



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

MÉMOIRE DE MASTER

Sciences de la matière CHIMIE
CHIMIE DES MATERIAUX

Réf. :

Présenté et soutenu par :
SELAMA IMEN

Le : 02 Juin 2025

Synthèse et caractérisation d'un oxyde mixte de type spinelle

Jury :

Dr	Meklid Abdelhak	MCA	Université de Biskra	Président
Dr	Ouakkaf Amira	MCA	Université de Biskra	Examineur
Dr	Madoui Nadia	MCA	Université de Biskra	Encadrant

Année universitaire : 2024/2025

RMERCIMENTS

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



Nos plus vifs remerciements s'adressent à Madame Dr. **MADOUÏ NADIA** Maître de Conférences à l'Université de Biskra, qui nous a assurées l'encadrement avec compétence et responsabilité, ainsi que pour la confiance qu'elle nous a accordées et pour son soutien. Je suis très honorée et Je remercie respectueusement Monsieur **MEKLIDE ABDELHAK** Professeur à l'Université de Biskra pour avoir accepté d'évaluer ce travail et de faire partie du jury. Je tiens remercier sincèrement Madame **OUKKAF AMIRA**, Maître de Conférences à l'Université de Biskra, pour avoir accepté d'évaluer et de juger ce travail et de l'enrichir par vos propositions. Nous associons à ces remerciements l'ensemble de personnel du laboratoire pédagogique de Chimie de l'Université de Biskra, pour l'aide matériel et moyen qu'ils ont mis à notre disposition, pour mener à bien ce travail de recherche et tous les enseignants de Département des Sciences de la Matière filière Chimie de l'Université de Biskra pour leur encadrement tout au long de mes cinq années de formation

Dédicace

À moi-même, pour mon courage, ma patience et ma détermination. Je suis fière de la femme que je suis devenue et du chemin que j'ai parcouru avec foi et persévérance.

À ma chère mère, mon cœur et ma force, merci pour ton amour inconditionnel et tes prières qui ne m'ont jamais quittée.

*À l'homme de ma vie, **Yahia El Hamel**, merci pour ton amour sincère, ton soutien inébranlable et ta présence constante à mes côtés, tu as été ma force tranquille dans les moments les plus difficiles.*

À mes sœurs bien-aimées, mes complices et mon refuge, merci pour votre amour profond, votre énergie et votre présence indéfectible.

À ma famille, Salama et El Hamel, merci pour votre affection et votre soutien qui m'ont portée tout au long de ce parcours.

*À ma chère **Teqwa**, ma lumière, ma joie et mon soutien, merci d'illuminer ma vie de ta belle énergie.*

À mes amies chères, chacune de vous a mis de la lumière et de la douceur dans mon chemin, et pour cela, je vous aime profondément.

*Et enfin, à la promo **2025**, la plus belle de toutes, merci pour les souvenirs inoubliables, les rires partagés et les moments gravés à jamais dans mon cœur.*

SELAMA IMEN



SOMMAIRE

Remerciements

Dédicace

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale 1

Références bibliographiques 3

Chapitre I : etude bibiographique

I.1	Introduction	4
I.2	Généralités sur les oxydes mixtes	4
I.3	Description de la structure spinelle	6
I.3.1	Historique	6
I.3.2	Les catégories de spinelles	7
I.3.3	Structure cristalline des spinelles	7
I.3.4	Les différents types des spinelles	10
I.3.4.1	Spinelle direct	10
I.3.4.2	Spinelle inverse	10
I.3.4.3	Spinelles mixtes	10
I.3.5	Défauts dans la structure spinelle	11
I.3.6	Conditions de la structure spinelle	12
I.4	Propriétés de spinelle	12
I.4.1	Propriétés magnétiques	12

I.4.2	Les propriétés optiques	12
I.4.3	Les propriétés électroniques	13
I.4.4	Propriétés optoélectroniques	13
I.5	Notions de matériaux semi-conducteurs	14
I.6	Applications des oxydes spinelles	15
	Références bibliographiques	17
	Chapitre II : Méthode de synthèse et Technique de caractérisation	
II.1	Introduction	19
II.2.	Méthodes de synthèse	19
II.2.1	Méthodes sol gel	19
II.2.1.1	Historique	19
II.2.2.	Principe du procédé Sol-gel	20
II.2.2.1	Les précurseurs	20
II.2.3	Les étapes de la synthèse sol gel	21
II.2.3.1	La synthèse du « sol »	21
II.2.3.2	La formation du « gel »	22
II.2.3.3	Le séchage	23
II.2.4	Paramètres influençant la vitesse de réaction	24
II.2.5	Les avantages et les inconvénients de la méthode sol-gel	25
II.3	Techniques de Caractérisation	27
II.3.1	La spectroscopie infrarouge	27
II.3.1.1	Définition de spectroscopie IR	27
II.3.1.2	Principe	27

II.3.2	La spectroscopie ultraviolet (visible)	29
II.3.2.1	Définition de spectroscopie ultraviolet (visible)	29
II.3.2.2	Absorption optique UV-visible	30
II.3.2.2.1	Principe	30
II.3.2.2.2	Mesure du gap optique	32
	Références bibliographiques	33
	Chapitre III: Résultate et discution	
III.1	Introduction	34
III.2	Les produits de départ	34
III.3	La synthèse par la méthode sol-gel	35
III.3.1	La synthèse ($Mg_{0.5} Zn_{0.5}$) Cr_2O_4	36
III.3.2	La synthèse($Mg_{0.5} Zn_{0.5}$)($Al_{0.5} Cr_{1.5}$) O_4	36
III.4	Caractérisation par infrarouges à transformée de Fourier (FTIR)	40
III.5	Caractérisation par spectromètre ultraviolet -visible	43
III.5.1	Analyse des spectres UV-Visible	43
III.5.2	Estimation de l'énergie de gap (EE)	45
	Références bibliographiques	47
	Conclusion Générale	49
	Résumé	51

Liste des figures

Figure.I.1	La structure cristalline des pérovskites dans sa phase cubique	5
Figure.I.2	La structure cristalline des pyrochlores	5
Figure.I.3	La structure cristalline du spinelle $MgAl_2O_4$	6
Figure.I.4	Cristaux de spinelle dans leur gangue de calcite blanche	6
Figure.I.5	La structure spinelle AB_2O_4	8
Figure.I.6	Représentation de polyèdres de la structure spinelle	11
Figure.I.7	Structures représentatives de la spinelle	13
Figure.I.8	Représentation simplifiée du diagramme de bande	14
Figure.I.9	Structure des bandes d'énergie dans un isolant, un semi-conducteur et un conducteur	15
Figure.I.10	Méthodes de synthèse, stratégies et applications des spinelles	16
Figure II.1	Schéma représente Les deux voies de synthèse dans le procédé sol- gel	21
Figure II.2	Diagramme simplifié décrivant les étapes principales mises en jeu dans le procédé sol-gel	23
Figure II.3	Différente méthode de séchage par voie Sol-Gel	24
Figure II.4	Schéma d'un spectromètre de transformée de Fourier	27
Figure II.5	Présentation de l'appareil infrarouge	27
Figure II.6	Spectre d'absorption du rayonnement ultra-violet	28

Figure II.7	Schéma descriptif du dispositif expérimental utilisé dans la mesure des spectres UV-Visible	29
Figure II.8	Absorption optique bande à bande entre la bande de valence occupée et la bande de conduction inoccupée	29
Figure II.9	Structure de bande d'un semi-conducteur à gap: a) direct, b) indirect	30
Figure II.10	Détermination de l'énergie de gap	31
Figure III.1	Les étapes de préparation des précurseurs	37
Figure III.2	Les étapes de la synthèse $(\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{Cr}_2\text{O}_4$ et $(\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})(\text{Al}_{0.5}\text{Cr}_{1.5})\text{O}_4$ par la méthode citrate	38
Figure III.3	Organigramme résumant la méthode d'élaboration des poudres d'oxyde par la méthode sol-gel	39
Figure III.4	Spectres IRTF pour les compositions $(\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{Cr}_2\text{O}_4$ et $(\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})(\text{Cr}_{1.5}\text{Al}_{0.5})\text{O}_4$,	40
Figure III.5	Spectres IRTF comparaison entre les deux composés $(\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{Cr}_2\text{O}_4$ et $(\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})(\text{Cr}_{1.5}\text{Al}_{0.5})\text{O}_4$	42
Figure III.6	Spectres d'absorptions UV-Visible pour les compositions $(\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{Cr}_2\text{O}_4$	44
Figure III.7	Courbe $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ pour les compositions $(\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{Cr}_2\text{O}_4$ et $(\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})(\text{Al}_{0.5}\text{Cr}_{1.5})\text{O}_4$	46

Liste des tableaux

Tableau I.1.	Les trois catégories des spinelles	7
Tableau III.1	Les produits de départ	34
Tableau III.2	Quantités des produits de départ pour élaborer 10g d'oxyde	35
Tableau III.3.	Volumes de l'eau distillée pour dissoudre les sels précurseurs de nitrates et l'acide citrique.	35

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La recherche de nouveaux matériaux en chimie appliquée constitue l'un des défis majeurs auxquels sont confrontés les chercheurs aujourd'hui, en raison de son importance économique et technologique considérable. L'objectif principal est de développer des matériaux qui allient haute qualité et multifonctionnalité, tout en satisfaisant trois critères fondamentaux : d'abord, une stabilité chimique et mécanique garantissant une performance durable dans des environnements variés ; ensuite, une facilité de production permettant leur utilisation à grande échelle industrielle ; enfin, un coût réduit pour assurer une viabilité commerciale. Cependant, il est difficile de combiner ces trois exigences dans un seul matériau, car il faut souvent faire des compromis entre elles [1].

Les propriétés physiques et chimiques des matériaux dépendent fortement de la nature des liaisons chimiques entre les atomes, ainsi que de leur agencement géométrique dans la structure cristalline. De plus, la microstructure à l'échelle nanométrique joue un rôle déterminant dans le comportement global du matériau à l'échelle macroscopique. C'est pourquoi l'analyse du lien entre l'organisation atomique et les propriétés globales constitue un axe central de la science des matériaux, un domaine scientifique en pleine expansion qui connaît une large diversification des applications, tant en recherche qu'en industrie [1].

Parmi les familles de matériaux qui suscitent un intérêt croissant, les oxydes métalliques mixtes occupent une place privilégiée, notamment ceux à structure spinelle de type AB_2O_4 . Des composés comme $MgAl_2O_4$ en sont des exemples classiques, présentant une grande stabilité thermique et chimique, une activité catalytique élevée, ainsi qu'un coût de production relativement bas [2]. Ces composés sont également capables d'adopter une grande variété de comportements électroniques selon la nature des cations et leur arrangement, ce qui les rend adaptables à de nombreuses fonctions, y compris comme semi-conducteurs, isolants ou conducteurs ioniques [3,4].

Les nanomatériaux d'oxyde à structure spinelle présentent une large gamme de propriétés physiques et chimiques, ce qui en fait des matériaux polyvalents. Leur structure cristalline ordonnée leur confère des propriétés physiques et chimiques exceptionnelles, et leur flexibilité de composition chimique permet d'élargir considérablement leurs domaines d'utilisation. Ils sont utilisés, entre autres, dans l'électronique, l'optique, la catalyse, l'électrochimie, mais aussi dans des secteurs comme l'agriculture et la pharmacie [5-7]. Une

INTRODUCTION GÉNÉRALE

application industrielle importante concerne leur rôle dans les batteries lithium-ion, où certains spinelles sont employés comme matériaux de cathode, grâce à leur aptitude à insérer et libérer de manière réversible des ions lithium [6].

C'est dans ce contexte que s'inscrit notre travail, lequel met l'accent sur l'effet de la structure, de la composition chimique et de la nature de la surface sur l'activité catalytique. Une attention particulière est portée à l'évolution des propriétés structurales et catalytiques en fonction du taux d'insertion des cations dans le réseau spinelle [8]. Une importance particulière est également accordée à certaines propriétés spectroscopiques, notamment l'infrarouge (IR) et l'ultraviolet (UV). Ce travail est structuré en trois chapitres principaux.

- Le premier chapitre présente une description cristallographique de la structure spinelle, ainsi qu'une étude bibliographique sur les propriétés structurales des oxydes mixtes de type spinelle, accompagnée d'un aperçu général de leurs propriétés physiques et catalytiques. Ce chapitre comprend également une partie consacrée aux différents types de catalyseurs utilisés dans diverses réactions catalytiques.
- Deuxième chapitre présente la méthodologie expérimentale adoptée pour la préparation des oxydes de type spinelle par voie humide, en mettant l'accent sur la technique Sol-Gel. Ce chapitre décrit également les différentes méthodes physico-chimiques utilisées pour la caractérisation des poudres obtenues, notamment la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la spectroscopie UV-Visible.
- Le troisième chapitre est consacré à la synthèse des oxydes par la méthode Sol-Gel, suivie de la caractérisation des échantillons à l'aide des techniques FTIR et UV-Visible. Ce chapitre inclut également une discussion approfondie des résultats expérimentaux obtenue.

Enfin, nous terminons notre travail de recherche par une conclusion générale

Références bibliographiques

- [1] Sahnoune, D. Synthèse et propriétés physicochimiques d'oxydes de structure Spinelle (Doctoral dissertation, Université de Mohamed Khider Biskra). (2022)
- [2] Diafi, M. Synthèse et propriétés physiques d'oxydes mixtes à base de lanthane, calcium et aluminium (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra). (2013)
- [3] AKIKA-HALLALA, F. Z. Synthèse, caractérisation et propriétés catalytiques des oxydes spinelles $Zn(1-x)M_xAl_2O_4$ ($M = Ni$ et Cu) (Thèse de doctorat, Université de Jijel) (2014)
- [4] Mouallem-Bahout, M., S. Bertrand, et al. Synthesis and characterization of $Zn_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ spinels prepared by a citrate precursor. *Journal of Solid State Chemistry* 178 (4): 1080-1086. (2005)
- [5] M. Salavati-Niasari, F. Davar, M. Farhadi-Khouzani. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 51 (1): 48-52. (2009)
- [6] S. Taouai. Synthèse et caractérisation d'un oxyde mixte $ZnSb_2O_4$. Mémoire de Master, Université Mohamed Khider-Biskra. (2019)
- [7] S. Yuvaraj, S. Ramachandran, A. Subramani et al. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 33(4): 1199-1206. (2019)
- [8] L. E. Caldeira, C. S. Erhardt, F. Mariosi et al. *Journal du magnétisme et des matériaux magnétiques* 550:169128. (2022)



Chapitre I

Etude bibliographique

I.1. Introduction

Les mixtes de type spinelle sont des composés chimiques versatiles aux applications multiples. On les retrouve dans une grande variété de domaines, tels que le magnétisme, l'électronique, la catalyse électrochimique, et de nombreuses autres applications. Cette large utilisation est due à leurs propriétés uniques.

De ce fait, ce premier chapitre a pour objectif de présenter une étude bibliographique des oxydes mixtes de type spinelle. Premièrement, nous aborderons quelques généralités sur les oxydes mixtes, puis nous présenterons la structure caractéristique du spinelle. Par la suite, nous nous focaliserons sur les oxydes mixtes de type spinelle. Ce chapitre permettra de poser les bases d'une compréhension des oxydes mixtes de type spinelle, de leurs propriétés et de leurs applications. Il vise à fournir une introduction informative à ces composés, ce qui permet d'acquérir une connaissance de ces matériaux importants et de leurs multiples utilisations.

