



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des sciences et de la technologie
Département de chimie industrielle

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences et Techniques

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie Chimique

Réf. : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par :
CHAIMA ABDELLAOUI

Le : samedi 6 juillet 2019

Synthèse de spinelle $Zn(1-x)Cu_xCo_2O_4$ par la méthode sol-gel pour un matériau cathode dans les piles à combustible

Jury :

Dr.	Elhachmi GUETTAF TEMAM	MCB	Université de Biskra	Président
Dr.	Kalthoum ADAIKA	MCB	Université de Biskra	Rapporteur
Dr.	Hanane RAHALI	MCB	Université de Biskra	Examineur

REMERCIEMENTS

On remercie dieu le tout puissant de nous avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.

Tout d'abord, ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu avoir le jour sans l'aide et l'encadrement de **Dr.Kalthoum ADAIKA** on le remercie pour la qualité de son encadrement exceptionnel, pour sa patience, sa rigueur et sa disponibilité durant notre préparation de ce mémoire.

Nous sommes conscientes de l'honneur que nous a fait **Dr. Elhachmi GUETTAF TEMAM** en étant président du jury et **Dr.Hanane RAHALI** d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Nos remerciement s'adresse également à tous nos professeurs pour leurs générosités et la grande patience dont ils ont su faire preuve malgré leurs charges académiques et professionnelles.

Nos profonds remerciements vont également à toutes les personnes qui nous ont aidés et soutenue de près ou de loin principalement à tous l'effectif du service de **IR ET DRX**.

DÉDICACE

Je dédie ce modeste travail à mes parents bien aimés auxquels je dois ma réussite. Qu'ils trouvent dans ce mémoire le témoignage de mon affection, à ma reconnaissance et à ma gratitude pour tous les sacrifices qu'ils ont consentis durant tout mon parcours d'études.

A toute ma famille.

A mon mari TOUFIK qui m'a aidé durant toute l'année .

A tous ceux qui m'aiment et tous ceux qui me sont chers

SOMMAIRE

Introduction générale	1
-----------------------------	---

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Généralités sur les oxydes mixtes.....	3
I.1 La structure spinelle	5
II. Utilisation des oxydes mixtes.....	9
II.1. la pile à combustibles.....	9
II.1.1. Historique.....	9
II.1.2. Classification.....	10
II.2.1. Les piles à combustible à oxyde solide SOFC.....	11
II.2.2 Avantages des piles à combustible à oxyde solide SOFC.....	12
II.2.3. Principe de fonctionnement d'une cellule SOFC.....	12
II.2.4 Application	13

CHAPITRE II : METHODE ET TECHNIQUE EXPERIMENTALE

I. Méthodes de synthèse des oxydes mixtes.....	16
I.1. Méthode Sol-gel.....	16
I.2. Etapes de la préparation sol-gel.....	16
I.2.1 Synthèse du « sol » II. Méthodes de caractérisations.....	17
II. Méthodes de caractérisations.....	17
II.1. Analyses thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrie (ATG).....	17
II.2. Analyse granulométrique.....	19

II.3. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	21
II.4. Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (IRTF).....	22
II.5. Diffraction des rayons X	24
II.5.1. Appareillage et principe.....	24
II.5.2. Analyse par diffraction des rayons X sur poudre.....	25
II.5.3. Principe d'obtention des spectres.....	26
II.6. Transmission optique dans l'UV visible	27

CHAPITRE III: SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATIONS

DES OXYDES $Zn(1-x)Cu_xCo_2O_4$

I Préparation de l'oxyde $ZnCo_2O_4$ par voie sol-gel.....	31
II.3. Caractérisations structurale des poudres d'oxyde.....	33
II.3.1. Diffraction du rayon X.....	33
II.3.2. Analyse par spectroscopie infrarouge.....	37
conclusion générale.....	40
Références bibliographiques.....	41
La annex.....	44

Liste des figures		
N°	Titre	page
I.1	La structure cristalline des pérovskites dans sa phase cubique	3
I.2	Structure cristalline du spinelle $MgAl_2O_4$	4
I.3	La structure cristalline des pyrochlores	4
I.4	Cristaux de spinelle dans leur gangue de calcite blanche	5
I.5	La structure spinelle	6
I.6	Environnement de l'atome d'oxygène	7
I.7	Maille élémentaire de la structure spinelle montrant les positions des ions dans deux cubes adjacents	7
I.8	Piles à combustible de Sir William Grove	10
I.9	Schéma d'une cellule élémentaire SOFC	13
II.1	Principe de fonctionnement du système ATD.	18
II.2	Appareil Linseis STA PT1600	19
II.3	Granulomètre laser Malvern Mastersizer 2000/3000.	20
II.4	Principe de fonctionnement de la granulométrie Laser	21
II.5	Représentation schématique des volumes de diffusion des électrons par l'échantillon.	22
II.6	Spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FTIR-Shimadzu 8400S	24
II.7	Diffractomètre de type :DRX	25
II.8	Schéma du principe du diffractomètre	27
II.9	Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre à double faisceau	28
II.10	Le spectrophotomètre utilisé	28
III.1	Les différentes étapes de synthèse sol-gel	32
III.2	les étapes de synthèse sol-gel	32
III.3	Spectres de diffraction au rayon x des oxydes $Zn_{(1-x)}Cu_xCo_2O_4$.	33
III.4	Diffractogramme d'oxyde $Co_{2.28}Cu_{0.72}O_4$ fiche JCPDS N° 98-003-8286	34
III.5	Evolution de la position du pic (311) des oxydes $Zn_{(1-x)}Cu_xCo_2O_4$	35
III.6	Evolution du volume de cristallite en fonction du taux de cuivre (x)	36
III.7	Spectre infrarouge des oxydes $Zn_{(1-x)}Cu_xCo_2O_4$	37

Liste des tableaux		
N°	Titre	Page
I.1	Distances interatomiques dans le spinelle AB_2O_4 en fonction de paramètre de maille a et de paramètre u (u est défini dans la maille élémentaire, l'origine en site A ; R_0 est le rayon de l'ion oxyde)	9
I.2	Les différents types de piles à combustibles	11
III.1	Taille moyenne des échantillons $Zn(1-x)Cu_xCo_2O_4$	36

Introduction Générale

Introduction générale

Beaucoup de domaines de l'industrie chimique moderne sont basés sur les oxydes métalliques mixtes dont les oxydes de type spinelle ($MgAl_2O_4$) [1] en raison de leur grande stabilité, leur excellente activité d'oxydation, leur prix le moins cher. Ils ont diverses applications en raison de leurs propriétés électroniques, ferroélectriques, catalytiques, optiques et magnétiques. Les oxydes de type spinelle ($MgAl_2O_4$) ont la formule générale AB_2O_4 où **A** peut-être un métal alcalin, alcalino-terreux ou lanthanide, **B** peut être un métal de transition 3d. Les ions métalliques au site A et/ou B peuvent être partiellement substitués par d'autres ions métalliques [3].

