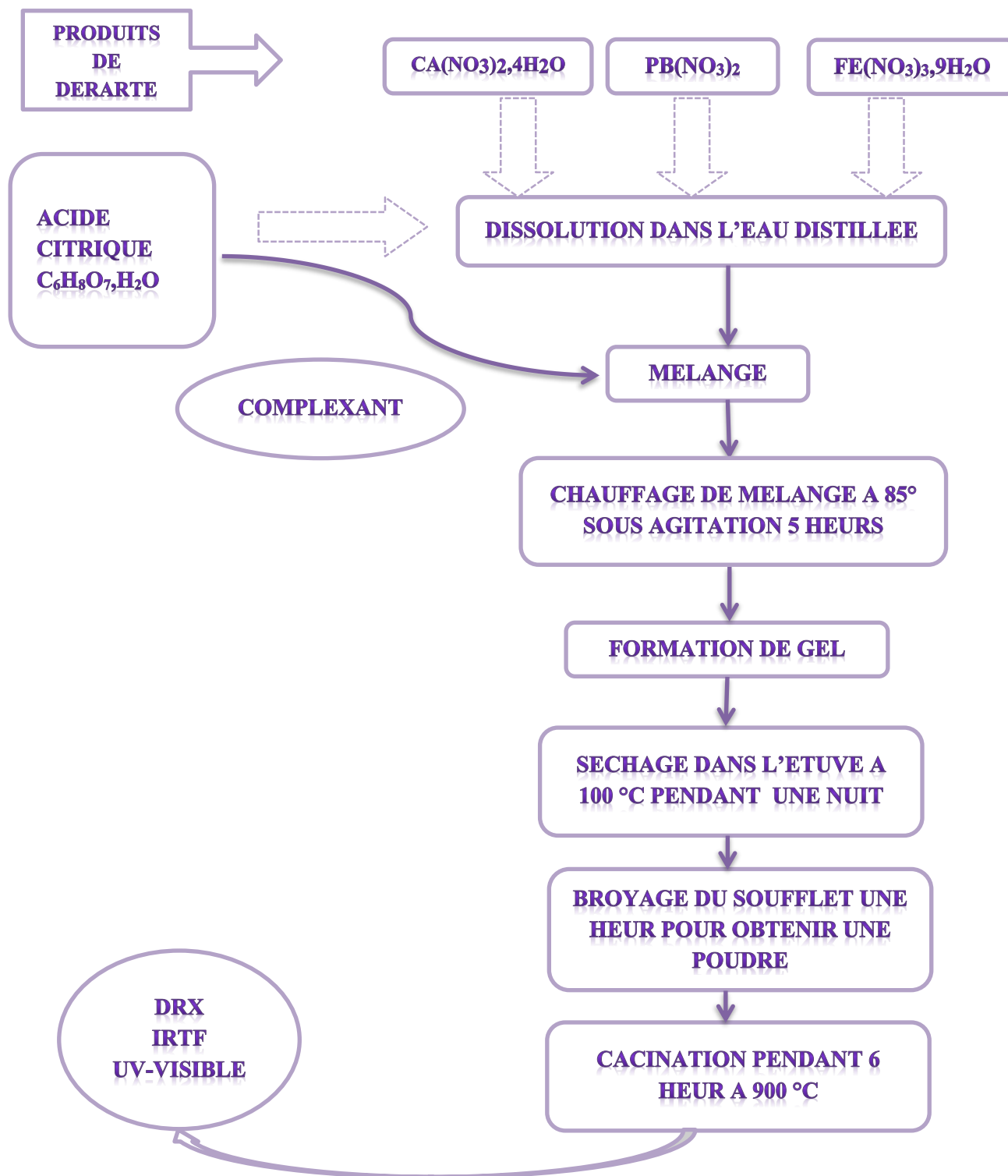


Figure III.3 : Organigramme résumant la méthode d'élaboration des poudres d'oxyde $\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, par la méthode Sol-gel.

III.3. Caractérisation Structurale des poudres

III.3.1. Caractérisation par DRX

L'analyse par diffraction des rayons X des échantillons CaFe_2O_4 et $\text{Ca}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ a été effectuée sur un diffractomètre en poudre du type D8- Advance Brucker en utilisant le rayonnement $\text{K}\alpha$ d'une anticathode en cuivre dont la longueur d'onde est égale 0.1540 nm. Les spectres collectés obtenus sont exploités à l'aide du logiciel X' Pert High Score plus, qui permet notamment d'utiliser la banque de données cristallographiques JCPDS pour calculer la taille moyenne des cristallites on utilise la largeur à mi-hauteur du profil de diffraction le plus intense en employant l'équation de Bragg. L'ensemble de diffractogrammes a été enregistré pour des angles 2θ allant 10° à 90° avec un pas 0.01° .

III.3.1.1. Identification de la structure :

La figure III.4. Représente les diagrammes de DRX enregistrés à température ambiante des poudres CaFe_2O_4 et $\text{Ca}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ calcinés à $T = 900^\circ$ pendant 6 h.

L'identification des phases pour les échantillons correspond principalement à la structure spinelle de ferrite de calcium avec une structure orthorhombique, groupe d'espace (Pnma) (PDF card [01-072-1199]) [8]. Les paramètres de la maille unitaire de l'échantillon CaFe_2O_4 non-substitué ($a = 8.9126$ $b = 10.6201$ $c = 3.1473\text{\AA}$) sont en accord avec cette attribution.