I.2. Généralités sur les oxydes mixtes

Les oxydes mixtes sont des phases solides homogènes comportant plusieurs types de cations métalliques d'états d'oxydation différents. Les cations se combinent avec les ions oxyde O^{2-} pour donner des structures cristallographiques bien définies.

Les méthodes de préparations, la nature chimique des cations ainsi que la composition chimique de ces oxydes sont d'une importance fondamentale. Ces cations entraînent la variation des propriétés physiques telles que la structure cristallographique, la conductivité électrique et la surface spécifique, induisant ainsi des modifications importantes du comportement électrochimique de ces matériaux [1.2].

Les oxydes mixtes sont classés en trois familles :

- **Les pérovskites** : des oxydes de formule ABO_3 où A est un gros cation et B est un petit cation d'un métal de transition ex : $CaTiO_3$, $SrTiO_3$ [2].

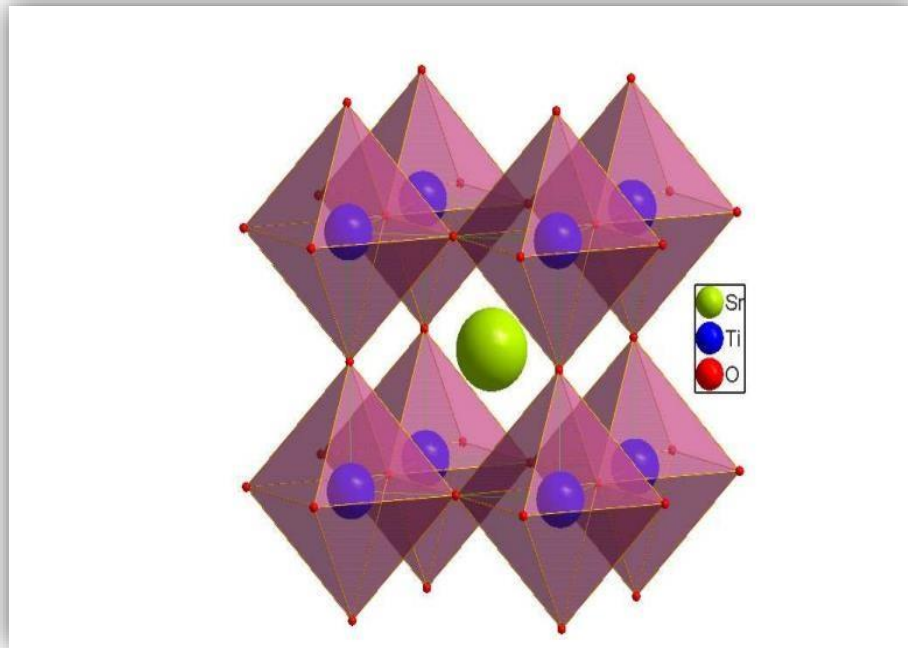


Figure.I.1 : La structure cristalline des pérovskites dans sa phase cubique [3]

- **Les pyrochlores** : de formule $A_2B_2O_7$ ou A est un cation du degré d'oxydation +3 et B au degré d'oxydation +4, par exemple : $Bi_2Ru_2O_7$, $La_2Zr_2O_7$. Il s'agit, le plus souvent, de composés à base de terres rares et de cations tétravalents.
 B_2X_6 : octaédrique. A_2X' : tétraédrique [2].

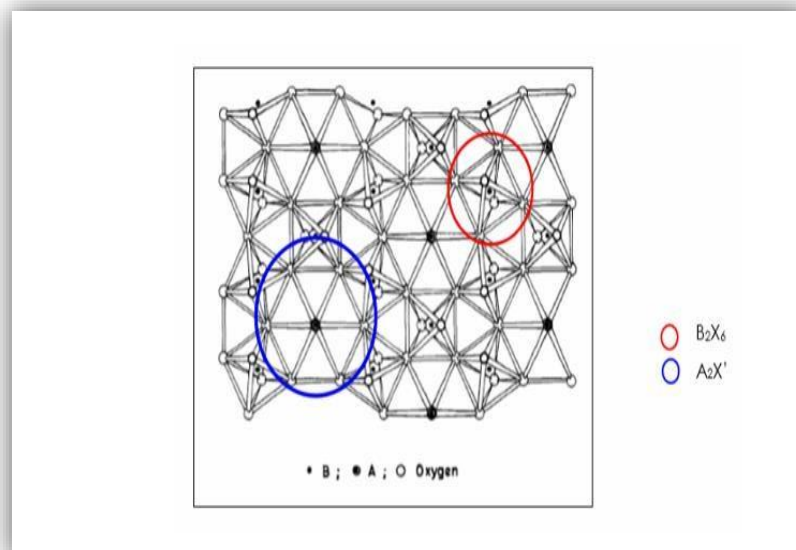


Figure.I.2 : La structure cristalline des pyrochlores [2]

- **Les spinelles** : cette famille contient des oxydes de formules AB_2O_4 où A et B sont généralement des éléments appartenant aux métaux de transition. Il existe encore deux formes de spinelles qui sont : spinelles formés des cations A^{+2} et B^{+3} cas de $(MgAl_2O_4)$ et spinelles formés des cations A^{+4} et B^{+2} ($MnCo_2O_4$) [4].

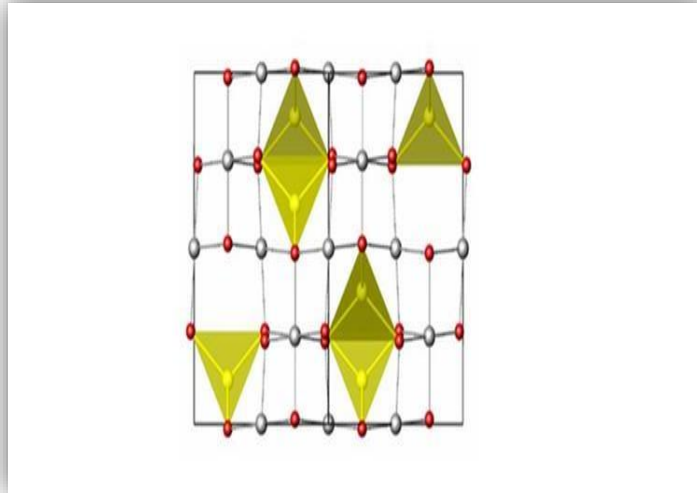


Figure.I.3 : structure cristalline du spinelle $MgAl_2O_4$ [5]

I.3. Description de la structure spinelle

I.3.1. Historique

Son nom vient du latin « SPINA » signifiant épine, en allusion à ses cristaux pointus à arêtes très nettes, Les premiers spinelles provenaient principalement du Sri Lanka, Certains rares spinelles du Sri Lanka peut avoir un changement de couleur allant du bleu violace au pourpre. La Figure I.4 montre les cristaux de spinelle dans leur gangue de calcite blanche c'est à-dire dans leur état brut [6].



Figure I.4. Cristaux de spinelle dans leur gangue de calcite blanche [6]

Chapitre I : Etude bibliographique

La structure spinelle a été déterminée pour la première fois par Bragg (1915) et Nishikawa (1915) [7-9] ; une description détaillée de cette structure a été donnée par divers auteurs [10-13]. Dans les oxydes de structure spinelle, les anions O^{2-} forment un réseau cubique à faces centrées, définissant des sites cationiques tétraédriques et octaédriques [14].

I.3.2. Les catégories de spinelles

Les spinelles de formule générale AB_2X_4 où A désigne un cation divalent et B un cation trivalent, tirent leur nom du minéral ($MgAl_2O_4$). Il existe à ce jour une centaine de composés synthétiques ayant une structure spinelle AB_2X_4 , la plupart étant des oxydes ($X=O$), mais il y a d'autres familles de spinelles telles que les sulfures ou les sélénures ($X=S, Se$).

A^{2+} : cation divalent comme Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Sn.

B^{3+} : cation trivalent comme Al, Ga, In, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni.

X : O, S, Se. Les trois catégories de spinelles sont définies par la nature du cation (B^{3+}).

Il existe la série de spinelle alumineux (Al^{3+}), des ferrifères (Fe^{3+}) et des chromites (Cr^{3+}), ces catégories indiquées dans le Tableau I.1.

Tableau I.1. Les trois catégories des spinelles [15].

Spinnelle sont alumineux	Spinelles ferrites	Spinelle chromites
Spinelle ($MgAl_2O_4$)	Magnetite ($FeFe_2O_4$)	Chromite ($FeCr_2O_4$)
Hercynite ($FeAl_2O_4$)	Jacobsite ($MnFe_2O_4$)	Magnésiochromite ($MgCr_2O_4$)
Gahnite ($ZnAl_2O_4$)	Franklinite ($ZnFe_2O_4$)	Zincochromite ($ZnCr_2O_4$)
Galaxite ($MnAl_2O_4$)	Magnésioferrite ($MgFe_2O_4$)	Manganochromite ($MnCr_2O_4$)

I.3.3. Structure cristalline des spinelles

La structure spinelle tire son nom du minéral $MgAl_2O$, dont elle représente l'arrangement cristallin typique. Dans cette structure, les anions O^{2-} forment un réseau cubique à faces centrées (CFC), créant des sites cationiques de type tétraédrique et

Chapitre I : Etude bibliographique

octaédrique. Les sites tétraédriques seront désignés par la notation A et les sites octaédriques par la notation B. Par extension, le terme “spinnelle” s’applique à tous les composés ayant la formule générale AB_2O_4 , où A et B sont des cations métalliques [15].

La maille unitaire est une maille rhomboédrique contenant deux groupes formulaires AB_2O_4 . Comme elle n'est pas commode pour décrire la structure, nous décrivons dans la suite la plus petite maille multiple cubique. Cette maille contient 32 atomes d'oxygène, qui définissent 32 sites B et 64 sites A. Seulement 8 sites A et 16 sites B sont occupés par des cations. La plus petite maille cubique contient donc 8 groupes formulaires de type AB_2O_4 .

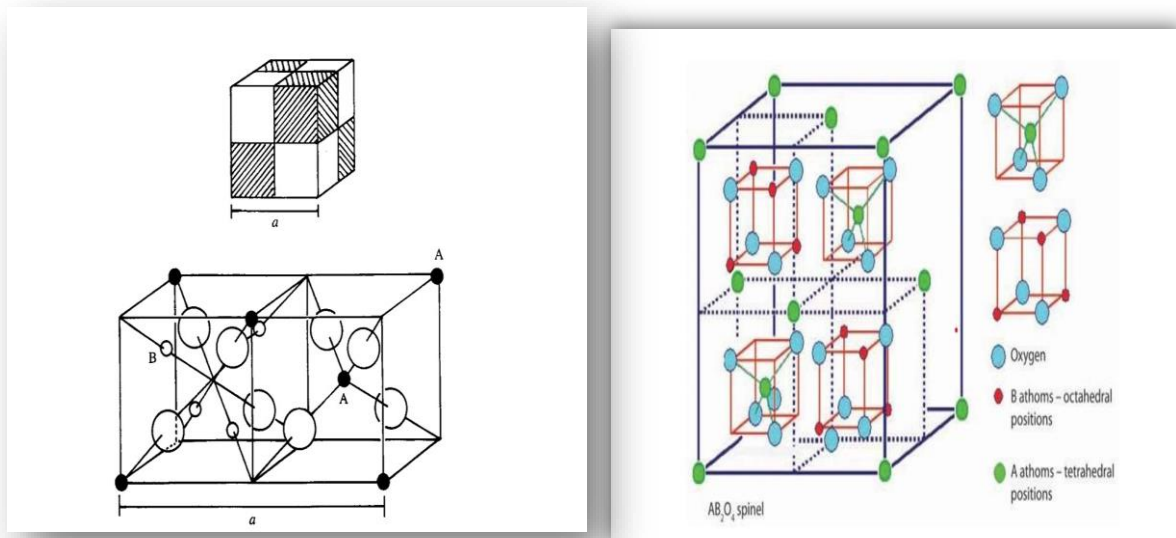


Figure I.5 : La structure spinelle AB_2O_4 [16]

On note a le paramètre de cette maille cubique. Pour décrire la structure, on divise la maille de paramètre a en 8 cubes, appelés octants, d'arêtes $a/2$. La Fig.I.5 montre les positions des cations et des anions dans deux octants adjacents. 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. Les sites A forment dans la maille cubique deux sous réseaux cubiques à faces centrées translattés l'un par rapport à l'autre de $a/4$ 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 de quatre des huit sommets de l'octant. Ils forment un tétraèdre inscrit dans un cube d'arête $a/4$ [17].

Chapitre I : Etude bibliographique

L'ensemble de la structure peut être ensuite décrite comme une succession de couches de polyèdres de coordination tétraédriques et octaédriques (Figure I.6)

- ✓ Les cations occupent le centre des tétraèdres (sites A) et des
- ✓ octaèdres (sites B) et les anions oxygène se trouvent au coin entre deux octaèdres et un tétraèdre [18]

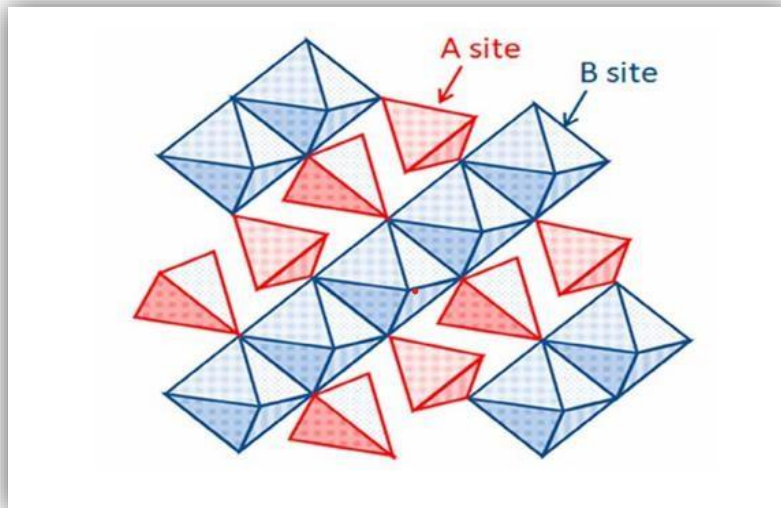


Figure I.6 : Représentation de polyèdres de la structure spinelle. [18]

I.3.4. Les différents types des spinelles

Il existe trois types de structures spinelles :

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

Il convient de noter que la configuration du spinelle peut influencer certaines de ses propriétés, notamment ses propriétés électroniques, magnétiques et optiques. Par exemple, le spinelle inverse peut présenter des propriétés magnétiques plus fortes en raison de la disposition des cations divalents dans les sites octaédriques [19].

I.3.4.1. Spinelle direct

Généralement, la distribution des cations est représentée par $[A]_T[B_2]_O O_4$. Où les sites tétraédriques sont occupés par les cations divalents et les sites octaédriques sont occupés par les cations trivalents. Dans ce cas, on parle de distribution normale et le spinelle est dit normal ou direct. Les spinelles directs les plus connus sont la ferrite de zinc ($ZnFe_2O_4$) et la ferrite de cuivre ($CuFe_2O_4$) [19].