Parmi les nanomatériaux les plus étudiés ces dernières années, les spinelles nanométriques de type $Zn_{1-x}Cu_xCo_2O_4$ ($0 \leq x \leq 1$). Les investigations de leurs propriétés physico-chimiques intègrent plusieurs domaines de la chimie, la mécanique, ... etc. Ils présentent l'avantage d'exister sous forme de nanoparticules voire agrégats ou de nanoparticules enrobées dans une matrice donnée et aussi sous forme de poudres nanostructures[2]. Ces différentes configurations sont largement utilisées dans divers domaines.

Dans notre travail nous nous sommes intéressés à la synthèse de phases du système spinelle $Zn_{1-x}Cu_xCo_2O_4$ ($x=0,0.3,0.5,0.7,1$) par la méthode **sol-gel** (citrate) puis la caractérisation par **DRX** et l'analyse par **l'IR**,

Notre mémoire comprend trois chapitres :

- ✚ Le premier chapitre est une mise au point un rappel bibliographique sur les oxydes mixtes: structure, la pile à combustibles et classification ,principe de de fonctionnement d'une cellule SOFC et les applications des oxydes mixtes de type spinelle.
- ✚ Dans le second chapitre est décrit les différents méthodes de préparation et de caractérisations physico-chimiques des oxydes mixte à savoir : différentielle techniques expérimentales: **DRX**, **FT-IR**, **Granulométrie laser**, **Transmission optique dans l'UV visible**.
- ✚ Le troisième chapitre est consacré à la synthèse et à la caractérisation des échantillons de $Zn_{1-x}Cu_xCo_2O_4$ ($x=0,0.3,0.5,0.7,1$).

CHAPITRE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. 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 oxydes 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 cristallographiques, la conductivité électrique et la surface spécifique, induisant ainsi des modifications importantes du comportement électrochimique de ces matériaux. [4]

Les oxydes mixtes sont classés en trois familles :

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

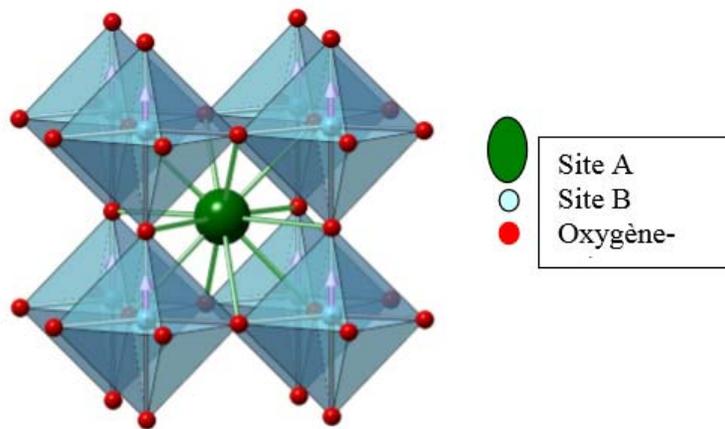


Figure.I.1:La structure cristalline des pérovskites dans sa phase cubique [5]

***Les spinelles :** des oxydes de formules AB_2O_4 ou A et B sont généralement des éléments appartenant aux métaux de transition, il existe des spinelles formés des cations A+2 et B+3 cas de $(MgAl_2O_4)$ et des spinelles formés des cations A+4 et B+2 ($MnCo_2O_4$).

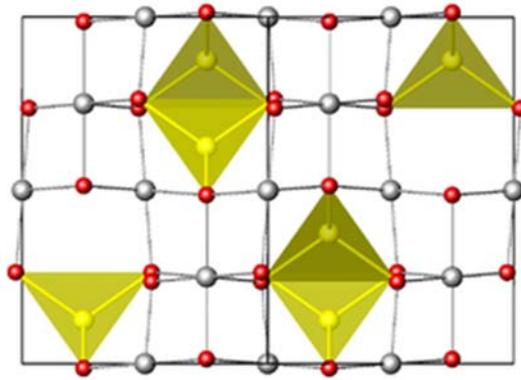


Figure.I.2 : structure cristalline du spinelle $MgAl_2O_4$

***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. [6]

B_2X_6 : octaédrique.

A_2X' : tétraédrique.

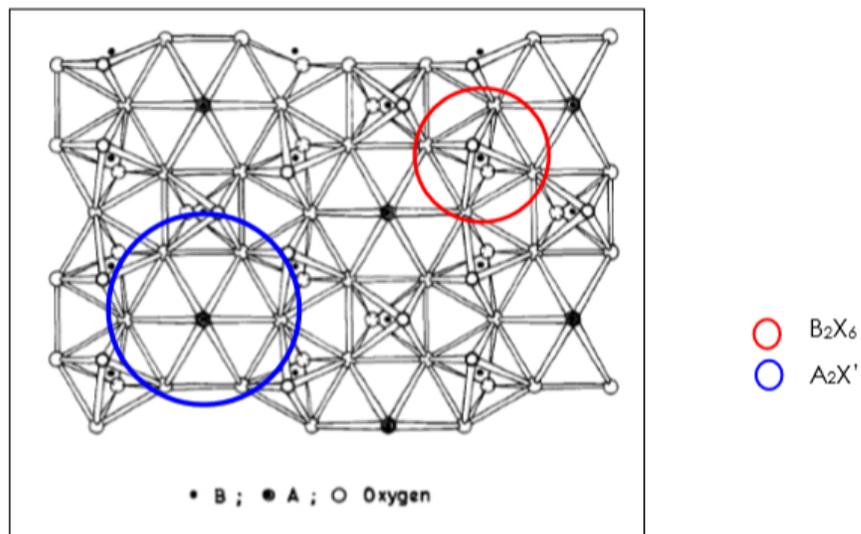


Figure.I.3: La structure cristalline des pyrochlores [6].