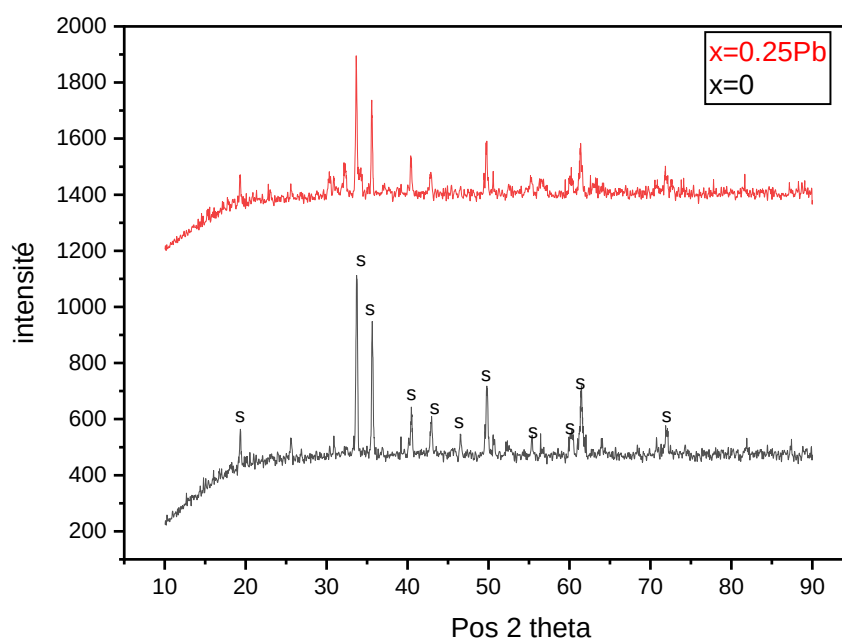


Figure. III. 4: Diffractogrammes des oxydes $\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0.0 \leq x \leq 0.25$) calcinés à 900°C ; ^S spinelle CaFe_2O_4 .

Pour évaluer plus précisément l'effet du dopage sur le composé **CaFe_2O_4** par le plomb dans le site A, un zoom dans le domaine angulaire $[33^\circ - 34.5^\circ]$ (2θ) est représenté sur la **figure III.5**. Nous observons un décalage progressif de la position de raie de la phase orthorhombique vers les valeurs inférieures de 2θ pour la composition $\text{Ca}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ comparé à celle de **CaFe_2O_4** . Cette variation s'explique en général par, l'augmentation dans la taille moyenne des cristallites.

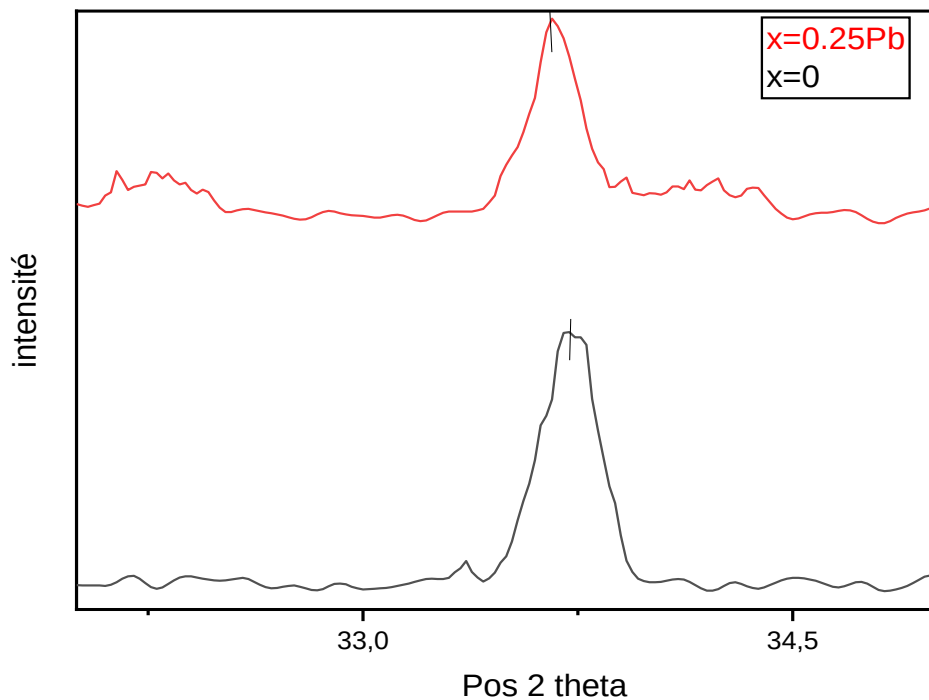


Fig. III. 5: Evolution de la position sur une plage d'angle 2θ réduite ($33,0^\circ$ à $34,5^\circ$).

La taille des cristallites (D_{hkl}) des échantillons a été calculée à partir de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction le plus intense en utilisant l'équation de Scherrer.

$$D_{hkl} = K \lambda / H_K \cos\theta$$

L'effet de l'ajout du plomb (Pb) sur la taille des particules, obtenu à partir des modèles de diffraction des rayons X, est présenté dans **la Figure III.6**. On n'observe que la taille des cristallites démunie avec l'augmentation de la teneur en plomb.