I.3.4.2 Spinelle inverse

Les cations de B occupent les sites octaédriques et tétraédriques de ce type de spinelle, tandis que les cations A^{2+} occupent seulement les sites octaédriques. La ferrite de nickel ($NiFe_2O_4$), la ferrite de cobalt ($CoFe_2O_4$) et de la ferrite de magnétite (Fe_3O_4) sont des exemples sur les spinelles inverses [19].

I.3.4.3 Spinelles mixtes

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

Cette variante de la structure spinelle est dite spinelle mixte ou intermédiaire dans laquelle les cations divalents et les cations trivalents peuvent occuper à la fois les sites tétraédriques et les sites octaédriques de la structure spinelle. Cette configuration permet d'obtenir une plus grande variété de compositions chimiques et de propriétés. La présence de cations différents dans les sites tétraédriques et octaédriques peut modifier les propriétés du spinelle mixte. Par exemple, cela peut influencer la conductivité électrique, les propriétés

magnétiques, la couleur et d'autres caractéristiques physiques et optiques. Contrairement au spinelle normal (direct) et au spinelle inverse (indirect), dans lesquels les cations occupent exclusivement soit les sites tétraédriques, soit les sites octaédriques [19].

La figure I.7 donne un exemple pour chaque type de structure spinelle ; (a) un spinelle normal (MgAl_2O_4), (b) un spinelle inverse (NiFe_2O_4) et (c) un spinelle mixte ou complexe (CuAl_2O_4). Les polyèdres verts et violets correspondent respectivement aux sites d'occupation des métaux octaédriques et tétraédriques .

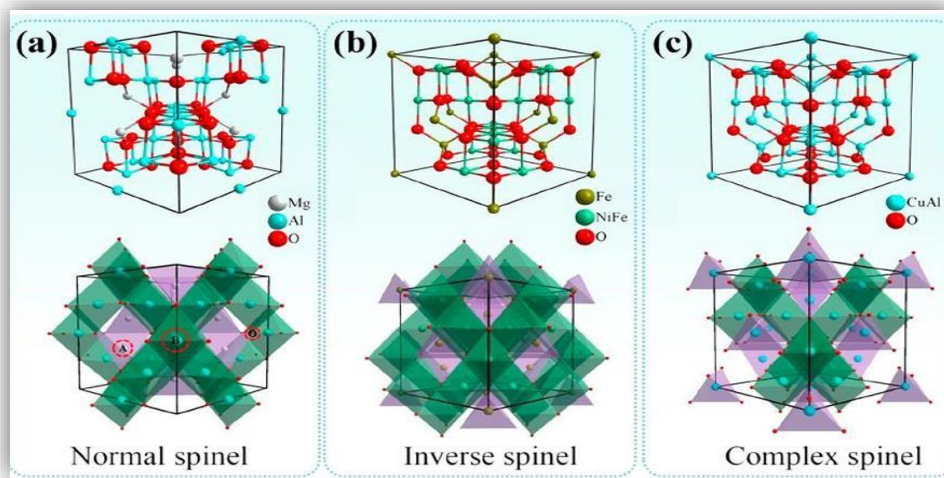


Figure I.7: Structures représentatives de la spinelle

I.3.5. Défauts dans la structure spinelle

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

- **Lacunes :** Les lacunes sont des sites vides dans la structure cristalline où des atomes devraient normalement se trouver. Elles peuvent se produire sur les sites tétraédriques (A) ou octaédriques (B) de la structure spinelle. Les lacunes peuvent affecter les propriétés électriques, magnétiques et chimiques du matériau [18.19].
- **Interstices :** Les interstices sont des sites supplémentaires entre les sites réguliers des ions dans la structure spinelle. Ces sites interstitiels peuvent être occupés par des ions étrangers, des défauts ponctuels ou des molécules d'eau. La présence

d'interstices peut influencer la densité, la conductivité électrique et les propriétés de diffusion des espèces chimiques [18.19].

- **Substitutions** : Les substitutions se produisent lorsque des ions d'un type sont remplacés par des ions d'un autre type dans la structure spinelle. Par exemple, un cation divalent peut être remplacé par un autre cation divalent de taille similaire. Les substitutions peuvent modifier les propriétés magnétiques, optiques et de conduction électrique du matériau [18.19].
- **Défauts de coordination** : Les défauts de coordination se produisent lorsque les cations ou les anions ne sont pas entièrement entourés par leurs voisins selon la coordination prévue par la structure spinelle. Ces défauts de coordination peuvent perturber les interactions chimiques et modifier les propriétés électriques, optiques et magnétiques du matériau [18.19].

I.3.5. Conditions de la structure spinelle

La stabilité de la structure spinelle dépend de plusieurs facteurs, notamment la taille et la charge des cations, la symétrie de la structure cristalline et les interactions entre les ions. Pour avoir une structure spinelle. Il est important de noter que la stabilité de la structure spinelle peut être influencée par d'autres facteurs tels que la température, la pression et la présence d'impuretés. Des variations dans ces conditions peuvent conduire à des modifications de la structure spinelle [19].

I.4. Propriétés de spinelle

I.4.1. Propriétés magnétiques

Le ferrimagnétisme peut être observé dans les spinelles en dessous de la température critique lorsque les sites T_d et O_h sont occupés par des cations métalliques avec des moments magnétique. Les propriétés magnétiques de ces matériaux dépendent de la nature des cations et leur répartition parmi les sites. Dans le cadre de la théorie développée par L. Néel, le ferrimagnétisme du spinelle est principalement dû à l'interaction spin-spin entre les ions métalliques du spinelle [20].

I.4.2. Les propriétés optiques

Les spinelles sont des matériaux transparents à la fois dans le domaine du visible et du moyen infrarouge (0.2 – 6 μm), En plus d'être optiquement isotropes ils ont un indice de réfraction se situant entre 1,712 et 1,736 alors que, les Gahnites possèdent un indice de réfraction plus élevé proche de 1,780 [19.20]

spinelles sont allo chromatiques, c'est-à-dire colorés par des ions métalliques (Éléments de transition), en petites quantités, qui vont faire varier la couleur suivant leur concentration dans le spinelle [19.20].

- Cr^{3+} (en coordination octaédrique) : rouge, rose.
- Fe^{3+} (en coordination octaédrique) : vert.
- Fe^{2+} (en coordination tétraédrique) : bleu, violet.

I.4.3. Les propriétés électroniques

La conduction électronique des spinelles est réalisée par le mécanisme de sauts d'électrons entre les cations occupant des sites cristallographiques équivalents. Ainsi du point de vue distance entre les sites, les transferts électroniques se font principalement entre les cations situés dans les sites octaédriques. En effet, la distance séparant deux sites octaédriques est plus faible que celle séparant deux sites tétraédriques ou deux sites de nature différente [19.20].

I.4.4. Propriétés optoélectroniques

Les propriétés optoélectroniques des oxydes de type spinelle (OMT), comme la plupart des oxydes de métaux de transition, sont directement reliées à leurs structures de bandes. De manière générale, la bande de valence (BV) est constituée d'orbitales d'oxygène pleines (orbitales $2p^6$) alors que la bande de conduction (BC) est constituée principalement d'orbitales du cation 3d vides, suivant la valeur de la bande interdite comme indique dans la figure I.8 [20.21].

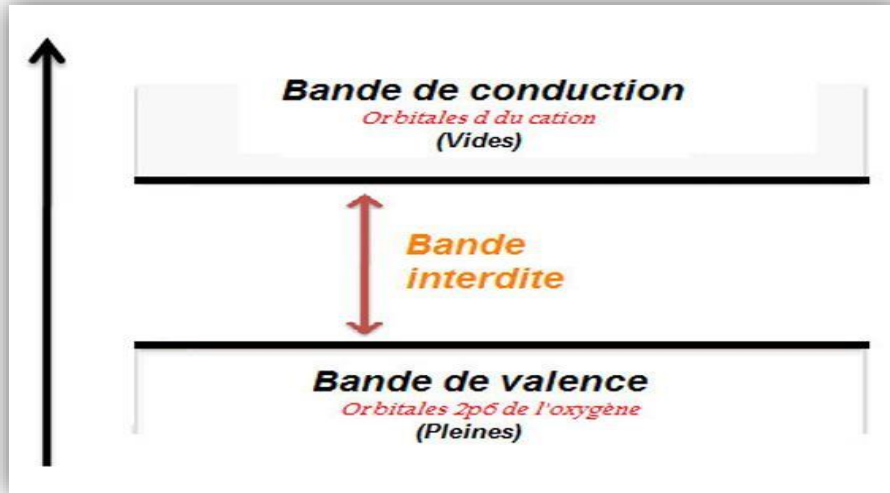


Figure I.8: Représentation simplifiée du diagramme de bande [21]

1.5. Notions de matériaux semi-conducteurs

Les matériaux peuvent être classés selon leurs propriétés électriques, on distingue les matériaux isolants, conducteurs et semi-conducteurs (figure I.9) [22].

- Isolants : sont très résistants au courant électrique, et les électrons sont fortement liés aux atomes du réseau, ce qui nécessite beaucoup d'énergie pour les libérer.
- Conducteurs : ont une faible résistance au courant, et de ce fait ; une partie des électrons possède une énergie suffisante pour se libérer presque totalement des forces d'interaction avec le réseau. Ils peuvent alors circuler facilement dans un champ électrique.
- Semi-conducteur est un corps dont la conductivité électrique croît avec la température. La semi-conductrice des oxydes mixtes résulte de leur écart à la stœchiométrie qui se manifeste par l'apparition de divers types de défaut (lacunes anioniques, cationiques). On peut classer les semi-conducteurs comme :
 - Semi-conducteurs de type n : les porteurs de charge majoritaires sont des électrons.
 - Semi-conducteurs de type p : la conductivité électrique est assurée par les trous positifs qui correspondent physiquement à des lacunes électriques. Les oxydes mixtes des métaux de transition sont susceptibles de présenter des propriétés semi-conductrices soit de type p, soit de type n [22].

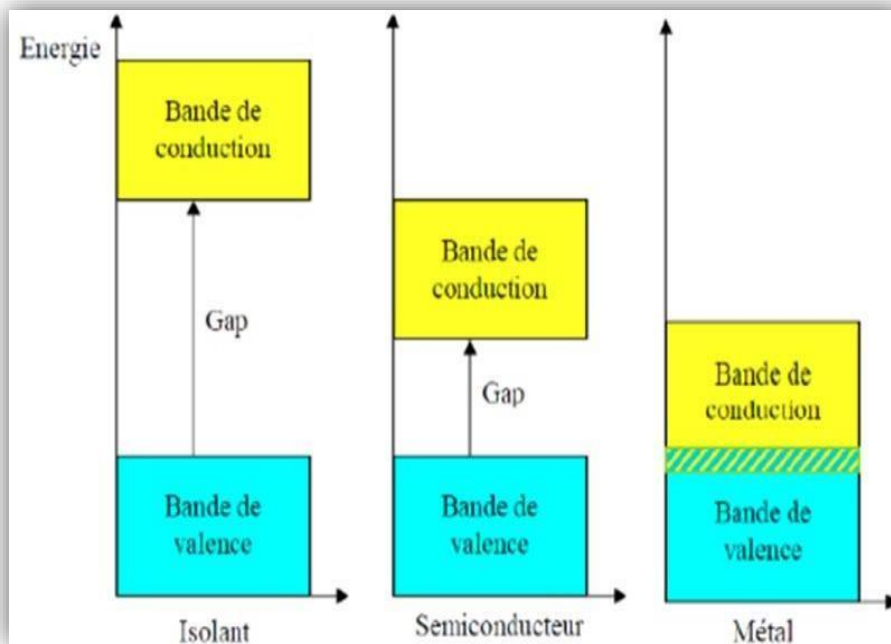


Figure I.9 : Structure des bandes d'énergie dans un isolant, un semi-conducteur et un conducteur [22]

I.6. Applications des oxydes spinelles

L'application principale des céramiques polycristallines transparentes concerne le domaine militaire. Les applications sont nombreuses : dômes de missiles, blindages transparents, hublots de caméras, hublots.

La joaillerie et l'horlogerie de luxe : Les spinelles transparents peuvent être utilisés pour la joaillerie et l'horlogerie de luxe, dans ce cas seule la transparence dans le domaine de longueurs d'ondes du visible est requise.

Les dispositifs à micro-ondes : Les ferrites sont intensément employées dans les dispositifs à micro-ondes, les têtes d'enregistrement magnétique "etc.". On a maintenant découvert que certains oxydes spinelles de métaux de transition à base de fer sont utilisables sous forme de couches minces comme matériau sensible pour des dispositifs de détection de l'infrarouge et de le convertir en chaleur avec un bon rendement [20.21].

Catalyse : La famille AB_2O_4 est l'une des familles les plus avantageux de composés cristallins pouvant être utilisés comme catalyseurs. Les propriétés physicochimiques des spinelles, telles que leur composition, leur structure, leur morphologie, leurs défauts et leurs substrats, ont été rationnellement ajustées par plusieurs méthodes. Ce réglage peut produire des spinelles avec une activité catalytique enrichi, ce qui pourrait encore accélérer les piles

à combustible, les batteries métal-air et les dispositifs de séparation de l'eau, prolonger leur durée de vie et réduire la polarisation [21.23].

Les applications futures du spinelle sont considérées comme étroitement liées aux enjeux environnementaux et énergétiques batteries métal-air et séparateurs d'eau. Enfin, les applications magnétiques, optiques, électriques et catalytiques au-delà de REL/ORR sont également abordées [21].

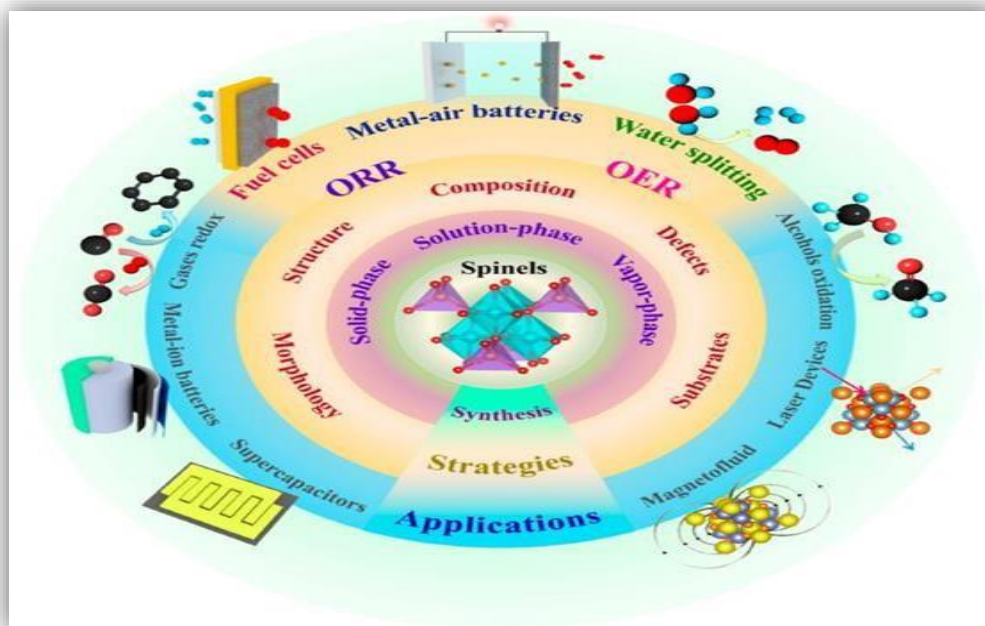


Figure I.10 : Méthodes de synthèse, stratégies et applications des spinelles [19].