I.1 La structure spinelle

La structure spinelle a été déterminée pour la première fois par Bragg (1915) et Nishikawa (1915) [7, 8, 9] ; une description détaillée de cette structure a été donnée par divers auteurs [10, 11, 12]. Dans les oxydes de structure spinelle, les anions O^{2-} forment un réseau cubique à faces centrées, définissant des sites cationiques tétraédriques et octaédriques.



Fig.I.4 :cristaux de spinelle dans leur gangue de calcite blanche

Les sites tétraédriques seront désignés par la notation A et les sites octaédriques par la notation B . 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 .

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 translétés 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 de quatre des huit sommets de l'octant. Ils forment un tétraèdre inscrit dans un cube d'arête $a/4$.

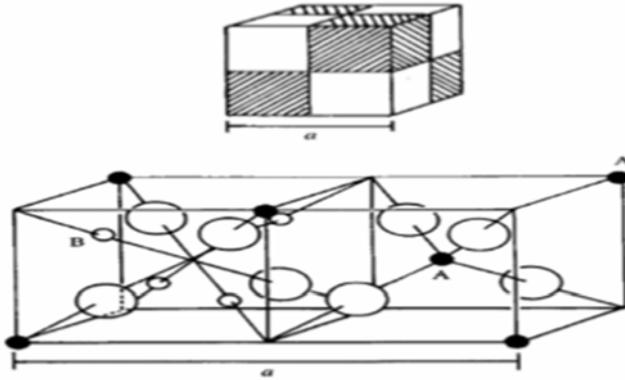


Fig.I.5 : La structure spinelle.

La maille élémentaire peut être divisée en petits cubes; site A, sites B, et les atomes O (grands cercles) sont montrés en deux cubes.

Les liaisons A-O sont dirigées dans les directions $[111]$, tandis que les liaisons B-O sont dirigées dans les directions $[001]$.

Selon la direction $[001]$, des plans ne contenant que des sites A alternent avec des plans ne contenant que des sites B.

Le réseau formé par les atomes d'oxygène n'est cubique à faces centrées qu'en première approximation. Les sites A étant généralement trop petits par rapport au rayon ionique des cations des éléments de transition, il y a en général un déplacement des atomes d'oxygène le long des directions $[111]$ des tétraèdres vers les cubes contenant des sites B occupés. La fig.I.6 ci-dessous montre ce déplacement en l'absence de $u=3/8$.

De divers arrangements de la structure spinelle sont illustrés dans la figI.7 .

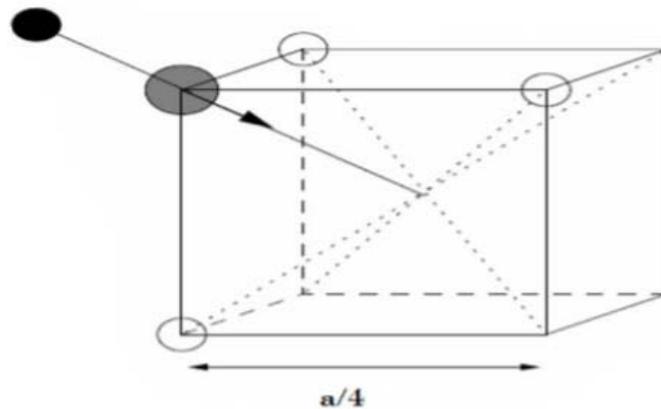
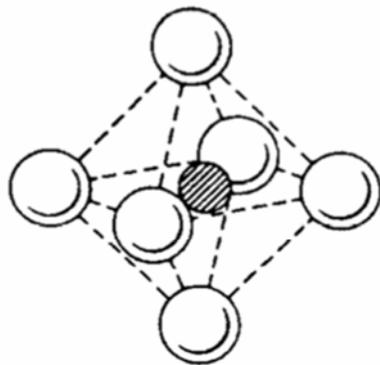
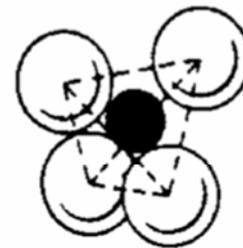


Fig.I.6: Environnement de l'atome d'oxygène [14]



Site interstitiel octaédrique



Site interstitiel tétraédrique

Fig.I.7 : Maille élémentaire de la structure spinelle montrant les positions des ions dans deux cubes adjacents.

Généralement les atomes d'oxygènes (les anions) ne sont pas situés en position exacte du sous-réseau CFC.

Leurs positions détaillées sont déterminées par un paramètre u , qui reflète des ajustements de la structure pour adapter les différences dans le rapport de rayon des cations dans les sites tétraédriques et octaédriques.

Le paramètre u est défini à une valeur de 0.375 pour un arrangement idéal d'un empilement cubique compact d'atomes d'oxygènes, en considérant comme maille élémentaire celle représentée dans la fig.1.7.

Une définition alternative de ce paramètre peut être donnée en employant le centre de symétrie, situé à (0.125, 0.125, 0.125) [13], comme origine de la maille élémentaire. Dans ce cas, la valeur idéale de u est 0.25

La position idéale n'est jamais presque réalisée, et la valeur de u pour la majorité des spinelles connus situé entre 0.375 et 0.385, u augmente parce que les anions dans des sites tétraédriques sont forcés pour se déplacer dans la direction [111] pour laisser de l'espace aux cations A, qui sont presque toujours plus grand que l'espace idéal permis par l'assemblage compact des oxygènes, mais sans changer la symétrie globale de $4\bar{3}m$. L'octaèdre devient plus petit et assume la symétrie $3m$.