Les valeurs des Tailles moyenne des cristallites pour les oxydes CaFe_2O_4 et $\text{Ca}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sont regroupées dans le **Tableau III. 3**, ci-dessous

Echantillon	Position de la raie la plus intense $2\theta(^{\circ})$	Taille moyenne des cristallites D (nm)
CaFe_2O_4	33.7601	60.26086
$\text{Ca}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$	33.6613	60.24631

Tableau III .2 : Taille moyenne des cristallites pour les oxydes $\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$.

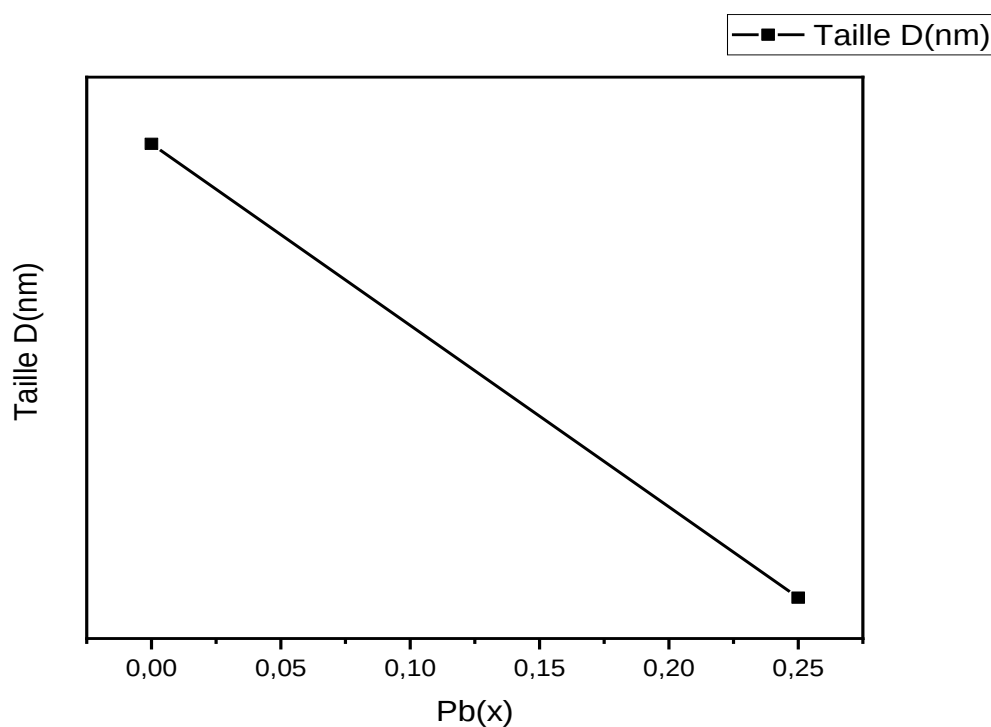


Figure. III .6 : Evolution de la taille des cristallites en fonction du taux de Pb (x).

Pour observer l'influence du Plomb sur l'état structural de CaFe_2O_4 , nous avons calculé les paramètres de la maille qui sont représenté dans le **tableau.III.3**.

Echantillon	Paramètres de mailles $A \neq B \neq C$ (Å)			Volume unitaire (Å ³)
	A	B	C	
CaFe ₂ O ₄	8.9126	10.6201	3.1473	297.9004
Ca _{0.75} Pb _{0.25} Fe ₂ O ₄	8.9272	10.6503	3.1508	299.5697

Tableau III .3 : Paramètres cristallographiques des oxydes.

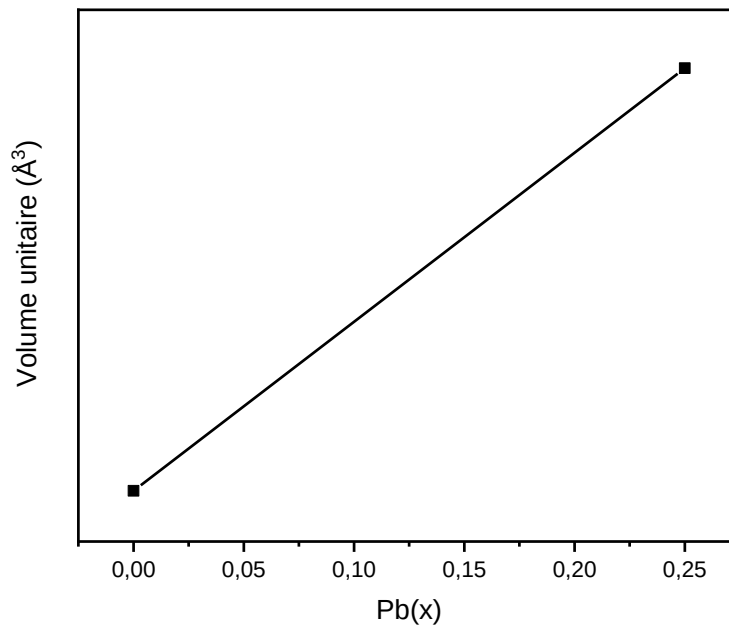


Figure. III .7 : Evolution du volume unitaire fonction du taux de Plomb (x).