Références bibliographiques

- [1] A. Benaïcha .Synthèse et propriété des oxydes $\text{LaFe}(1-x)\text{Cu}\text{XO}_3$, thèse de doctorat,Biskra (2018).
- [2] Saadi, S. Elaboration et Caractérisation des Films Minces d'Oxyde Spinel MgCr_2O_4 non Dopé et Dopés Ti en Utilisant la Technique Dip-coating (Doctoral dissertation, Université Ibn Khaldoun-Tiaret) (2020).
- [3] Dorcet, V. Etude de la relation entre structure et propriétés des pérovskites pseudo-cubiques du système $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{--BiFeO}_3$ (Doctoral dissertation, Limoges) (2008).
- [4] Isma, H. A. T. R. A. F. Calcul ab-initio des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des matériaux cubiques de types spinelles (Doctoral dissertation) (2018).
- [5] Nadjlala, A. Synthèse et caractérisation de l'oxyde mixte $\text{BiMM}'\text{O}_3$ par la méthode sol-gel.
- [6] R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer . Materials Science and Technology-vol.3B, Ed.VCH (1994).
- [7] H. D. Megaw - Crystal Structures: A Working Approach–Ed. Saunders Company (1973).
- [8] C.A. Jouenne - Traité de céramiques et Matériaux - Ed. Septima, Paris (1990).
- [9] D. W. Richerson - Modern Ceramic Engineering Properties, Processing, and Use in Design-2nd Ed. The University of Utah (1992).
- [10] W. D. Kingery, H. K. Bowen & D. R. Uhlmann - Introduction To Ceramics - 2nd Ed, Cambridge, Massachusetts (1975).
- [11] G. Aliprandi . Matériaux Réfractaires et Céramiques techniques - Ed. Septima,Paris (1996).
- [12] Chaima, A. Synthèse de spinelle $\text{Zn}(1-x)\text{Cu}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ par la méthode sol-gel pour un matériau cathode dans les piles à combustible.
- [13] Romaissa,BENZINA .Caractérisation physico-chimique des ferrites de cobalt $\text{CoFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ par voie sol-gel.
- [14] D. Guin, B. Baruwati, S.V. Manorama - A simple chemical synthesis of nanocrystalline AFe_2O_4 (A= Fe, Ni, Zn): an efficient catalyst for selective oxidation of styrene, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 242 (2005) 26-31

- [15] O. Vozniuk, T. Tabanelli, N. Tanchoux et al. Catalysts 8:332 (2018).
- [16] Tibermacine, W. - Etude structurale et propriétés des oxydes de structure spinelle $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider de Biskra) (2019).
- [17] S. Taouai. Synthèse et caractérisation d'un oxyde mixte ZnSb_2O_4 . Mémoire de Master, Université Mohamed Khider-Biskra. (2019)
- [18] Becheddad, L., & Becheddad, H. Synthèse, caractérisation et évaluation de l'activité photocatalytique du $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{4+}/\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ (Doctoral dissertation, Université Ibn Khaldoun-Tiaret) (2020).
- [19] A. Benaouad . Mémoire de master, Etude Des Propriétés Electroniques Et Optiques Du Matériau De Groupe Spinelle (Galaxite), Université de Mostaganem (2018).
- [20] Hamdani, H. Synthèse et caractérisation des nanoparticules de SrMn_2O_4 (Doctoral dissertation) (2023).
- [21] L. Amiri, M. Boceiri, A. Boulakhras . Mémoire de master, étude structurale et caractérisation spectroscopique des oxydes mixtes de type spinelle, Université deTiaret (2020).
- [22] Rania, B. S. Effet du dopage sur les propriétés physico-chimiques de l'oxyde mixte ZnAl_2O_4 . Mémoire de Master, Université Mohamed Khider –Biskra (2024).
- [23] A. Krimmel, V. Tsurkan, D. Sheptyakov & A. Loidl. Physica B 378–380, 583–584 (2006).

Chapitre II

***Méthodes de Synthèse et
Techniques de Caractérisation***

II. 1. Introduction

En chimie solide, les oxydes mélangés peuvent généralement exister sous forme solide, et il existe donc plusieurs façons de les préparer, où différents oxydes peuvent être mélangés pour former les substances souhaitées. Parmi les méthodes utilisées pour préparer des oxydes mixtes, on peut citer : Méthode céramique ; Méthode de coprécipitation ; Méthode sol gel

La méthode sol-gel pour la préparation d'oxydes mixtes a été choisie dans ce travail en raison de sa simplicité et de son efficacité, ainsi que de sa capacité à produire des matériaux avec une grande homogénéité et nanostructure

Ce chapitre comprend également une deuxième partie qui explique les techniques de caractérisation utilisées dans l'analyse des oxydes mixtes, telles que :

- Spectroscopie infrarouge (IR)
- Spectroscopie ultraviolette (UV)

II.2. Méthodes de synthèse

II.2.1 Méthodes sol gel

II.2.1.1 Historique

Le procédé sol-gel, découvert par Ebelmen en 1845, permet la formation de réseaux d'oxydes métalliques à partir de précurseurs en solution, par hydrolyse et condensation. Bien qu'il soit resté longtemps à l'état de découverte scientifique, ses premières applications industrielles n'apparaissent qu'à la fin des années 1930, avec le dépôt du premier brevet en 1939 [1].

Ce procédé, qualifié de « chimie douce », s'effectue à basse température, ce qui permet d'obtenir des matériaux amorphes transformables en verre ou en céramique [2]. Il repose sur la transformation d'un sol en gel via l'hydrolyse et la condensation, aboutissant à un réseau tridimensionnel d'oxydes. Le gel obtenu peut ensuite être séché et traité thermiquement pour produire le matériau final [3.4].

II.2.2. Principe du procédé Sol-gel

L'appellation sol-gel est une contraction des termes « solution-gélification » ; avant que l'état de gel ne soit atteint, le système est dans l'état liquide : il est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules ainsi que, selon le degré d'avancement de la réaction de polymérisation, de différents monomères partiellement hydrolysés. Cette dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide est appelée « sol ». La taille des particules solides, plus denses que le liquide, doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion ne soient pas surpassées par la gravitation. Le gel est constitué d'un réseau d'oxyde gonflé par le solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau en lui donnant un caractère rigide, non déformable (un gel peut présenter un caractère élastique, mais pas de viscosité macroscopique). Le gel correspond à la formation d'un réseau tridimensionnel de liaisons de Van der Waals [5].

II.2.2.1 Les précurseurs :

Le précurseur est un réactif chimique qui permet d'amorcer la réaction. Il s'agit souvent d'un alcoolate (alcoxyde de formule $M(OR)_n$: où M est un métal, par exemple Si ou Zr, et R un groupe organique alkyle C_nH_{n-1}) ou bien un sel métallique.

Il existe deux voies de synthèse sol-gel qui sont :

- **Voie inorganique ou colloïdale:** obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures...) en solution aqueuse, soumise à des interactions (force coulombiennes et liaison hydrogène). Par éliminations du solvant ou augmentation du rayon de la sphère d'interaction des particules devenant impossible, le système se fige. On obtient un gel physique dont la cohésion est assurée par les interactions électrostatiques. On peut revenir à l'état sol par simple agitation ou par ajout de solvant. : c'est un système thixotrope. Cette voie est peu chère mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques [6].

- **Voie métallo-organique ou polymérique** : obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie (c'est cette seconde voie qui nous intéresse particulièrement). Dans les deux cas, la réaction est initiée par hydrolyse permettant la formation de groupes M-OH puis intervient la condensation permettant la formation de liaisons M-O-M. Le gel obtenu est un gel chimique ou gel fort [6].



Figure II.1 : schéma représente Les deux voies de synthèse dans le procédé sol-gel [7].

II.2.3. Les étapes de la synthèse sol gel

II.2.3.1. La synthèse du « sol »

Le « sol » est une dispersion ou une suspension homogène et stable de particules colloïdales dans un liquide, où les particules solides doivent être plus denses que le liquide, mais suffisamment petites pour que les forces de dispersion prévalent sur la gravité. La stabilité de ce milieu colloïdal dépend d'un ensemble d'interactions, notamment électrostatiques, chimiques, telles que les liaisons hydrogène ou la complexation du soluté par le solvant, ainsi que des interactions physiques faibles, comme les forces de Van der Waals. Lorsque ces particules ou précurseurs réagissent entre eux par agrégation ou polymérisation, ils forment un réseau tridimensionnel interconnecté appelé « gel », structure stable et cohérente [8.9].

Le « sol » est généralement préparé à température ambiante, par ajout d'eau dans une solution organique acide ou basique contenant des précurseurs appropriés, ce qui déclenche la réaction d'hydrolyse. Ensuite, des réactions de condensation suivent progressivement, conduisant à la formation d'un réseau à viscosité infinie, appelé « gel » [10].

Réaction d'hydrolyse :



II.2.3.2. La formation du « gel »

Le gel se forme suite à une série d'étapes où les produits hydrolysés subissent une condensation progressive menant à la gélification du système. La condensation consiste en la conversion des fonctions hydroxy (M-OH) ou rarement alcoxy (M-OR) en espèces M-O-M. Deux types principaux de réactions de condensation peuvent avoir lieu :

M-OH + M-OR $\rightarrow$ M-O-M + ROH : condensation d'un groupe hydroxyle avec un groupe non hydrolysé libérant un groupement alcool.

M-OH + M-OH $\rightarrow$ M-O-M + H₂O : condensation de deux groupes hydroxyles avec expulsion d'eau [10.11].

Parallèlement, lors du dépôt du liquide sur le substrat, une évolution rapide et spontanée se produit. Les précurseurs sont rapidement concentrés à la surface du support par le drainage et l'évaporation des solvants. L'évaporation du solvant oblige les précurseurs à se rapprocher, augmentant ainsi les cinétiques de polymérisation et accélérant la formation du réseau. Cette compétition entre évaporation et gélification permet le contrôle de la porosité des dépôts. Elle constitue la transition sol-gel, qui représente le passage d'un système liquide à un état solide polymérique structuré [10.11].

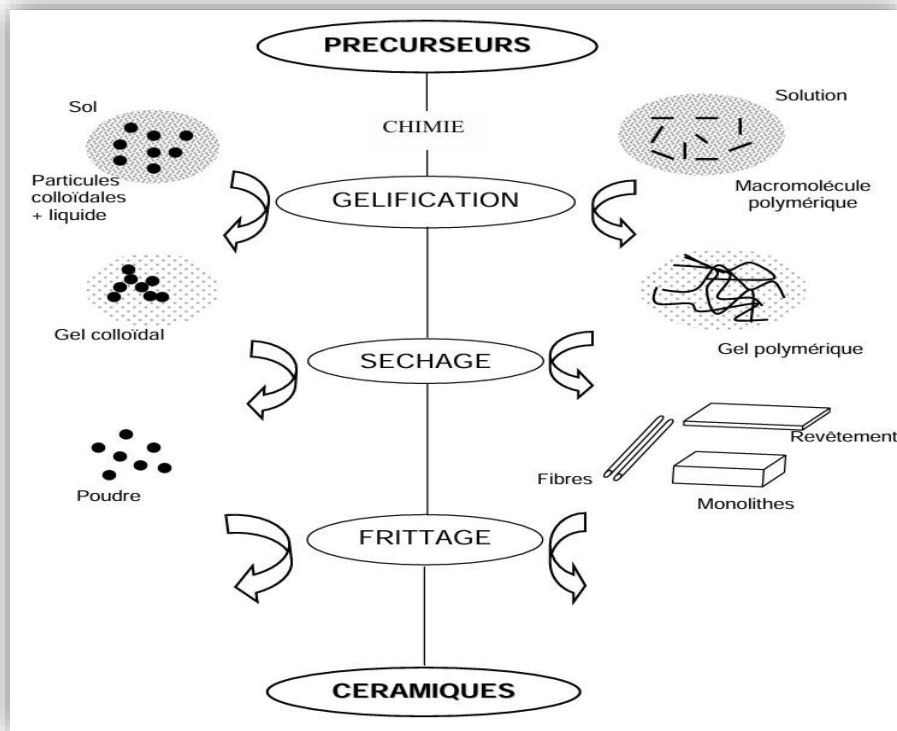


Figure.II.2 : Diagramme simplifié décrivant les étapes principales mises en jeu dans le procédé sol-gel [12]

II.2.3.3. Le séchage

L'obtention d'un matériau, à partir du gel, passe par une étape de séchage qui consiste à évacuer le solvant en dehors du réseau polymérique. Ce séchage peut entraîner un rétrécissement de volume. L'étape suivante est un traitement thermique à basse température (20 à 200°C) qui a pour but de faire évaporer les solvants piégés dans le gel (alcool, eau) et de poursuivre les condensations entre les groupes présents dans la couche. Le procédé de séchage permettant l'obtention du matériau Sol-gel nécessite que l'alcool ou l'eau, puisse s'échapper en même temps que le gel se solidifie. Le procédé d'évaporation se produit grâce aux trous et aux canaux existant dans le matériau Sol-gel poreux [13].

Ils existe différents types de séchage permettant d'obtenir des types de matériaux différents :

Les xérogels : Ce type de matériau est obtenu lorsque le sol subit un séchage à pression atmosphérique et à température ambiante ou légèrement supérieure. Le produit ainsi

préparé, présente une texture poreuse. Cette méthode a la caractéristique principale de générer un possible effondrement de la texture lors de l'évaporation des solvants [14].

Les aérogels : L'aérogel est obtenu par condensation du sol à température ambiante et à pression atmosphérique, il est caractérisé par une très grande porosité pouvant atteindre 90 % d'où une densité très faible. De plus la structure du réseau du gel est conservée. Cette méthode oblige à travailler avec des températures et des pressions élevées [14].

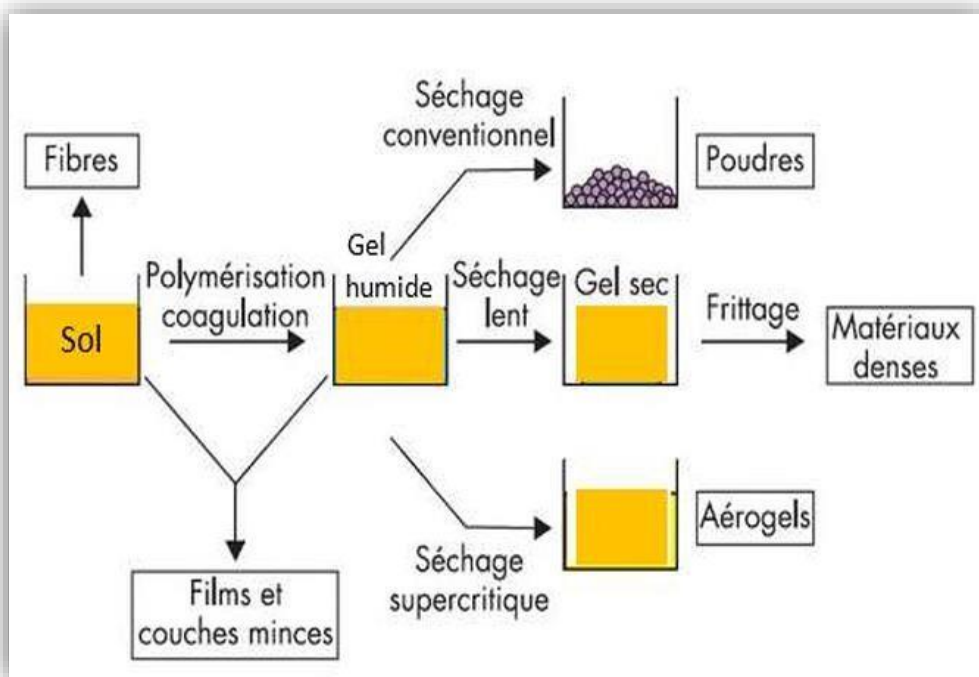


Figure II.3: Différentes méthode de séchage par voie Sol-Gel [14]

II.2.4 Paramètres influençant la vitesse de réaction

La structure finale du gel et ses propriétés dépendent des réactions d'hydrolyse et de condensation des précurseurs. Les vitesses de réaction dépendent de plusieurs paramètres dont il faudra tenir compte lors de la mise en œuvre du procédé.