Dans le tableau 1.1, les distances interatomiques sont données en fonction du paramètre de maille a et du paramètre u . Les rayons moyens des cations affectent essentiellement le paramètre de la maille a , alors que le rapport entre le rayon de cation tétraédrique et octaédrique détermine principalement la valeur de u .

Le paramètre de maille peut être approché par l'expression :

$$a_{calc} = (8 \text{ tetbond} / 3\sqrt{3}) + (8 \text{ octbond} / 3) \quad (I.1)$$

Cette expression explique 96.7% des variations de paramètre de maille de 149 oxydes spinelles [7].

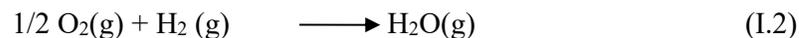
Tableau I.1 : Distances interatomiques dans le spinelle AB_2O_4 en fonction de paramètre de maille a et de paramètre u (u est défini dans la maille élémentaire, l'origine en site A ; R_0 est le rayon de l'ion oxyde) [14].

Tétra-tétra distance A-A	$a \frac{\sqrt{3}}{4}$
Tétra-octa distance A-B	$a \frac{\sqrt{11}}{8}$
Octa-octa distance B-B	$a \frac{\sqrt{2}}{4}$
Tétra-O distance A-O	$a\sqrt{3}(u - 0.25)$
Octa-O distance B-O	$a[3u^2 - 2.75u + \frac{43}{64}]^{1/2} \sim a(\frac{5}{8} - u)$
O-O arête du tétraèdre O-O	$a\sqrt{2}(2u - 0.5)$
O-O arête octaédrique partagée O-O	$a\sqrt{2}(1 - 2u)$
O-O arête octaédrique non partagée O-O	$a[4u^2 - 3u + \frac{11}{16}]^{1/2}$
Rayon tétraédrique	$a\sqrt{3}(u - 0.25) - R_0$
Rayon octaédrique	$a[3u^2 - 2.75u + \frac{43}{64}]^{1/2} - R_0 \sim a(\frac{5}{8} - u) - R_0$

II. Utilisation des oxydes mixtes:

II.1. la pile à combustibles

La pile à combustible est un convertisseur électrochimique qui transforme directement de l'énergie chimique en énergie électrique en utilisant l'hydrogène comme combustible [15, 16]. Entre le combustible (généralement hydrogène) et le comburant (oxygène de l'air), se produit la réaction électrochimique :



II.1.1. Historique

La première pile à combustible fut découverte vers le milieu du XIXe siècle par Sir William Grove [17].

Il s'agissait d'une pile hydrogène/oxygène en milieu acide sulfurique dilué en contact avec des électrodes de platine. La puissance de la cellule était très faible.

En 1930, les piles à combustible devinrent crédibles, grâce aux travaux de l'ingénieur anglais Francis T. Bacon. Celui-ci peut être considéré comme le pionnier de leur

développement industriel grâce à la réalisation en 1953 d'un premier prototype de pile à combustible hydrogène/oxygène en milieu KOH aqueux, produisant 1 A/cm² sous

0.8 V [18 ,19]

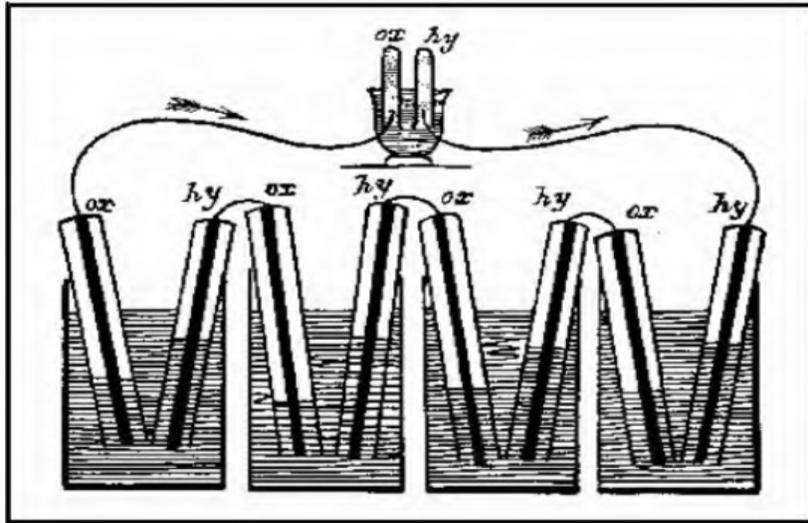


Figure I.8: Piles à combustible de Sir William Grove[20].

II.1.2. Classification

Les piles à combustible sont habituellement classées selon la nature de l'électrolyte[17]:

1- Les piles alcalines (AFC –Alkaline Fuel Cell-), fonctionnent avec un électrolyte alcalin dans un domaine de température compris entre 70 et 100 °C.

2- Les piles à méthanol à combustion directe (DMFC –Direct Methanol Fuel Cell), bénéficient des progrès récents de la conception de cellules dans lesquelles la membrane séparatrice joue également le rôle d'électrolyte solide et fonctionnent aussi à basse température.

3- Les piles à combustible à carbonate fondu (MCFC -Molten Carbonate Fuel Cell-) ont pour électrolyte des carbonates de lithium et de potassium fondus ce qui correspond à des températures de fonctionnement supérieures à 600 °C.

4- Les piles à l'acide phosphorique (PAFC –Phosphoric Acid Fuel Cell-) dont l'électrolyte est sous forme gélifiée peuvent fonctionner entre 180°C et 210°C.

5- Les piles PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) fonctionnent autour de 80 °C et plus généralement à température inférieure à 200 °C.

6- Enfin les piles à combustible à oxyde solide (SOFC –Solid Oxide Fuel Cell-) ont, le plus souvent, un électrolyte composé d'oxyde de zirconium ZrO₂ dopé à 8% d'oxyde d'yttrium Y₂O₃ et fonctionnent à des températures comprises entre 700 et 1000 °C.