L'affinement des diagrammes de diffraction des rayons X a permis de déterminer avec précision les paramètres de maille a , b et c caractéristiques de la structure orthorhombique, ainsi que le volume de la cellule unitaire. Les résultats présentés dans le tableau III.3 révèlent une augmentation notable des paramètres de maille et du volume pour le composé **Ca_{0.75}Pb_{0.25}Fe₂O₄** par rapport au composé de référence **CaFe₂O₄**, suite à la substitution partielle des ions **Ca²⁺** par des ions **Pb²⁺**.

Cette variation peut être principalement attribuée à un effet de taille ionique : le rayon ionique de **Pb²⁺** (1,19 Å) est supérieur à celui de **Ca²⁺** (1,00 Å) [9,10]. Cette différence favorise une expansion de la maille cristalline orthorhombique, ce qui se traduit par l'augmentation du volume total de la maille, en parallèle, la substitution peut induire des distorsions locales dans la structure orthorhombique du type Pnma, typique des orthoferrites,

modifiant l'arrangement des octaèdres FeO_6 . De telles distorsions peuvent également résulter de la présence de lacunes d'oxygène ou d'un déséquilibre de valence entre Fe^{3+} (0,645 Å) et Fe^{4+} (0,585 Å), introduit pour compenser l'excès de charge suite à l'introduction de Pb^{2+} [11,12]. Ce phénomène est bien documenté dans les orthoferrites de terres rares et alcalino-terreux, où la flexibilité de la structure orthorhombique permet d'accueillir des distorsions structurales tout en maintenant la stabilité de phase [13,14].

III.3.2.Caracterisation par FTIR

Les spectres Infrarouge en transmission ont été réalisés sur un spectrophotomètre à transformée de Fourier (FT-IR 8400s Shimadzu). Les longueurs d'onde étudiées sont comprises entre 4000-400 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).

L'analyse par spectroscopie infrarouge en fonction du taux de dopage, relatifs aux oxydes $\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ calcinés dans la gammes de température (900°C) /6h sont représentés sur la Figure. III. 8.

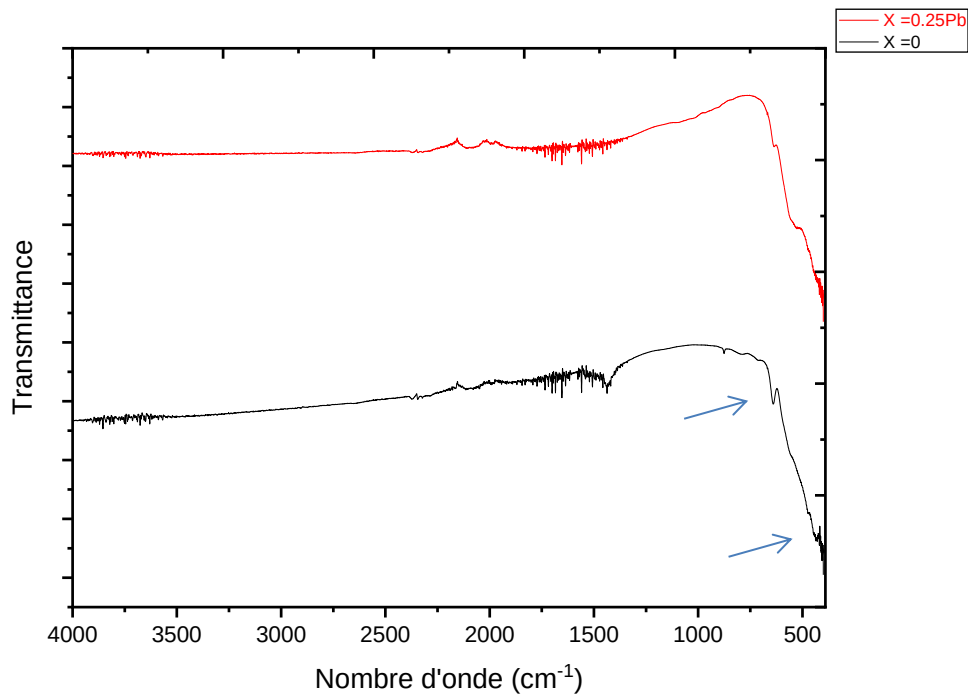


Figure. III .8 : Spectre infrarouge des oxydes $\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.25$) calcinées à 900°

Les spectres infrarouges des ferrites substitués $\text{Ca}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ et CaFe_2O_4 , calcinés

à 900 °C, présentent des caractéristiques similaires à celles observées dans les structures de type spinelle. À partir des spectres FT-IR, on observe que les positions des bandes situées dans la région de 500–700 cm⁻¹ sont associées aux vibrations des liaisons M–O, Fe–O et M–O–Fe [15,16]. Deux bandes caractéristiques de la phase spinelle apparaissent, l’une autour de 500 cm⁻¹ et l’autre à environ 690–700 cm⁻¹ [17,18]. La bande environ 700 cm⁻¹ est attribuée au mode de vibration d’étirement de la liaison M–O dans les sites tétraédrique, tandis que la bande environ de 500 cm⁻¹ correspond aux vibrations du réseau M–O dans les sites octaédrique [19]. Ces résultats confirment la formation d’une structure spinelle stable dans les échantillons analysés.