La température : c'est le premier paramètre à considérer, qui intervient dans toute réaction chimique. Elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol, puis pendant le vieillissement ou le stockage. Plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides [15-18].

Le type et la concentration en précurseur : la concentration de précurseur dans le sol est importante surtout lors de la condensation : plus elle est faible, plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres ce qui retarde les réactions [15-18].

Le solvant : les précurseurs ne sont en général peu ou pas miscibles dans l'eau, exemple dans le cas des alcoxydes, il est donc nécessaire de mélanger ces précurseurs, l'eau dans un solvant commun. Il est alors préférable d'utiliser comme solvant l'alcool correspondant au -OR de l'alcoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles les réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réaction. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique. Le choix du solvant est également dicté par des impératifs de procédé (facilité de séchage, intégrité du matériau final), de toxicité éventuelle ou de contraintes environnementales (émission de composés organiques volatils) [15-18].

Le pH du sol : au vu des mécanismes mis en jeu lors de la gélification, le pH va jouer un rôle important dans l'évolution des réactions [15-18].

II.2.5. Les avantages et les inconvénients de la méthode sol-gel :

➤ Les avantages [19]

- Obtention des poudres fines
- La synthèse des matériaux se fait à des températures relativement basses en comparant à la méthode par voie solide, d'où une économie d'énergie thermique
- Contrôle de la structure et de la composition à l'échelle moléculaire
- La haute pureté
- L'homogénéité des produits finaux (car les réactifs sont mélangés aux niveaux moléculaire)
- La fabrication des matériaux à différentes formes physiques
- Possibilité de dopage relativement simple en phase sol
- Facile à mettre en œuvre et les équipements nécessaires pour la synthèse sont disponibles

➤ **Les inconvénients [19]**

- Le cout élevé pour la majorité des précurseurs
- Le temps du procédé est long (la durée d'obtention des gels peut varier d'heures à des jours)
- La production est volatile
- Un retrait du gel important lors du séchage

II.3. Techniques de Caractérisation

II.3.1. La spectroscopie infrarouge :

II.3.1.1. Définition de spectroscopie IR :

La spectroscopie infrarouge (parfois désignée comme spectroscopie IR) est une classe de spectroscopie qui traite de la région infrarouge du spectre électromagnétique. Elle recouvre une large gamme de techniques, la plus commune étant un type de spectroscopie d'absorption. Comme pour toutes les techniques de spectroscopie, elle peut être employée pour l'identification de composés ou pour déterminer la composition d'un échantillon. Les tables de corrélation de spectroscopie infrarouge sont largement présentes dans la littérature scientifique [7].

Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones :

- proche infrarouge : $\lambda = 0.8 \text{ à } 2.5 \text{ mm}$ (ou $\nu = 4000 \text{ à } 12500 \text{ cm}^{-1}$).
- moyen infrarouge : $\lambda = 2.5 \text{ à } 25 \text{ mm}$ (ou $\nu = 400 \text{ à } 4000 \text{ cm}^{-1}$).
- lointain infrarouge : $\lambda = 25 \text{ à } 1000 \text{ mm}$ (ou $\nu = 10 \text{ à } 400 \text{ cm}^{-1}$).

II.3.1.2 Principe

L'analyse est effectuée à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier, qui envoie échantillonner le rayonnement infrarouge et mesurer la longueur d'onde Absorption du matériau et force d'absorption. La figure (II.4) présente un schéma Spectromètre à transformée de Fourier. Le faisceau infrarouge de la source lumineuse est dirigé vers l'interféromètre Michelson modulera chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans un interféromètre, le faisceau atteint un séparateur. la moitié du faisceau est Aligned ensuite le miroir fixe et le reste passe par le séparateur et aligne le miroir mobile. Lorsque les deux faisceaux de lumière se recombinent, des interférences destructives ou L'aspect constructif dépend de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est Il est ensuite réfléchi par les deux miroirs vers l'échantillon, où l'absorption se produit. Faisceau Le détecteur d'arrivée est ensuite converti en un signal électrique. Signal du détecteur affichage sous forme d'interferogramme, c'est-à-dire de signature en fonction de l'intensité la position du miroir [20].

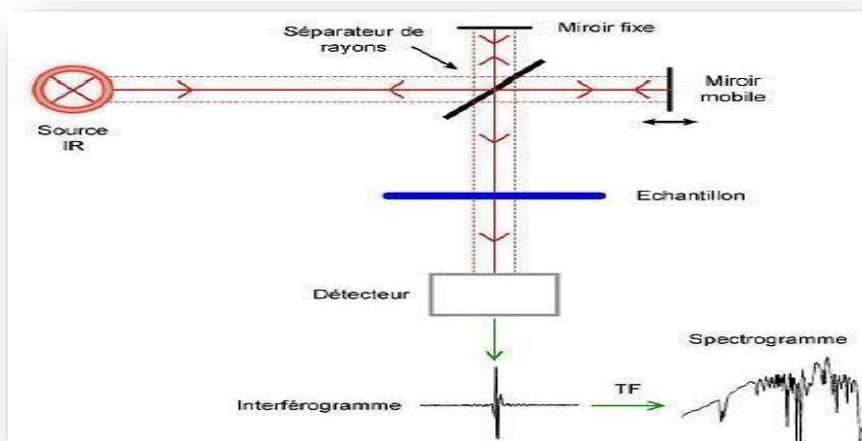


Figure II.4: Schéma d'un spectromètre de transformée de Fourier [21]

Les mesures ont été effectuées en réflexion diffuse. L'échantillon est mélangé avec KBr pour atténuer les pertes en énergie. La radiation pénètre à l'intérieur de l'échantillon, subit des effets de réflexion, réfraction, diffusion et absorption puis est réémise dans toutes les directions d'un espace hémisphérique. Les spectres d'absorption ont été réalisés dans le domaine du moyen infrarouge, correspondant à des nombres d'onde ($\bar{\nu} = 1/\lambda$) compris entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} [7].

L'appareil utilisé est spectromètre infrarouge à transformé de Fourier L'appareil utilisé est un spectromètre à transformée de Fourier FTIR-8400S de type SGIMADZU dans le domaine de longueurs d'ondes compris entre $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ [20].



Figure II .5 : Présentation de l'appareil infrarouge [20].

II.3.2. La spectroscopie ultraviolet (visible)

II.3.2.1. Définition de spectroscopie ultraviolet (visible)

La spectroscopie d'absorption dans l'UV et le visible est une méthode de caractérisation très commune dans Les laboratoires. Elle est basée sur la propriété de la matière et plus particulièrement certains matériaux, d'absorber certaines longueurs d'ondes du spectre UV Visible, où l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules [22].

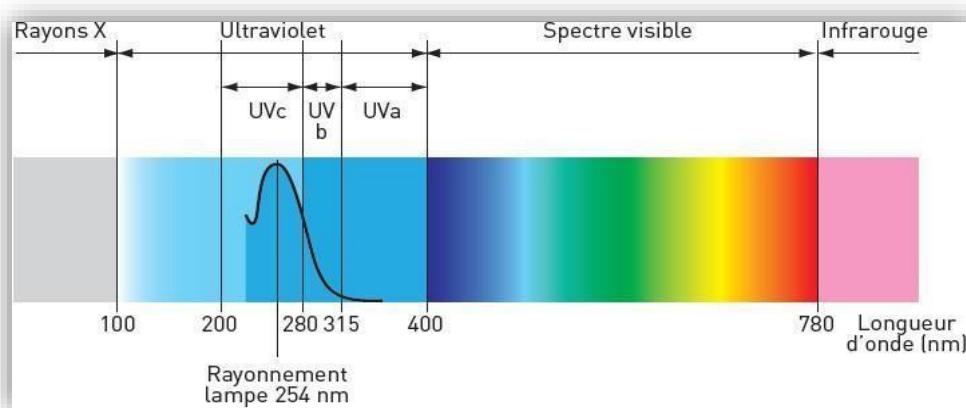


Figure II.6: Spectre d'absorption du rayonnement ultra-violet [22].

La spectroscopie ultraviolet-visible ou spectrométrie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu l'interaction entre les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (100nm-380nm), du visible (380nm-800nm) ou du proche infrarouge (800nm-1100nm) de spectromètre et de la matière. Les ions ou les complexe sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électroniques [4].

Le spectre électronique est la fonction qui relie l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde. Le spectre est le plus souvent présenté comme une fonction de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde selon la Loi de Beer-Lambert si la solution est suffisamment diluée [7] : $A = \text{Log } I/I_0 = \epsilon l C$

- A : absorbance
- ϵ : coefficient d'absorbance (l/cm. mol)
- l : longueurs de la cuve en cm
- C : concentration de la solution en mol/l

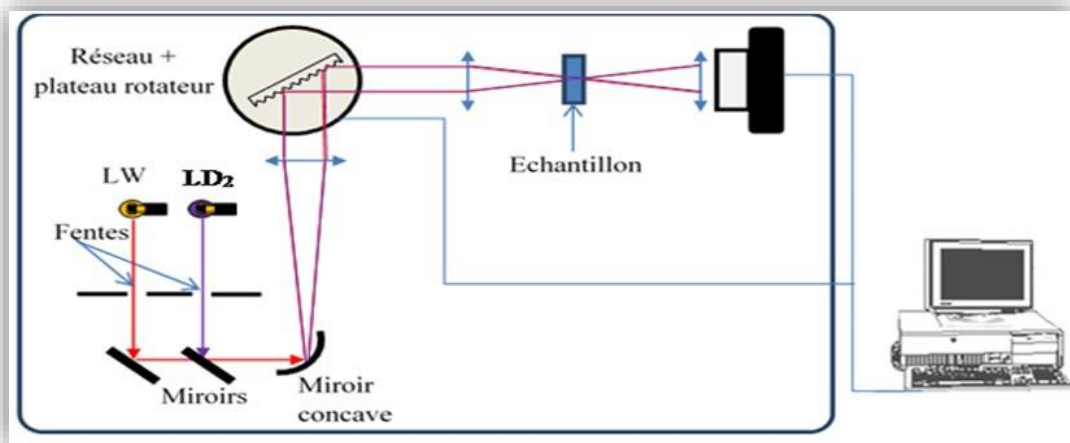


Figure II.7: Schéma descriptif du dispositif expérimental utilisé dans la mesure des spectres UV-Visible [15].

II.3.2.2 Absorption optique UV-visible

II.3.2.2.1 Principe

Lors de l'absorption optique, l'énergie du photon absorbé est donnée à un électron, qui est ainsi transféré de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC). L'énergie entre la partie inférieure de la BC et la partie supérieure de la BV est l'énergie de bande interdite, appelée souvent énergie du gap E_g . L'absorption ne peut avoir lieu que si l'énergie du photon $h\nu$ soit supérieure à E_g (Figure II.8) [23].

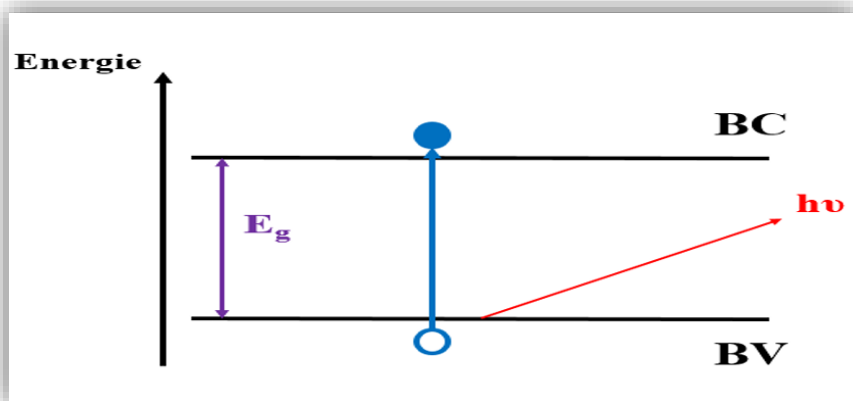


Figure II.8: Absorption optique bande à bande entre la bande de valence occupée et la bande du conduction inoccupée [23].

II.3.2.2.2 Mesure du gap optique

On parle de gap direct, lorsque le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont face à face (même valeur de k) (Figure II.9.a). La nature du gap joue un rôle essentiel dans l'interaction rayonnement matière, et donc dans le fonctionnement des composants utilisés en optoélectronique. Alors que pour le gap indirect, le maximum de la bande de valence n'est pas en face du minimum de la bande de conduction (différents vecteurs d'onde k) (Figure II.9.b) [24].

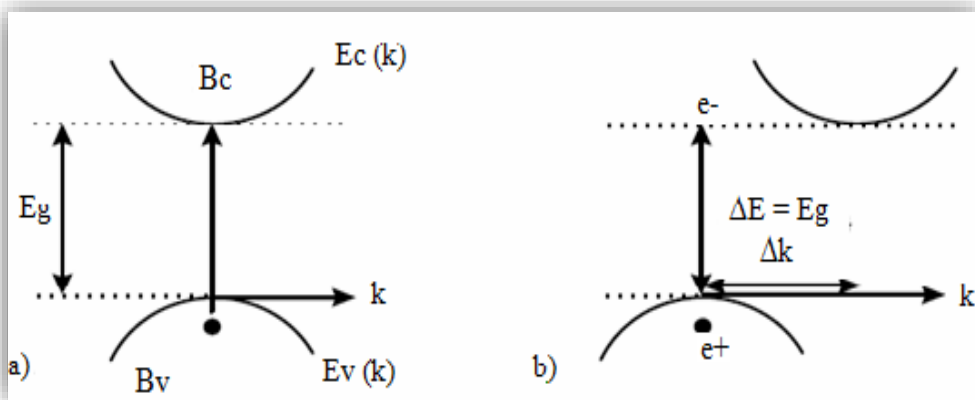


Figure II.9: Structure de bande d'un semi-conducteur à gap: a) direct, b) indirect [25]

Le gap optique est calculé à partir du modèle de Tauc dans la région de forte absorption :

$$(\alpha h\nu) = A[h\nu - E_g]^n \quad \text{Equ (1)}$$

Où n est un entier dépendant de la nature de transition ; dans le cas d'un gap direct, $n=1/2$ et alors que pour un gap indirect, $n=2$, h est la constante de Planck, ν est la fréquence, A est une constante qui dépend des propriétés du matériau et (α) est le coefficient d'absorption déterminé à partir des mesures expérimentales de l'absorbance (A) suivant la relation [26]

$$\alpha = \frac{2,3026A}{d} \quad \text{Equ (2)}$$

Où d est l'épaisseur de l'échantillon. En extrapolant la courbe à ordonnée nulle c'est-à-dire pour $(\alpha h\nu) n = 0$, nous en déduisons la valeur expérimentale du gap optique E_g (figure II.10).