Les différents types de piles à combustible, leur puissance électrique et leurs principales applications sont rassemblés ci-dessous: [17]:

Tableau I.2 : Les différents types de piles à combustibles :

Type de Pile	Température de fonctionnement (°C)	Electrolyte	Réaction	Domaine d'utilisation
AFC	60-90	Alcalin KOH (liquide)	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$ $\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$	Espace transports 1-100 KW
PEMFC	60-90	Polymère perfluoré SO ³⁻ -H ⁺ (solide)	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ $\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	Portable, transports stationnaire 100 Mw- 1MW Cogénération
PAFC	160-220	Acide phosphorique PO ₄ H ₃ (liquide)	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ $\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	Stationnaire 200 kW- 10 MW Cogénération
MCFC	620-660	Sel fondu Li ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃ (liquide)	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$ $\frac{1}{2} O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$	Stationnaire 500 kW- 10 MW Cogénération
SOFC	750-1000	Céramique ZrO ₂ /Y ₂ O ₃ (solide)	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$ $\frac{1}{2} O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$	Stationnaire, transport 1 kW- 10 MW Cogénération

II.2.1. Les piles à combustible à oxyde solide SOFC :

La première tentative d'élaboration d'une pile à combustible à haute température (\cong 1000 °C) mettant en œuvre un électrolyte solide est attribuée à Baur et Preiss au début des

années 30, mais c'est grâce à l'exploitation des propriétés de conduction ionique de la zircone stabilisée, dans les années 60, que ce type de pile a fait l'objet d'études plus approfondies [21].

II.2.2 Avantages des piles à combustible à oxyde solide SOFC

La caractéristique principale des SOFC réside dans leur température de fonctionnement élevée (700 à 1000 °C), nécessaire à l'obtention d'une conductivité ionique suffisante de l'électrolyte céramique.

Cette haute température présente un double avantage. Elle permet d'abord l'utilisation directe d'hydrocarbures, en premier lieu de gaz naturel, qui pourront être facilement reformés sans catalyseurs à base de métaux nobles.

Elle assure d'autre part la fourniture d'une quantité de chaleur élevée, facilement exploitable en cogénération avec ou sans turbine à gaz.

Elle rejette moins de gaz nocifs (NO_x, CO₂).

Les piles à combustible dédiées à la production électrique à grande échelle sont constituées d'un électrolyte de zircone stabilisée à l'yttrium (YSZ) et fonctionnent dans un domaine de température voisin de 1000°C [22, 23, 24].

Cela crée des contraintes très sévères pour les matériaux d'interconnexions onéreux et dans certains cas, cela peut entraîner la formation de phases secondaires aux interfaces des constituants de la pile [25, 26, 27].

Pour trouver une réponse à ces problèmes, on a cherché à diminuer la température de fonctionnement. C'est la raison pour laquelle s'est développée la recherche de matériaux fonctionnant à température intermédiaire (600 – 800 °C) d'où la dénomination IT-SOFC.

La réduction de la température de fonctionnement rend nécessaire l'utilisation d'un électrolyte de haute conduction ionique ou la diminution de son épaisseur afin de réduire sa résistance [28].

II.2.3. Principe de fonctionnement d'une cellule SOFC

Une cellule SOFC est constituée par deux électrodes (cathode et anode), séparées par l'électrolyte et alimentées chacune par les gaz réactifs (comburant et combustible). L'oxygène

gazeux de l'air est réduit à la cathode en anions oxygène O^{2-} , grâce aux électrons venant de l'anode via le circuit extérieur, selon l'équation :

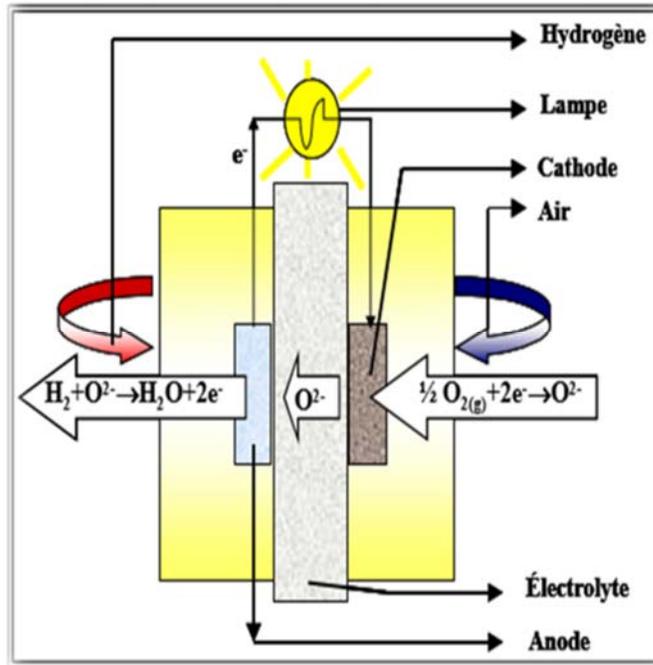
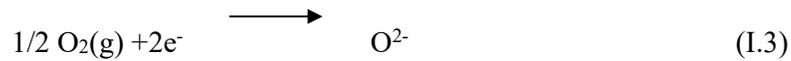


Figure I.9 Schéma d'une cellule élémentaire SOFC

Les anions migrent ensuite à travers l'électrolyte vers l'anode et réagissent avec l'hydrogène.

La réaction produit de l'eau à l'anode et libère les électrons dans le circuit extérieur, en accord avec l'équation :



La pile à combustible SOFC est un assemblage de plusieurs cellules élémentaires connectées entre elles, en nombre suffisant pour assurer la production électrochimique d'électricité souhaitée [29].

II.2.4 Applications

1. Production électrique décentralisée électrogène (jusqu'à la centaine de mégawatts)
2. Cogénération industrielle ou centralisée (jusqu'à 50 MW)

3. Cogénération tertiaire (jusqu'à 250 kW)
4. Cogénération maison individuelle (1 à 10 kW)
5. Alimentation de sites isolés (10 à 200 kW)
6. Secours (jusqu'à 200 kW)
7. Véhicule électrique (environ 50 kW)
8. Bus (environ 200 kW)
9. Navires et sous-marins (par modules de 200 à 500 kW)
10. Applications portables (1 à 100 W)
11. Engins spatiaux (10 à 50 kW) [29].