III.3.3.Caracterisation par UV-visible

III.3.3.1. Les propriétés optique de CaFe₂O₄ et Ca_{1-x}Pb_xFe₂O₄

Les propriétés d’absorption optique des composés CaFe₂O₄ et Ca_{0.75}Pb_{0.25}Fe₂O₄ ont été étudiées à l’aide d’un spectromètre UV-Visible-NIR Perkin Elmer Lambda 950, couvrant la gamme spectrale 200–800 nm. Les spectres d’absorption montrent deux bandes caractéristiques dans la région UV aux alentours de 255 et 320 nm ainsi qu’une absorption notable dans la région visible à environ 550 nm, indiquant que notre matériau a une capacité d’absorption de la lumière visible, ce qui est essentiel pour les applications en photocatalyse [20,21].

L’énergie de la bande interdite (E_g) a été estimée par la méthode de Tauc appliquée aux transitions directes, via l’extrapolation de la partie linéaire du graphique (αhν)² en fonction de hν.

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A (h\nu - E_g)$$

Les résultats montrent une valeur de 2.88 eV pour CaFe₂O₄ et une augmentation notable à 3.1326 eV pour Ca_{0.75}Pb_{0.25}Fe₂O₄, ce qui confirme l’effet de la substitution partielle du Ca²⁺ par du Pb²⁺ dans la structure cristalline, modifiant ainsi la bande interdite et les propriétés électroniques du matériau [22,23].

Cette augmentation du gap optique avec le dopage Pb en raison de la contraction de la taille des particules, ce qui pourrait être dû à un effet de confinement quantique. La valeur E_g de

l'échantillon de CaFe_2O_4 pur est de 2,88 eV, ce qui correspond au décalage vers le bleu de l'échantillons dopés au Pb ($E_g = 3,13$ eV) ce qui indique que les échantillons $\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ pourraient présenter une activité photocatalytique en lumière visible.. C'est résultats est cohérente avec les observations faites par Berdous et al. [21], qui ont démontré que la substitution dans la structure spinelle influence directement la structure de la bande d'énergie et la réponse optique. De même, Shankar et al. [22] ont montré que la modification chimique dans les ferrites entraîne une variation significative des propriétés optiques, notamment la largeur de la bande interdite, affectant leur potentiel en photocatalyse.

En outre, Alhassan et al. [23] ont exploré les composites polymères à base de CaFe_2O_4 , confirmant la stabilité optique et la capacité d'absorption dans la région visible, ce qui renforce l'intérêt de ce matériau pour des applications dans les dispositifs optoélectroniques et les capteurs. De plus, la revue de Chen et al. [24] sur les ferrites dopés a mis en avant les effets du dopage sur l'ajustement des propriétés optiques et magnétiques, soulignant l'importance du contrôle précis de la composition chimique pour l'ingénierie des matériaux fonctionnels.

Ces études convergent vers la conclusion que le composé $\text{Ca}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$, par son gap élargi, représente un candidat prometteur pour des applications dans la photocatalyse sous lumière visible, les capteurs de gaz et les électrodes dans les piles à combustible à oxyde solide, conformément aux résultats rapportés dans les travaux de Zhang et al. [25] et Kumar et al. [26].

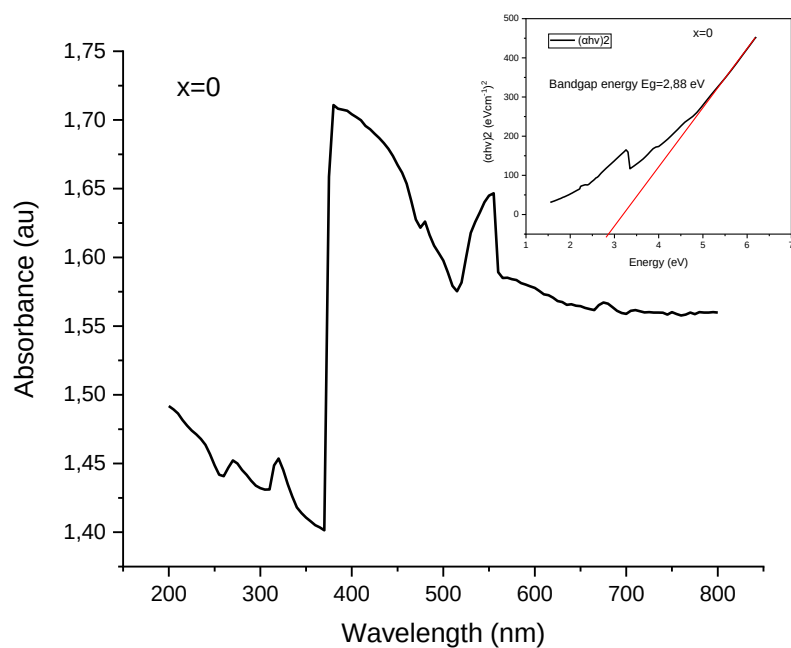


Figure .III. 9 : spectres d'absorption optique des oxydes CaFe_2O_4 calcinées à (900°C)