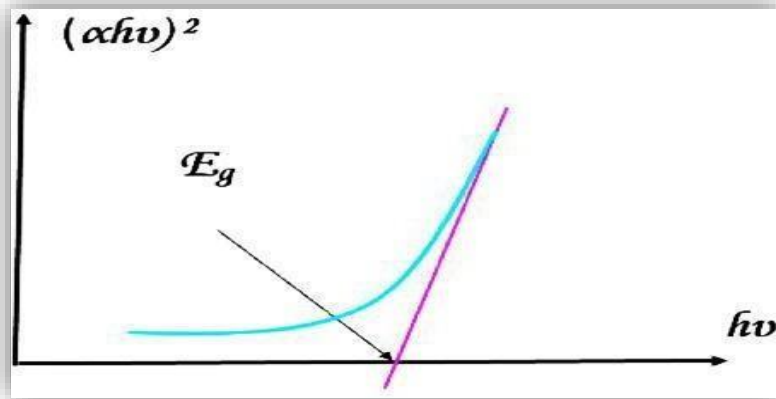


Figure II.10 : Détermination du l'énergie de gap [27]

Références bibliographiques

- [1] Saadi, S. Elaboration et Caractérisation des Films Minces d'Oxyde Spinel $MgCr_2O_4$ non Dopé et Dopés Ti en Utilisant la Technique Dip-coating (Doctoral dissertation, Université Ibn Khaldoun-Tiaret) (2020).
- [2] C.J.Brinker et G.W.scherer ;The physics and chimistry of sol-gel processing.sol- gel science San Diego:Academicpress,page 908(1990).
- [3] J.phalippou ; une nouvelle voie de synthèse d'oxyde:application aux verres.Industrie céramique,N813(02),.page 131-138(1987).
- [4] A.C.Pierre. Introduction aux procédé sol-gel.,Paris : septima , page199(1992).
- [5] S,Kebaili .Effet de dopage à l'erbium sur les propriétés physique et photocatalytique de couches minces de TiO_2 . Mémoire de Master, Université de Boumerdès (2017)
- [6] Hamd .W, Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couche minces de SnO_2 (Doctoral dissertation, Limoges), (2009).
- [7] H.Ben Chaira. Préparation, caractérisation et propriétés optique des pérovskites $BiFe_{1-x}(Cr_{x/2}Al_{x/2})O_3$. Mémoire de Master, Université Mohamed Khider –Biskra (2023)
- [8] Chadli, I. Synthèse et caractérisation des sels précurseurs Par la méthode solgel (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra) (2017).
- [9] Sayah Yamina, Z. N. Synthèse et caractérisation physico-chimique de l'oxyde mixte $Bi_{1-x}M_xFeO_3$ (M= Na) (2020).
- [10] Hamdani, H. Synthèse et caractérisation des nanoparticules de $SrMn_2O_4$ (Doctoral dissertation) (2023).
- [11] BOUKERIKA, A. Elaboration par voie sol-gel et caractérisation des matériaux inorganiques de type grenats $(Y, Lu)_3Al_5O_{12}$ activés aux ions cérium, (Doctoral dissertation, Université de Jijel) (2014).
- [12] Bazine, A., & Ferah, M. S. Elaboration par sol-gel et caracterisation d'oxyde metallique (type : α - Fe_2O_3) aux propres photocatalytiques (Doctoral dissertation, Université Frères Mentouri-Constantine 1) (2017).
- [13] Bourih Ikram, B. S. Synthèse et caractérisation d'oxyde mixte de type $LaCo_{1-x}Al_xO_3$. Mémoire de Master, Université Mohamed Khider –Biskra (2020).
- [14] S.Ghellaba. Substitutions cationiques et caractérisation des oxydes complexes de type Pérovskite $Sr_{0.85}Ce_{0.15}Fe_{1-x}Ni_xO_3$. Mémoire de Master, Université Mohamed Khider – Biskra (2023)

- [15] Rania, B. S. Effet du dopage sur les propriétés physico-chimiques de l'oxyde mixte ZnAl_2O_4 . Mémoire de Master, Université Mohamed Khider –Biskra (2024)
- [16] Khachane, M. Etude des matériaux ferroélectriques (céramiques et couches minces à base de niobates alcalino-terreux) et multicouches ferroélectriques-catalytiques pour capteur gaz (Doctoral dissertation, Université du Sud Toulon Var) (2007).
- [17] Berrier, E. Élaboration par voie sol-gel et étude structurale de verres de silice destinés à la fabrication de fibres microstructurées (Doctoral dissertation, Lille 1). (2005).
- [18] Amani, G. Synthèse par voie sol-gel et caractérisation des oxydes pérovskite $\text{CeNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ et $\text{CeNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$.
- [19] Benchouk, A. CE poxydation du cyclohexne par le 2% T iO₂-SiO₂, Mémoire de master, Université Abou -Bakr Belkaid .Tlemcen(2008).
- [20] Mebarki Torkia, B. I. Etude de l'énergie de Gap des oxydes pérovskite $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,3$) Mémoire de Master, Université Mohamed Khider –Biskra (2022)
- [21] Rania, T. Synthèse et caractérisation d'un nouveau matériau à base des métaux de transition Mémoire de Master, Université Mohamed Khider –Biskra (2024)
- [22] Harbouche, A. Simulation numérique des écoulements dans une station de désinfection de l'eau par ozonation ,Projet de fin d'études, Université Saad Dahlab de Blida 1 (2022)
- [23] M. Aymen Yangui, Etude des propriétés optiques et structurales des matériaux hybrides organiques-inorganiques à base de Plomb : émission de lumière blanche, Thèse de Doctorat Université Paris-Saclay et Université de Sfax (2016)
- [24] A. Mebrek. Elaboration et caractérisation de céramiques ZnO-TiO_2 . Thèse de Doctorat Université Badji mokhtar Annaba (2018)
- [25] Chovet, A., Masson, P. Physique des semi-conducteurs. École Polytechnique, Universitaire de Marseille (2004)
- [26] H. M. Pathan, J. D. Desai , C. D. Lokhande. Applied Surface Science, 202: 47–56 (2002)
- [27] Labrèche , Fayçal. Elaboration et caractérisation des films minces d'oxyde de titane pur et dopés Nd et Ag , Thèse de Doctorat, Université de Jijel (2018)

Chapitre III
Résultats et discussion

III.1. Introduction

Ce chapitre décrit les conditions expérimentales adoptées dans le cadre de ce travail pour la préparation des échantillons sous forme de poudre et leur caractérisation. Nous décrirons dans un premier temps le protocole expérimental utilisé pour l'élaboration d'un oxyde mixte de type spinelle ($\text{Mg}_{0.5} \text{Zn}_{0.5}\text{Cr}_2\text{O}_4$ et $(\text{Mg}_{0.5} \text{Zn}_{0.5}) (\text{Al}_{0.5}\text{Cr}_{1.5})\text{O}_4$ à partir d'un mélange des différentes nitrates métalliques. La dernière partie de ce chapitre est consacrée aux techniques de caractérisation utilisées pour étudier les propriétés structurales, de la poudre obtenue.

III.2. Les produits de départ

Les produits qui ont été utilisés dans la synthèse que leurs caractéristiques sont regroupées dans le tableau III.1

Tableau III.1 : Les produits de départ

Nom	Nitrate de magnésium hexahydraté	Nitrate de chrome(III) nonahydraté	Nitrate d'aluminium nonahydraté	Nitrate de zinc	Acide citrique monohydraté
Formule chimique	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Masse molaire (g/mol)	256.41	400.15	375.13	297.48	210.14
Pureté (%)	99	99	99	98	99.5
Fournisseur	BIOCHEM Chemopharma	BIOCHEM Chemopharma	Fluka chemika	BIOCHEM Chemopharma	VWR Chemicals
Image					

III.3 La synthèse par la méthode sol-gel

Pour la préparation des oxydes mixtes de type spinelle $(Mg_{0.5} Zn_{0.5})Cr_2O_4$ et $(Mg_{0.5} Zn_{0.5}) (Al_{0.5}Cr_{1.5})O_4$, la méthode sol-gel a été utilisée. Cette méthode repose sur l'utilisation de l'acide citrique comme agent complexant. L'acide citrique est particulièrement efficace pour la synthèse de ces échantillons, en raison de sa capacité à chélater les ions métalliques et à former des complexes solubles et très stables. Afin d'assurer une complexation optimale, la condition suivante a été respectée : la somme des quantités de matière d'acide citrique doit être égale à la somme des quantités de matière des ions métalliques ($\sum n_{\text{acide citrique}} = \sum n_{\text{métaux}}$ [1].

Les quantités des réactifs et le volume de solvant pour préparer 10g d'oxyde sont résumées dans le **tableau III .2** et **tableau III.3**.

Tableau III.2 : Quantités des produits de départ pour élaborer 10g d'oxyde

		Les masses en grammes				
	Oxydes	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	C ₆ H ₈ O ₇ ·H ₂ O
X = 0	$(Mg_{0.5} Zn_{0.5}) Cr_2O_4$	6.023	37.602	6.988	/	29.620
X = 0.1	$(Mg_{0.5} Zn_{0.5}) Al_{0.5} Cr_{1.5}O_4$	6.4005	29.963	7.425	9.363	31.470

Tableau III.3 : Volumes de l'eau distillée pour dissoudre les sels précurseurs de nitrates et l'acide citrique.

		Volumes l'eau distillée (ml)				
	Oxydes	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	C ₆ H ₈ O ₇ ·H ₂ O
X = 0	$(Mg_{0.5} Zn_{0.5}) Cr_2O_4$	30.115	188.01	34.94	/	148.1
X = 0.1	$(Mg_{0.5} Zn_{0.5}) Al_{0.5} Cr_{1.5}O_4$	31.999	149.815	37.125	46.815	157.351

III.3.1 La synthèse ($Mg_{0.5} Zn_{0.5}$) Cr_2O_4

Le composé spinelle ($Mg_{0.5} Zn_{0.5}$) Cr_2O_4 a été obtenu par la dissolution nitrate de magnésium ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), nitrate de zinc ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) et nitrate de chrome (III) ($Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), chacun dans un volume approprié d'eau distillée (Tableau III.2 et III.3), sous agitation magnétique, à température ambiante pendant une durée de 20 à 30 minutes. Les trois solutions ainsi préparées ont ensuite été mélangées pour obtenir une solution homogène. La solution a ensuite été chauffée progressivement à une température comprise entre 85°C et 90°C, sans la dépasser.

Une solution aqueuse d'acide citrique a été préparée par dissolution de 29.6209 g d'acide citrique ($C_6H_8O_7$) dans 148.104 ml d'eau distillée, puis ajoutée goutte à goutte au mélange à l'aide d'une burette, tout en maintenant l'agitation magnétique, jusqu'à vidange complète de la solution acide. La solution a été maintenue à la même température jusqu'à formation du gel.

Ce gel obtenue est placé à l'étuve 24 h à 100 °C, la poudre obtenue est broyée pendant 1h et calcinée dans un four à température 900°C et la vitesse 5°C /min pendant 6 heures.

III.3.2 La synthèse ($Mg_{0.5} Zn_{0.5}$)($Al_{0.5} Cr_{1.5}$) O_4

Le composé ($Mg_{0.5} Zn_{0.5}$)($Al_{0.5} Cr_{1.5}$) O_4 dopé au site B avec du nitrates d'aluminium $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, où nous avons utilisé les même étapes qui ont été mises en œuvre dans la préparation de ($Mg_{0.5} Zn_{0.5}$) Cr_2O_4 .

Les étapes de la synthèse de ($Mg_{0.5} Zn_{0.5}$)($Al_{0.5} Cr_{1.5}$) O_4 sont illustrées sur la figure III.1 et la figure III.2



Peser précisément 6,4005 g de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, puis les dissoudre dans 31,999 mL d'eau distillée.



Peser précisément 29.963 g de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, puis les dissoudre dans 149.815 mL d'eau distillée.



Peser précisément 7.425g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, puis les dissoudre dans 37.125 mL d'eau distillée.



Peser précisément 9.363 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, puis les dissoudre dans 46.815 mL d'eau distillée.



Peser précisément 31.470 g de $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)$, puis les dissoudre dans 157.351 mL d'eau distillée.

Figure III.1: Les étapes de préparation des précurseurs



Figure III.2: Les étapes de la synthèse $(\text{Mg}_{0.5} \text{Zn}_{0.5})\text{Cr}_2\text{O}_4$ et $(\text{Mg}_{0.5} \text{Zn}_{0.5})(\text{Al}_{0.5}\text{Cr}_{1.5})\text{O}_4$ par la méthode citrate

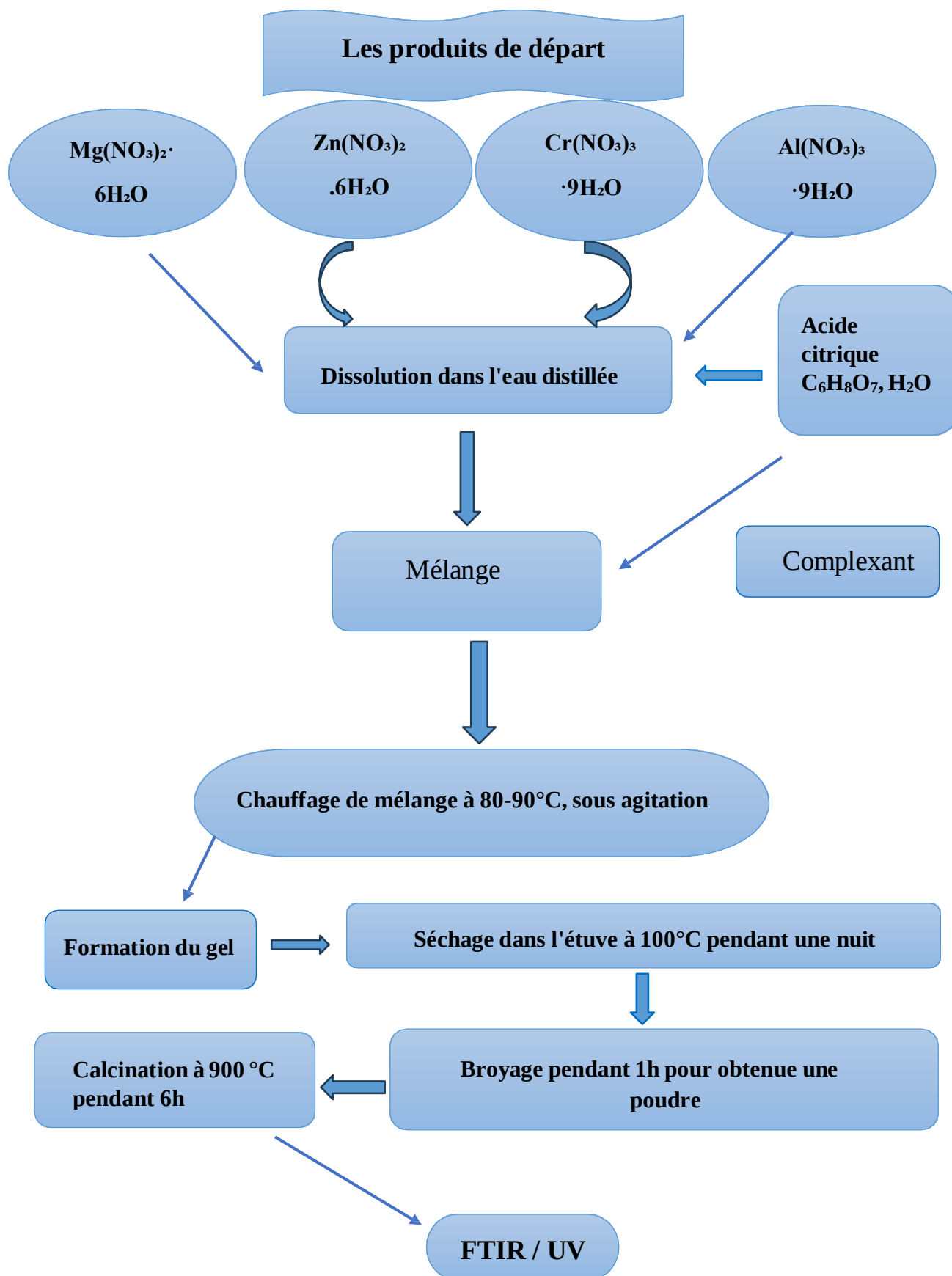
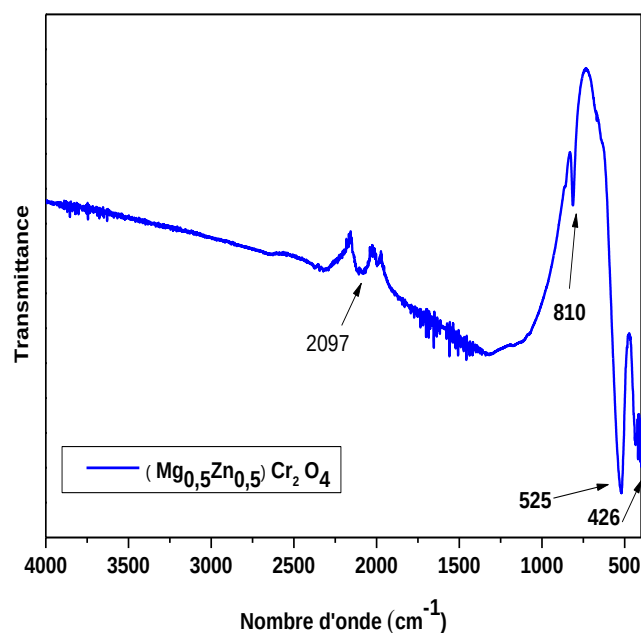