**CHAPITRE II : TECHNIQUE DE
PREPARATION EDECARACTERISATION
DES OXYDES**

I. Méthodes de synthèse des oxydes mixtes

La chimie du solide offre divers modes de préparation physico-chimiques et électro catalytiques des oxydes mixtes (spinnelle, pérovskite, pyrochlore,...). Les propriétés de ces derniers dépendent du mode et des conditions de préparation ainsi que de la température de synthèse, le but étant aussi d'augmenter leurs surfaces spécifiques, ce qui leur confère une activité catalytique plus élevée par effet géométrique. Différentes méthodes sont connues pour la synthèse des oxyde mixtes, par la voie solide, ou bien par la voie liquide comme la méthode sol-gel, coprécipitation, combustion, microémulsion, l'hydrolyse de flamme, ...etc. [4]

I.1. Méthode Sol-gel :

L'appellation sol-gel est une contraction des termes « solution gélification », c'est une solution colloïdale qui est constituée d'un cation métallique (M) au carbonique (C) relié à un groupe organique alkyl (OR)_n , ces molécules formes des germes, la croissance de ces germe formants un gel.

I.2. Etapes de la préparation sol-gel :

Le principe de base de cette méthode repose sur le processus solution gélifications, cela consiste à réaliser une solution stable contenant les précurseurs moléculaires et d'initie des réactions d'hydrolyse-condensation afin de rigidifier une structure en trois démentions au sein de laquelle réside le solvant initial [30,31]

L'étape physico-chimique ou prédominant les paramètres chimique, c'est en fait l'étape de préparation de la solution dépôt.

- ✚ L'étape de dépôt au les paramètres physique au chimique jouent un rôle implorantes c'est à cette étape que se forme le gel.
- ✚ L'étape de séchage au la température joue un rôle fondamentale, à ce stade se forme la monolithe d'aérogel.
- ✚ L'étape de densification par traitement thermique au paramètre physique et mécanique influent sur les performances de monolithe finale.

I.2.1 Synthèse du « sol » :

Un sol est défini comme étant une dispersion stable dans un liquide de particules colloïdales. La synthèse d'un « sol » se fait à température ambiante par ajout d'eau dans une solution organique acide ou basique contenant des précurseurs. C'est la réaction d'hydrolyse. Par la suite, le «sol » évolue par le biais de réactions de condensation en un réseau tridimensionnel à viscosité infinie, appelé « gel ».

II. Méthodes de caractérisations :

De nombreuses techniques physico-chimiques sont utilisées dans la caractérisation des oxydes mixtes. Dans notre travail, nous avons utilisé les méthodes suivantes:

II.1. Analyses thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrie (ATG)

C'est l'œuvre de Le chatelier en 1887, avec ces recherches sur les argiles, qui attira l'attention générale sur l'intérêt de l'analyse thermique.

Une substance soumise à un traitement thermique peut subir des transformations de phase, une modification de structure, une décomposition, une variation de volume,...etc. L'analyse thermique permet d'observer ces modifications en fonction de la température. Parmi les techniques mises en œuvre, on peut citer l'analyse thermique différentielle (ATD), l'analyse thermogravimétrie (ATG).

Les mesures d'analyses thermiques différentielles et gravimétriques ont été faites à l'aide d'un dispositif ATD-ATG couplé Linseis 2400 (Figure II. 1) qui peut atteindre 1200°C. Dans le cadre de cette étude, des creusets en alumine ont été utilisés pour les différentes mesures. Compte tenu de la capacité des creusets, les mesures ont été réalisées avec des masses d'échantillons de 50 mg [32].

La thermogravimétrie est utilisée pour l'étude des phénomènes chimiques et/ou physiques qui, sous l'effet de la température, se traduisent par une variation de masse de l'échantillon. Ainsi, on peut avoir accès à des informations variées comme :

Le comportement des composés sous diverses atmosphères (Ar, mélanges H₂-Ar, O₂, etc...), la caractérisation du processus de réduction (ou oxydation) totale ou partielle, l'estimation de la stœchiométrie en oxygène des oxydes.

CHAPITRE II TECHNIQUE DE PREPARATION EDECARACTERISATION DES OXYDES

Il est également possible d'effectuer la synthèse de composés à contenu d'oxygène contrôlé.

L'analyse thermique différentielle est une technique de choix pour caractériser les phénomènes endothermiques ou exothermiques pendant la réaction de formation de la phase finale à partir des précurseurs [33].

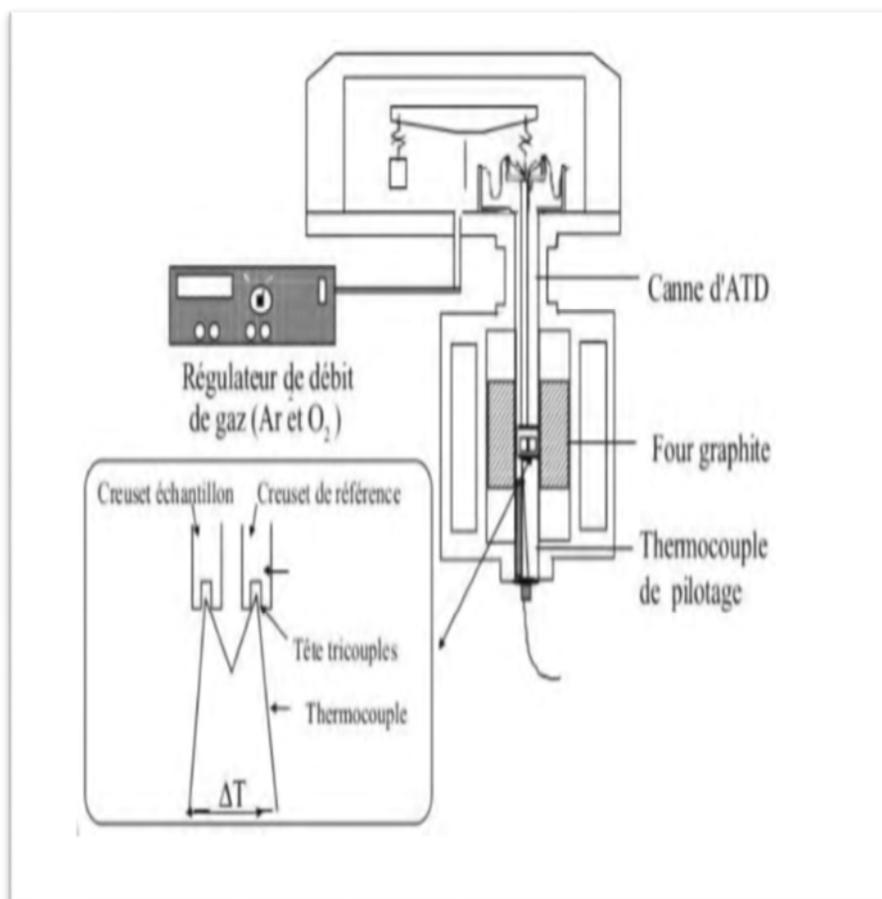


Figure II .1: Principe de fonctionnement du système ATD.