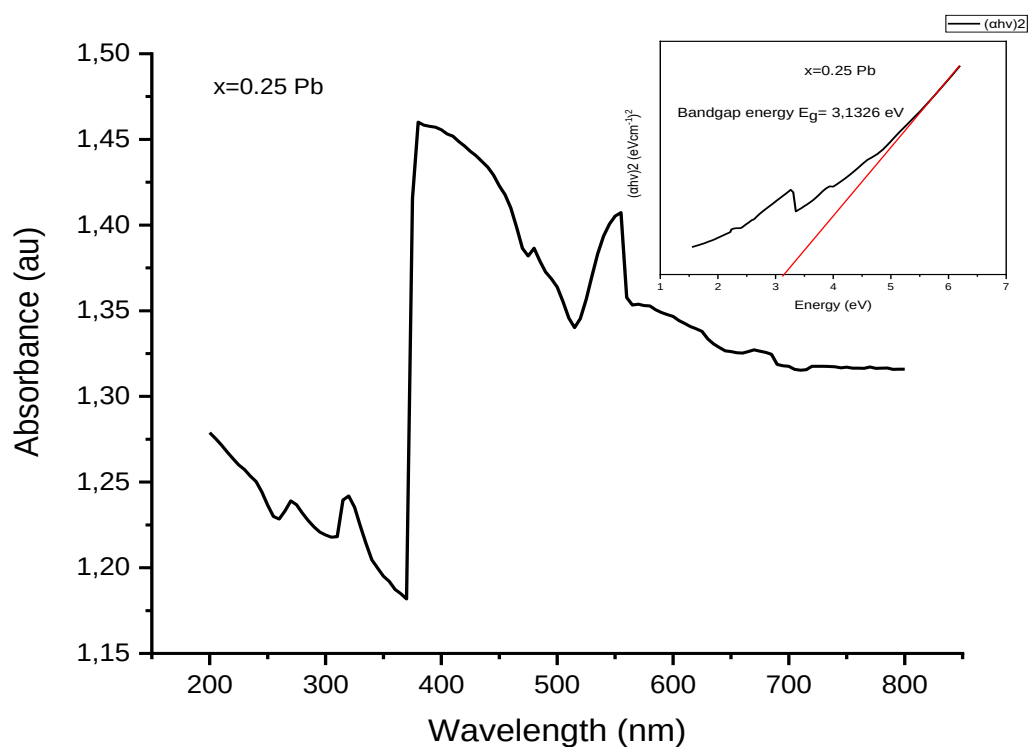
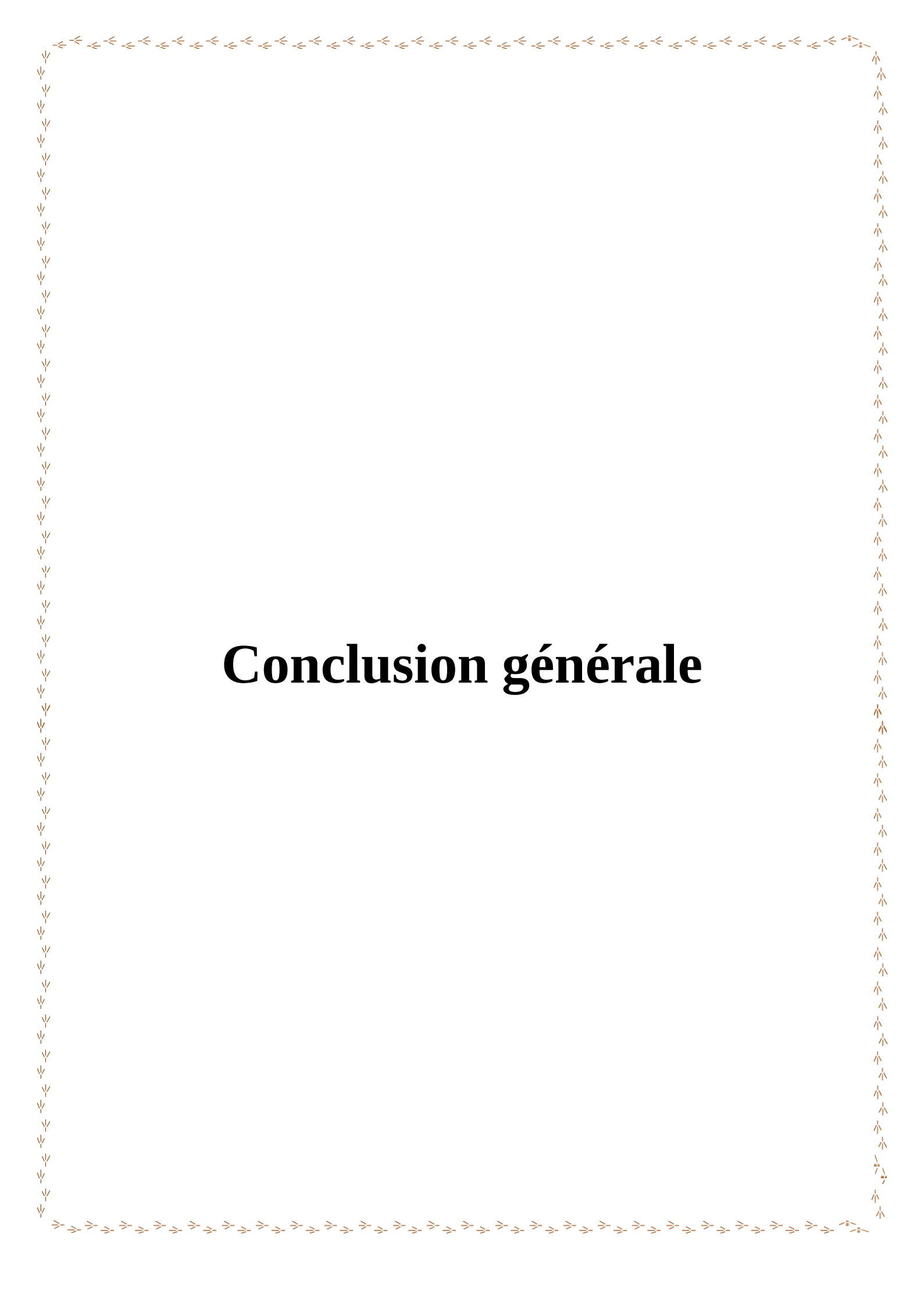