Figure III.3: Organigramme résumant la méthode d'élaboration des poudres d'oxyde par la $(\text{Mg}_{0.5} \text{Zn}_{0.5}) \text{Cr}_2 \text{O}_4$ et $(\text{Mg}_{0.5} \text{Zn}_{0.5}) (\text{Al}_{0.5} \text{Cr}_{1.5}) \text{O}_4$ méthode sol-gel

III.4. Caractérisation par infrarouges à transformée de Fourier (FTIR)

Les spectres Infrarouge en transmission ont été réalisés sur un spectrophotomètre à transformée de Fourier FT.IR-8400s. Les longueurs d'onde étudiées sont comprises entre $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$. La technique de granulé de KBr a été utilisée (1mg d'échantillon pour 300 mg de matrice de KBr).

Les spectres infrarouges relatifs à l'oxyde spinelle $(\text{Mg}_{0.5} \text{Zn}_{0.5}) \text{Cr}_2 \text{O}_4$ et $(\text{Mg}_{0.5} \text{Zn}_{0.5}) (\text{Cr}_{1.5} \text{Al}_{0.5}) \text{O}_4$ calcinés à 900°C pendant 6 heures sont présentés sur la figure (III.4).



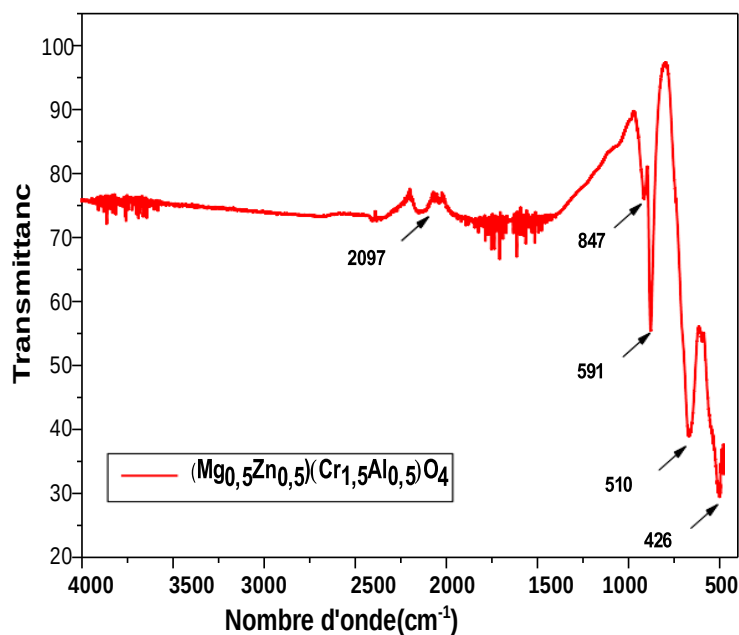


Figure.III.4 : Spectres IRTF pour les compositions $(\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{Cr}_2\text{O}_4$ et $(\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})(\text{Cr}_{1.5}\text{Al}_{0.5})\text{O}_4$, préparées par la méthode sol-gel et calcinées à une température de 900 °C

Tous ces spectres sont de forme presque similaire. Chaque spectre montre des bandes d'absorption fortes et bien définies, typiques des oxydes de spinelle [2,3]. Les forts pics observés entre 400 cm^{-1} et 600 cm^{-1} sont les liaisons M-O aux sites tétraédriques et octaédriques de la structure spinelle [4,5].

Ce résultat est également en accord avec celui de Waldron [3], affecté les bandes basses fréquences au groupe octaédrique ($400 \leq \nu \leq 450 \text{ cm}^{-1}$) et les bandes hautes fréquences au groupe tétraédrique ($525 \leq \nu \leq 600 \text{ cm}^{-1}$). Ces bandes se déplacent vers des nombres d'onde plus courts en augmentant la substitution du Cr par l'Al (Figure III.5). Ceci est supposé être le résultat de deux positions cristallographiques différentes des cations B existant dans le réseau spinelle.

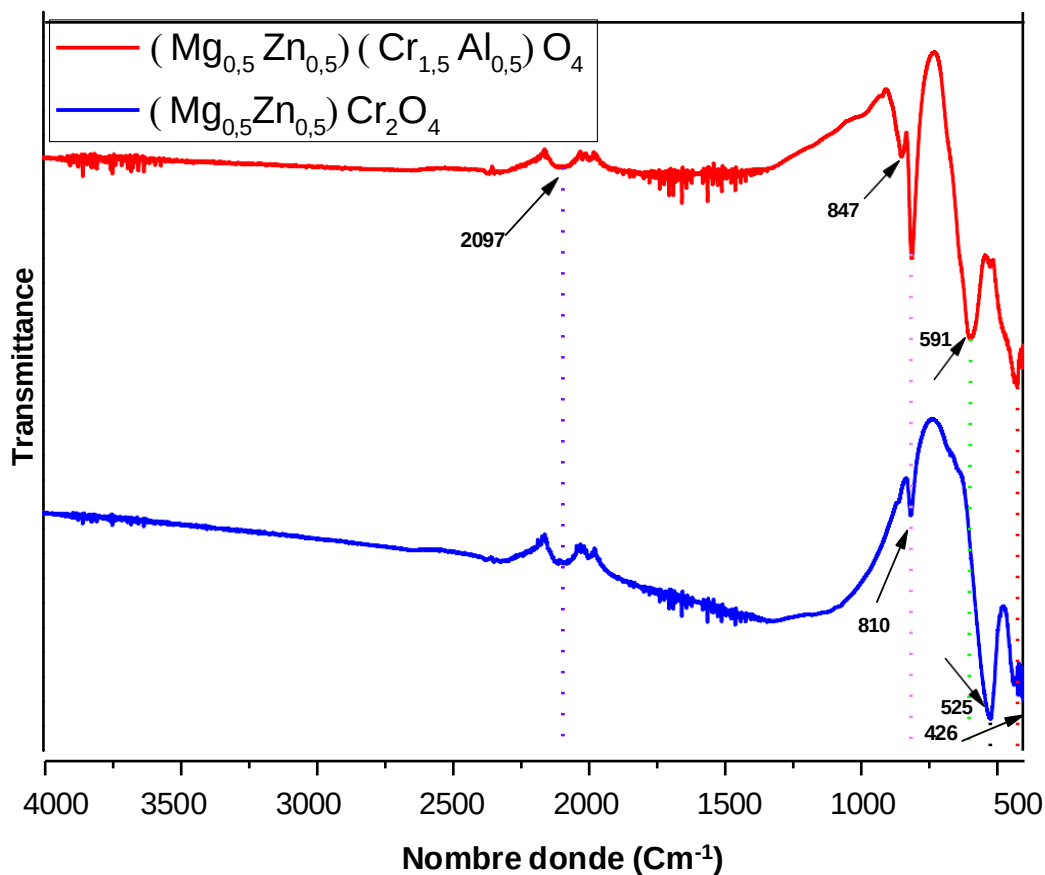


Figure III.5 : Spectres IRTF comparaison entre les deux composés $(\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{Cr}_2\text{O}_4$ et $(\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})(\text{Cr}_{1.5}\text{Al}_{0.5})\text{O}_4$, préparées par la méthode sol-gel et calcinées à une température de 900 °C

Les légers décalages des pics d'absorption à 525 cm^{-1} et 591 cm^{-1} dans le échantillon dopé avec $x = 0,1$ suggèrent que le dopage de Al et n'a pas perturbé de manière significative la structure cristalline de $(\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{Cr}_2\text{O}_4$ [6]. De plus, le pic à 847 cm^{-1} était indicatif de la présence d'ions nitrate piégés (NO_3^-) au sein des hétéro structures MgZnCrO , correspondant aux vibrations symétriques et asymétriques de la liaison N–O [7].

Selon J. Tiburcio et al. [8], l'ajout de Al en tant qu'agent dopant peut augmenter la quantité de groupes nitrate (NO_3) piégés dans la structure, résultant des résidus de réactif lors de la synthèse. Ce phénomène pourrait expliquer la présence du pic à 847 cm^{-1} spécifiquement dans les échantillons dopés, car il est probablement associé aux modes de vibration des ions NO_3^- incorporés en raison du dopage à l'Al. Par conséquent, un pic à 810 cm^{-1} dans les matériaux MgZnCrAlO indique la cristallinité du matériau [9].

Dans notre étude, nous avons observé des pics similaires pour les deux échantillons. Enfin, la bande nette observée à 2097 cm^{-1} était indicative de la présence de dioxyde de carbone atmosphérique dans les échantillons [10].

III.5. Caractérisation par spectromètre ultraviolet -visible

III.5.1. Analyse des spectres UV-Visible

Les mesures d'absorption optique ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre UV-visible-NIR de type Perkin Elmer Lambda 950 à partir des données du spectre d'absorption UV-Visible dans la gamme spectrale (200-800 nm).

L'effet du dopage par le dopant Al sur les propriétés optiques de $(\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{Cr}_2\text{O}_4$ a été étudié à température ambiante en enregistrant leurs spectres UV-Vis, comme le montre la figure III.6

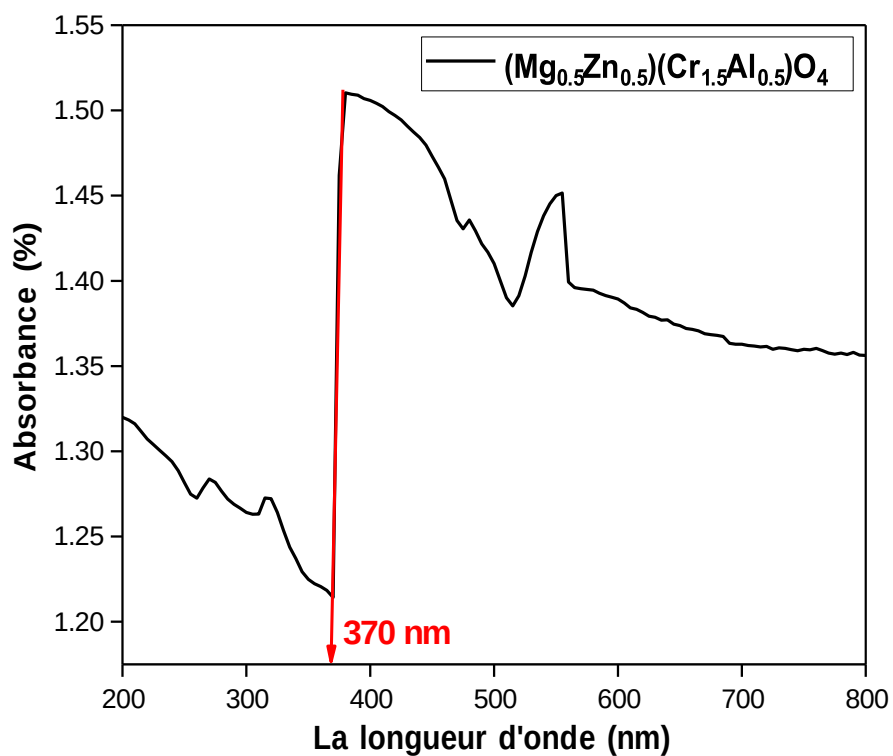
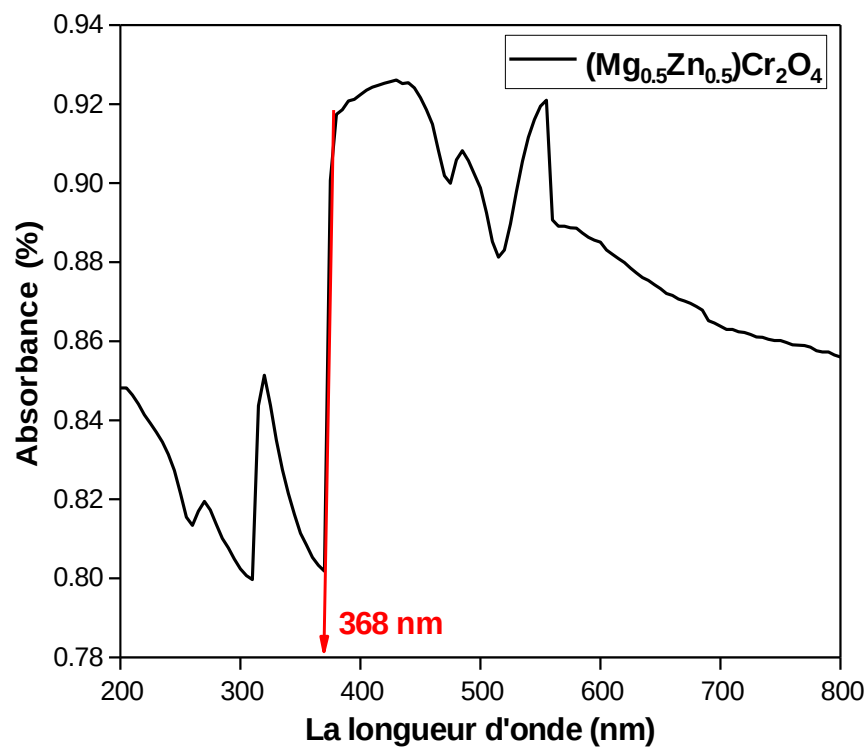