Figure II.2: Appareil Linseis STA PT1600

II.2. Analyse granulométrique

L'analyse granulométrique d'une poudre a pour objet la détermination de la taille des grains qui la composent et la fréquence statistique des différentes tailles des grains dans l'ensemble étudié. Cette technique repose sur le principe de diffraction et de diffusion d'un faisceau laser. Deux théories sont utilisées selon la taille des grains :

- ✚ Pour les grosses particules, la théorie de Fraunhofer (diffraction par les contours des particules) est applicable.
- ✚ Pour des particules plus petites, il convient d'utiliser la théorie de Mie qui prend en compte les phénomènes de diffusion et d'adsorption, en plus du phénomène de diffraction.

L'intensité du rayonnement diffracté est une fonction du rayon des particules et l'angle de diffraction est d'autant plus grand que les particules sont petites.

Les mesures de distribution de taille ont été réalisées à l'aide d'un granulomètre laser Malvern Mastersizer 2000/3000 (figure II.3).

L'analyse permet la détermination de la répartition granulométrique des échantillons dans une gamme allant de 0,3 à 300 μm .



Figure II.3: Granulomètre laser Malvern Mastersizer 2000/3000.

Cet appareil est constitué d'une source laser He - Ne qui émet une onde monochromatique de longueur d'onde égale à 632,8 nm, d'une cellule de mesure transparente à faces parallèles et d'un système d'acquisition. Quand la lumière monochromatique du laser rencontre des particules, elle est diffractée.

Les images de diffraction ainsi produites permettent à l'aide d'un logiciel de calculer la dimension des particules.

Les mesures sont effectuées avec une quantité de la poudre à analyser qu'on dissout dans un solvant (l'eau distillée par exemple) afin d'éviter la formation d'amas. Enfin la dispersion totale des particules est assurée par des vibrations ultrasonores au sein du liquide.

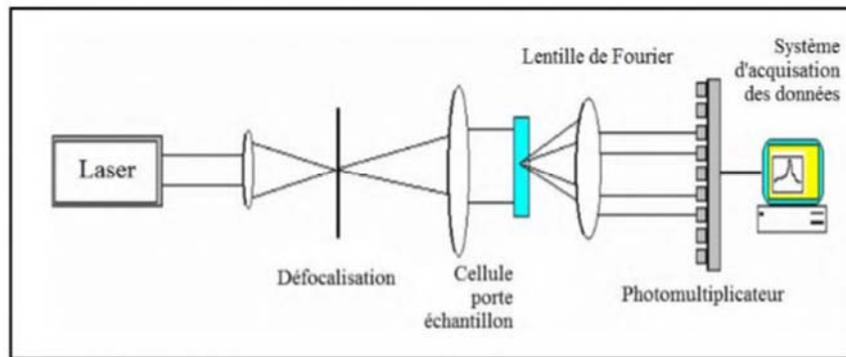


Figure II.4: Principe de fonctionnement de la granulométrie Laser.

II.3. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage constitue un outil très performant dans le domaine des sciences des matériaux car elle permet la description morphologique, l'analyse de la composition (lorsqu'elle est couplée à un système d'analyse X) et à l'étude de l'homogénéité du solide.

Dans le microscope électronique à balayage, l'échantillon est balayé par un faisceau d'électrons émis par effet de champ et accéléré par une tension.

Ce balayage donne lieu à différents phénomènes :

- ✚ Diffusion et diffraction des électrons, émission des électrons secondaires, électrons Auger et électrons rétrodiffusés, émission de rayons X (figure II.5).

Pour que ces électrons et ces rayonnements soient détectés, ils doivent pouvoir atteindre la surface de l'échantillon.

La profondeur maximale de détection, donc la résolution spatiale, dépend de l'énergie des rayonnements.

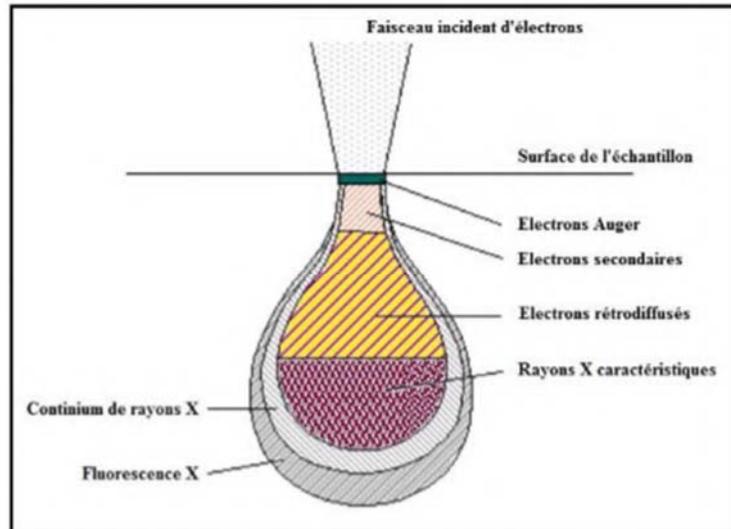


Figure II.5: Représentation schématique des volumes de diffusion des électrons par l'échantillon.