Figure .III. 10 : spectres d'absorption optique des oxydes $\text{Ca}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ calcinées à (900°C)

Les références Bibliographiques

- [1]. Cullity, B. D., & Stock, S. R. Elements of X-ray Diffraction, 3rd Edition, Prentice Hall.(2001).
- [2]. Mohamed, M. B., et al. Influence of Pb doping on the structure and electrical properties of CaFe_2O_4 . Journal of Materials Science: Materials in Electronics.(2021)
- [3]. Ryu, K. S., et al. Synthesis and electrochemical properties of CaFe_2O_4 as a cathode material. Journal of Power Sources.(2004)
- [4]. Yadav, A. A., et al. Structural and optical studies of CaFe_2O_4 nanoparticles prepared by sol-gel method. Materials Chemistry and Physics.(2018)
- [5]. Livage, J. Sol-gel synthesis of transition metal oxides. Progress in Solid State Chemistry, 18(4), 259–341.(1991)
- [6]. Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. . Adsorption of gases in multimolecular layers. Journal of the American Chemical Society.(1938).
- [7]. M .Lebid, Etude des propriétés physicochimiques des oxydes à base de lanthane, fer et magnésium. Thèse de doctorat de l'Université Mohamed Khider ,Biskra (2016)
- [8]. JCPDS Card No. 01-072-1199, International Centre for Diffraction Data.
- [9]. Shannon, R. D. "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides." Acta Cryst. A 32 751–767.(1976).
- [10]. West, A. R. Solid State Chemistry and its Applications, 2nd ed., Wiley,(2014).
- [11]. Geller, S. "Crystal structure of orthoferrites with rare-earth and alkaline-earth elements." Acta Cryst. 10 243–248.(1957)
- [12]. Blasse, G. "The ferromagnetic and crystallographic properties of some orthoferrites." J. Phys. Chem. Solids 26 1969–1972.(1965)
- [13]. Zhao, H., et al. "Structural and magnetic properties of AFeO_3 ($\text{A} = \text{La}, \text{Ca}, \text{Sr}$) orthoferrites." J. Alloys Compd. 509 6744–6749.(2011).
- [14]. Ramesha, K., et al. "Structure–property correlations in orthorhombic CaFeO_3 and SrFeO_3 systems." Solid State Sciences 8 1293–1298.(2006)
- [15]. Waldron, R.D., "Infrared Spectra of Ferrites," Physical Review, vol. 99, no. 6, pp. 1727–1735, (1955).
- [16]. White, W.B., De Angelis, R.J., "Interpretation of the infrared spectra of spinels," Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, vol. 23, pp. 985–995, (1967).

- [17]. Ristic, M., Music, S., Popovic, S., et al., "Thermal behavior and structural characteristics of NiFe_2O_4 powders," *Journal of Molecular Structure*, vol. 744–747, pp. 535–540,(2005).
- [18]. El-Sayed, M.M., "FTIR and structural investigations of nanocrystalline MgFe_2O_4 spinel ferrite," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 486, pp. 759–764, (2009).
- [19]. Choudhary, R.J., Lalla, N.P., et al., "Infrared study on nanocrystalline Fe_3O_4 and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obtained by mechanochemical synthesis," *Journal of Applied Physics*, vol. 95, pp. 7452–7455, (2004).
- [20]. Berdous, D., Kenfoud, H., & Trari, M. Physico-chemical properties of the spinel CaFe_2O_4 synthesized by sol–gel route: application to drimarene green X-3G photodegradation. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 136, 507–522 (2022).
- [21]. Shankar, P., Raveendra, R. S., Jayasheelan, A., Prakash, C. S., Nagabhushana, B. M., Nagabhushana, H., & Prasad, B. D. Synthesis, characterization and magnetic properties of CaFe_2O_4 nanoparticles by solution combustion method. *International Journal of Advanced Scientific and Technical Research*, 5(1), 1–10.(2015)
- [22]. Alhassan, S., et al. Preparation and Optical Properties of PVDF- CaFe_2O_4 Polymer Nanocomposite Films. *Polymers*, 15(9), 2232.(2023)
- [23]. Trari, M., & Rhouma, A. Effect of Pb doping on the structural and optical properties of ferrite materials. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(6), 4518–4526 (2017).
- [24]. Chen, Y., Li, Y., & Wang, H. Influence of doping on the optical and magnetic properties of spinel ferrites: a review. *Materials Science and Engineering B*, 247, 114–128 (2019).
- [25]. Zhang, L., Zhao, Y., & Liu, J. . Photocatalytic properties of doped CaFe_2O_4 for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, 265, 118620 (2020).
- [26]. Kumar, S., Singh, A., & Sharma, P. Advances in ferrite-based electrode materials for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 485, 229318 (2021).



Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de cette étude était de synthétiser des oxydes mixtes de type spinelles CaFe_2O_4 et $\text{Ca}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ par la méthode sol-gel, et d'examiner l'effet de la substitution partielle de Ca^{2+} par le Pb^{2+} sur les propriétés structurales et optiques du composé $\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.25$).

Les échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et spectroscopie UV-Visible.

Les résultats obtenus ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- ✓ L'analyse par DRX a révélé la formation d'une phase de type orthorhombique caractéristique de la structure CaFe_2O_4 pour les deux compositions calcinées à 900°C pendant 6 h. la substitution du Ca^{2+} par le Pb^{2+} entraîne des augmentations des paramètres et le volume de la maille.
- ✓ Les spectres infrarouges (FTIR) des deux échantillons présentent des bandes caractéristiques de la structure de type CaFe_2O_4 , avec un léger décalage des bandes d'absorption. Ceci confirme la conservation de la structure orthorhombique malgré la substitution partielle du calcium par le plomb.
- ✓ L'étude UV-Visible a montré des spectres similaires pour les deux compositions, avec deux bande d'absorption dans l'ultraviolet l'une à 255 et l'autre à 320 nm, et une bande dans le visible vers 550 nm.
- ✓ Le calcul de la bande interdite (E_g) a révélé une augmentation de la valeur de E_g pour $\text{Ca}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (~ 3.1326 eV) comparativement à CaFe_2O_4 (~ 2.88 eV), indiquant que le dopage au site A par le plomb influe sur les propriétés optiques.

Ces résultats montrent clairement qu'il existe une relation étroite entre la teneur en Pb et l'activité optique du notre matériau

Résumé

Les oxydes $\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.25$), de type spinelle ont été préparés par la méthode sol-gel pour déterminer l'effet de la substitution de Calcium par le Plomb sur les propriétés de l'oxyde. Les analyses par diffraction des rayons X, analyse spectroscopie infrarouge et l'absorption optique ont été utilisés pour caractériser la structure et les propriétés optiques des échantillons. Les composés étudiés montrent une phase spinelle, pure dans la température de calcination à 900°C . La bande interdite optique augmente avec l'augmentation de la substitution du Plomb de 2,88 à 3,1326 eV.

Mots-clés : Oxydes spinelle, sol-gel, diffraction des rayons X, absorption optique.

Abstract

Spinel-type oxides $\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.25$) were prepared by the sol-gel method to determine the effect of lead-based calcium substitution on the oxide properties. X-ray diffraction, infrared spectroscopy, and optical absorption analyses were used to characterize the structure and optical properties of the samples. The studied compounds exhibit a pure spinel phase at a calcination temperature of 900°C . The optical band gap increases with increasing lead substitution from 2.88 to 3.1326 eV.

Keywords: Spinel oxides, sol-gel, X-ray diffraction, optical absorption.

ملخص

تم تحضير أكاسيد السبينيل $\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.25$) بطريقة السول-جيل لتحديد تأثير استبدال الكالسيوم بالرصاص على خصائص الأكسيد. الفحص بواسطة انعكاس الأشعة السينية والتحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء والامتصاص البصري استخدمت لوصف الهيكل والخصائص البصرية للعينات. أظهرت المركبات التي تمت دراستها تكون الطور النقي في درجة حرارة 900°C فجوة البصرية تتزايد مع تزايد تركيز الرصاص من 2.88 إلكترون فولت إلى 3.1326 إلكترون فولت.

الكلمات المفتاحية: أكاسيد السبينيل، طريقة محلول-هلامي، انعكاس الأشعة السينية، الامتصاص البصري.



تصريح شرفي

خاص بالالتزام بقواعد النزاهة العلمية لإنجاز بحث
(ملحق القرار 1082 المؤرخ في 2021/12/27)

أنا الممضي أسفله،

السيد(ة): بشير بن شمس

الصفة: طالب سنة ثانية ماستر كيمياء تخصص: كيمياء المواد

الحامل(ة) لبطاقة التعريف الوطنية رقم: 210783724 الصادرة بتاريخ: 2024/08/15 منشوشتي

المسجل بكلية: العلوم الدقيقة قسم: علوم المادة والمكلف

بانجاز أعمال بحث : مذكرة ماستر في الكيمياء

عنوانها: Etude structurale et propriétés

des oxydes spinelles élaborées par la méthode sol-gel

أصرح بشرفي أنني ألتزم بمراعات 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 المنطوقة بالوقاية من السرقة العلمية ومكافحتها.

التاريخ: 2025/05/29

إمضاء المعني بالمر

phce