Figure III.6 : Spectres d'absorptions UV-Visible pour les compositions

$(\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{Cr}_2\text{O}_4$ et $(\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})(\text{Cr}_{1.5}\text{Al}_{0.5})\text{Cr}_2\text{O}_4$

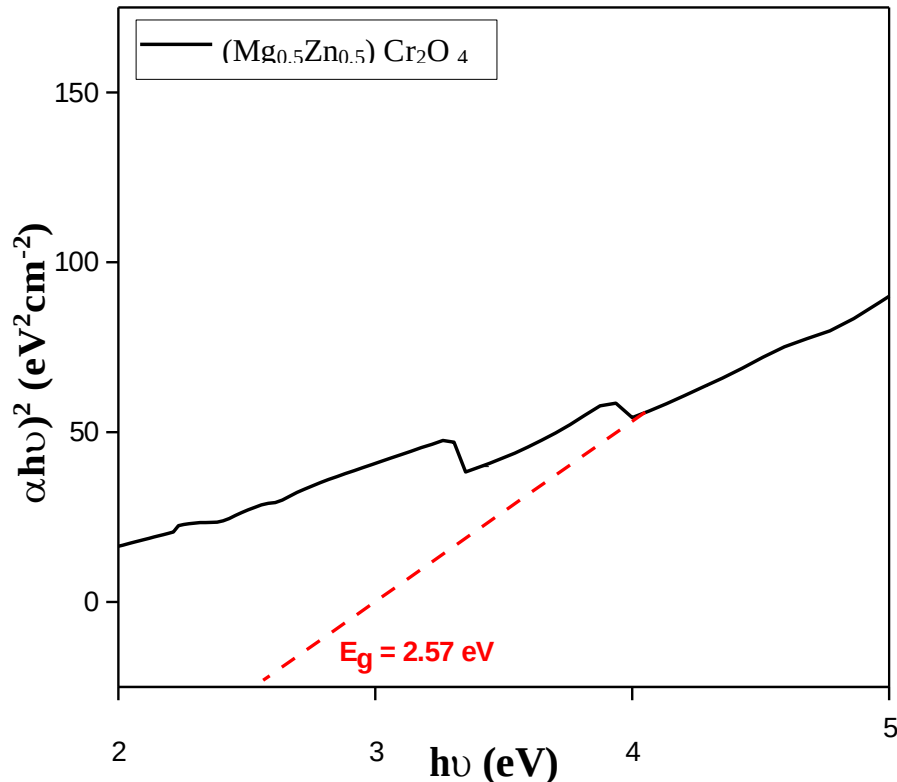
Figure III.6 présente les spectres d'absorption UV-visible des échantillons de spinelle non dopée et dopée. Une différence significative est observée entre les deux matériaux. L'échantillon dopé montre un léger déplacement du bord d'absorption vers des longueurs d'onde plus élevées (de 368 nm à 370 nm), Ces bandes sont attribuées à la transition métal-métal [11-14] ; traduisant une réduction de la bande interdite.

III.2.2. Estimation de l'énergie de gap (E_g)

L'estimation du gap optique des composés élaborés $(\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{Cr}_2\text{O}_4$ et $(\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})(\text{Cr}_{1.5}\text{Al}_{0.5})\text{Cr}_2\text{O}_4$ a été calculé en appliquant la relation de Tauc [1] (Eq1) pour un gap direct du composé $(\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{Cr}_2\text{O}_4$ pur et $(\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})(\text{Cr}_{1.5}\text{Al}_{0.5})\text{Cr}_2\text{O}_4$ dopé.

$$(\alpha h\nu) = A[h\nu - E_g]^{1/2} \quad (\text{Eq1})$$

La valeur estimée de E_g est déduite par extrapolation de la partie linéaire de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ sur l'axe des abscisses ($h\nu$), comme le montre la figure III.7.



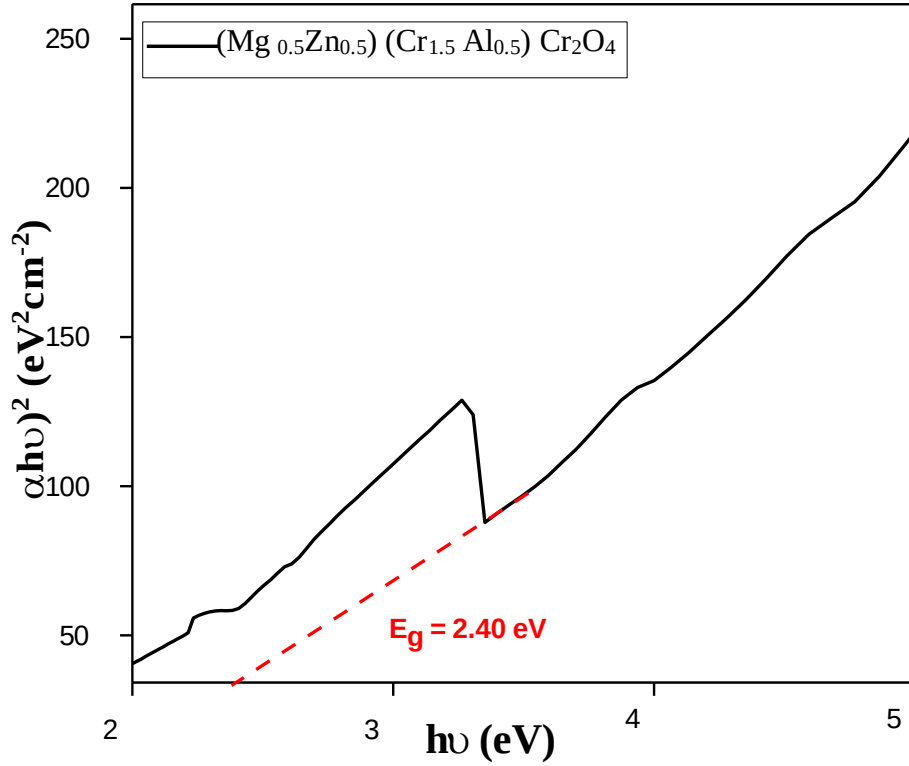


Figure III.7: Courbe $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ pour les compositions $(\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{Cr}_2\text{O}_4$ et $(\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})(\text{Cr}_{1.5}\text{Al}_{0.5})\text{Cr}_2\text{O}_4$

L'échantillon non dopé $(\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{Cr}_2\text{O}_4$ possède une valeur de bande interdite d'environ 2,57 eV, tandis que l'échantillon dopé $(\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})(\text{Cr}_{1.5}\text{Al}_{0.5})\text{Cr}_2\text{O}_4$ affiche une valeur réduite à 2,40 eV. Cette diminution est attribuée à l'effet du dopage d'Al dans le site B de la structure spinelle $\text{AA}'\text{B}_2\text{O}_4$, qui modifie la structure électronique du matériau en facilitant la transition des électrons vers la bande de conduction sous l'effet de l'irradiation lumineuse. Ce rétrécissement de la bande interdite favorise une meilleure absorption de la lumière visible, ce qui rend le spinelle dopé plus prometteuse pour les applications photocatalytiques .

Références bibliographiques

- [1] 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).
- A. Rebekah, E. Ashok Kumar, C. Viswanathan, N. Ponpandian, Int. J. Hydrog. Energy
- [2] 45(11), 6391. (2020).
- [3] R.D. Waldron, Phys. Rev. 99, 1727. (1955).
- [4] S. Balaji, R.KSelvan, L.J Berchmans, S.Angappan, K. Subramanian, C.O Augustin, J. Mater. Sc. Eng. B. 119, 119. (2005).
- [5] K. Nakamoto, D. Huang, R. Wang, Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. The Press of Chemical Industry, Beijing ; 231–244. (1986)
- [6] Wang C, Gao S, Zhang Y et al. Colloids Surf A Physicochem Eng Asp. (2022)
- [7] Mazouzi DE, Djani F, Soukeur A et al. Surfaces and Interfaces. (2024).
- [8] Tiburcio J, Sacari E, Chacaltana J et al. Energies (Basel). (2023)
- [9] Dhanya SR, Nair SG, Satapathy J, Kumar NP. American Institute of Physics Inc. (2019)
- [10] Xu JH, Ke H, Jia DC et al . J Alloys Compd 472:473–477. (2009)
- [11] A. P. Blessington Selvadurai, V. Pazhanivelu, R. Murugaraj, Supercond Nov Magn, 27, 839- 844. (2014)
- [12] Y. G. Xiao, W. Q. Zhong, Z. Y. Deng, F. S. Yan, L. Jin, Materials Science : Materials Electronics, 26, 1–7. (2015)

- [13] T. Gholam, L. R. Zheng, J. O. Wang, H. J. Qian, R. Wu, H. Q. Wang, *Nanoscale Research Letters*, 14, 1-12. (2019)
- [14] S.Chaturvedi, R. Das, P. Poddar, S. Kulkarni, *RSC Advances*, 5, 23563–23568. (2015)
- [15] J. Tauc and F. Abeles, *Optical Properties of Solids*; North-Holland: Amsterdam, (1970)

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de ce travail a porté sur l'élaboration par procédé sol-gel voie citrate et la caractérisation par spectroscopie infrarouge (IRTF) et spectrophotomètre UV-visible des oxydes mixtes de type spinelle ($\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Cr}_2\text{O}_4$ et $(\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})(\text{Cr}_{1.5}\text{Al}_{0.5})\text{O}_4$) ainsi que l'étude de l'influence de la substitution dans le sous réseau B par l'Al sur les propriétés structurales et optiques de la composition $(\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{Cr}_2\text{O}_4$.

Les différents résultats obtenus nous ont permis d'arriver aux conclusions suivantes :

L'examen par spectroscopie infrarouge (IRTF) pour toutes les compositions a révélé ; tous ces spectres sont de forme presque similaire. Chaque spectre montre des bandes d'absorption fortes et bien définies, typiques des oxydes de spinelle. Les forts pics observés à 602 et 408 cm^{-1} sont les liaisons M-O aux sites tétraédriques et octaédriques de la structure spinelle

.Les spectres d'absorption UV-visible des échantillons de spinelle non dopée ($\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Cr}_2\text{O}_4$) et dopée $(\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})(\text{Cr}_{1.5}\text{Al}_{0.5})\text{O}_4$; une différence significative est observée entre les deux matériaux. L'échantillon dopé montre un léger déplacement du bord d'absorption vers des longueurs d'onde plus élevées (de 368 nm à 370 nm), Ces bandes sont attribuées à la transition métal-métal et traduisant une réduction de la bande interdite.

L'échantillon non dopé possède une valeur de bande interdite d'environ 2,57 eV, tandis que l'échantillon dopé affiche une valeur réduite à 2,40 eV. Cette diminution est attribuée à l'effet du dopage, qui modifie la structure électronique du matériau en facilitant la transition des électrons vers la bande de conduction sous l'effet de l'irradiation lumineuse. Ce rétrécissement de la bande interdite favorise une meilleure absorption de la lumière visible, ce qui rend le spinelle dopé plus prometteuse pour les applications photocatalytique .

Résumé : Dans ce travail une série d'échantillons de $(\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{Cr}_2\text{O}_4$ et

$(\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})(\text{Cr}_{1.5}\text{Al}_{0.5})\text{Cr}_2\text{O}_4$ a été préparée en adoptant le procédé sol-gel voie citrate. L'effet de la substitution dans le sous réseau B par l'Al sur les propriétés structurales et optiques de la composition mère $(\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{Cr}_2\text{O}_4$ a été étudié par spectroscopie infrarouge (IRTF) et spectroscopie UV-Visible respectivement. L'étude par spectroscopie infrarouge (IRTF) a montré deux bandes fortes entre 400 et 600 cm^{-1} ; sont les liaisons M-O aux sites tétraédriques et octaédriques de la structure spinelle AB_2O_4 . La spectroscopie UV-Visible a révélé que l'énergie de gap (**Eg**) des échantillons a diminué avec l'augmentation du taux de dopant Al. Ce rétrécissement de la bande interdite favorise une meilleure absorption de la lumière visible, ce qui rend le spinelle dopé plus prometteuse pour les applications photocatalytiques.

Mots clés : Procédé, UV-Visible, gap, optiques, photocatalyque

Summary: In this work, a series of samples of $(\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{Cr}_2\text{O}_4$ and $(\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})(\text{Cr}_{1.5}\text{Al}_{0.5})\text{Cr}_2\text{O}_4$ were prepared using the citrate sol-gel method. The effect of aluminum substitution in the B sublattice on the structural and optical properties of the parent composition $(\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{Cr}_2\text{O}_4$ was studied using infrared spectroscopy (IRTF) and UV-Visible spectroscopy, respectively. The infrared spectroscopy study showed two strong bands between 400 and 600 cm^{-1} , corresponding to M-O bonds at the tetrahedral and octahedral sites of the spinel AB_2O_4 structure. UV-Visible spectroscopy revealed that the energy gap (**Eg**) of the samples decreased with increasing Al dopant concentration. This narrowing of the bandgap promotes better absorption of visible light, making the doped spinel more promising for photocatalytic applications.

Keywords : Process, UV-Visible, gap, optics, photocatalysis.

ملخص: في هذا العمل تم تحضير سلسلة من العينات من $(\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{Cr}_2\text{O}_4$ و $(\text{Cr}_{1.5}\text{Al}_{0.5})\text{O}_4$ م بطريقة صول جال سترات تمت دراسة تأثير الاستبدال في الشبكة الفرعية B بالألمنيوم على الخصائص البنيوية والبصرية للمركب الأم $(\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{Cr}_2\text{O}_4$ بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IRTF) ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية المرئية على التوالي. أظهرت دراسة التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (IRTF) وجود نطاقين قويين بين 400 و 600 سم⁻¹ هي روابط M-O في المواقع الرباعية السطوح والثمانية السطوح في بنية الإسبينيل spinelle AB_2O_4 . أظهرت التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية أن طاقة فجوة النطاق (*Eg*) للعينات إنخفضت مع زيادة محتوى الشوائب Al. يعمل هذا التضيق في فجوة النطاق على تعزيز إمتصاص الضوء المرئي بشكل أفضل، مما يجعل السبينيل المضاف أكثر فعالية في تطبيقات التحفيز الضوئي.

الكلمات المفتاحية: عملية ، رؤية فوق البنفسجية، فجوة، بصريات، تحفيز ضوئي



Faculté des Sciences Exactes
Département des Sciences de la Matière
Filière de Chimie



نصريح شرفي

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

أنا الممضي أسفله،

السيدة (ة): ياسمين بسلامة
الصفة: طالب سنة ثانية ماستر كيمياء
تخصص: كيمياء مواد

الحامل (ة) لبطاقة التعريف الوطنية رقم: 9.08916042 الصادرة بتاريخ: 2023/02/06
المسجل بكلية: العلوم الدقيقة قسم: علوم المادة والمكلف
بانجاز اعمال بحث : مذكرة ماستر في الكيمياء

عنوانها: Synthèse et caractérisation d'un
oxyde mixte de type spinelle

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 المتعلقة بالوقاية من السرقة العلمية ومكافحتها.

التاريخ: 2023/02/06

إمضاء المعني بالمر