- ✚ Les électrons secondaires ont une faible énergie, ils proviennent donc d'une couche superficielle de quelques dizaines d'angströms. La résolution est du même ordre de grandeur que la taille de la sonde qui est identique au diamètre d'émission.
- ✚ Les électrons rétrodiffusés ont une énergie comparable à celle des électrons incidents. Ils proviennent donc d'un volume assez important et la résolution est faible.
- ✚ Les électrons émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet [53].

Il faut noter que dans le cas des nanomatériaux, l'utilisation de la microscopie électronique à balayage n'est pas opportune.

Ceci est dû au fait que la taille très faible des particules est très inférieure à la limite de résolution du **MEB** ; par conséquent, l'étude des images réalisées sur une telle classe de matériaux n'apporte qu'une indication d'ensemble sur une possible auto-organisation des nanoparticules [54].

II.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'étude des phénomènes d'absorption en infrarouge dans les solides inorganiques, permet d'identifier certains groupements ainsi donne des informations structurales à partir de

leurs propriétés vibrationnelles. En effet, le rayonnement infrarouge excite des modes de vibration (déformation, élongation) spécifiques et caractéristiques des liaisons chimiques, la comparaison entre le rayonnement incident et celui transmis par l'échantillon permet de déterminer les espèces chimiques qu'il contient.

Le domaine infrarouge entre 400 et 4000 cm^{-1} correspond au domaine de vibration des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. La position des bandes d'absorption dépend en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leurs masses. Alors pour un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier ce matériau.

L'étalonnage de l'appareil est réalisé à l'aide d'une pastille de KBr pur, bien séchée auparavant car il est hygroscopique. L'attribution des bandes aux différents modes de vibration se fait par comparaison avec celles citées dans la littérature.

Cette technique peut donner des renseignements sur des particularités des structures pérovskites puisque la fréquence de vibration cation-oxygène dépend de la masse du cation, de la forme de la liaison cation-oxygène et du paramètre de maille.

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

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

Le dispositif expérimental utilisé dans ce travail est un spectromètre à transformée de fourrier (FTIR) de marque Shimadzu FTIR-8400 S (figure II.6), qui est installé au laboratoire de chimie à l'université de Biskra.

La méthode utilisée pour la préparation de poudre est celle des pastilles qui consiste à mélanger 1 mg de l'échantillon à étudier avec 200mg de bromure de potassium KBr (200 mg KBr/ 1 mg poudre) est ensuite comprimé sous forte pression afin de former une pastille. Ces pastilles sont séchées dans une étuve pendant une nuit avant d'analyser.



Figure II.6: Spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FTIR-Shimadzu 8400S

II.5 Diffraction des rayons X

II.5.1. Appareillage et principe

L'appareil utilisé est un diffractomètre BRUCKER-AXE type D8 utilisant la radiation $K\alpha_1$ - $K\alpha_2$ d'une anticathode de Cuivre bombardée par des électrons accélérés par une ddp de 40kV. La source d'électrons est un filament de Tungstène. Un monochromateur arrière permet d'éliminer les radiations $K\beta$ du Cuivre ainsi que les rayonnements parasites issus de la source et de l'échantillon. Le calibrage est effectué avec une plaque de quartz poly cristallin. Les longueurs d'onde utilisées sont : $\lambda K\alpha_1=1,54056 \text{ \AA}$ et $\lambda K\alpha_2=1,54439 \text{ \AA}$.

L'échantillon en poudre ou en pastille est placé sur un support plat présentant un creux en son centre. L'enregistrement est réalisé en montage couplé $[\theta-2\theta]$. L'ensemble du dispositif est piloté par informatique et le traitement des données s'effectue grâce au logiciel Diffrac-AT [36].



Figure II.7: diffractomètre de type :DRX.

Un détecteur mesure l'intensité du rayonnement (X) diffracté dans certaines directions. Il tourne autour du même axe mais à une vitesse double de celle de l'échantillon. Pour un angle d'incidence (θ), l'angle mesuré par le déplacement du compteur sera donc (2θ). Un diaphragme à couteau permet d'éliminer l'effet parasite du faisceau incident dans les petits angles ($28^\circ < 2\theta < 10^\circ$).

II.5.2. Analyse par diffraction des rayons X sur poudre

L'analyse par diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation non destructive, elle permet d'identifier les phases cristallisées présentes dans tout matériau par comparaison avec un fichier de références réactualisé annuellement et comportement actuellement les données de 69500 composés (fichier J.C.P.D.S: Joint comité for poudre diffraction standards).

Une analyse soignée des diffractogrammes permet d'accéder à diverses caractéristiques d'un matériau cristallisé [37].

- ✚ La position: la détermination des positions des raies permet l'identification de la phase cristalline et le calcul de ses paramètres de maille.

- 🚩 La forme: la forme des raies donne des informations sur la taille des domaines cohérents de diffraction et sur le taux de défauts de structure présents dans l'échantillon.
- 🚩 Intensité relative: la détermination des intensités relatives des raies permet de remonter à la position des différents atomes dans la maille cristalline.

II.5.3. Principe d'obtention des spectres

La poudre, constituée d'une infinité de grains (cristallites), est bombardée par un faisceau de rayon X monochromatique de longueur d'onde connue produit grâce à une anticathode de cuivre. Le rayonnement émis est défini par un système de fentes (fentes Sollers) et de fenêtres situées avant et après l'échantillon. Ce dernier est placé sur un porte échantillon qui tourne d'un mouvement uniforme autour d'un axe situé dans son plan (cercle goniométrique), permettant ainsi d'augmenter le nombre d'orientations possibles des plans réticulaires (hkl).

Les particules étant orientées au hasard, il y aura toujours une famille de plan donnant lieu à la diffraction, c'est à dire pour lesquels la relation de BRAGG est vérifiée.

$$2dhkl \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (\text{II.1})$$

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

θ : Angle de diffraction.

$dhkl$: Distance interréticulaire caractérisant la famille de plans repérée par les indices h, k, l.

n : Nombre entier.

Les diffractogrammes sont réalisés sur un diffractomètre vertical, " BRUKER – AXE type D8". Ce dernier travaille en utilisant des radiations $K\alpha$ du cuivre ($\lambda_{K\alpha1}=1.54060\text{\AA}$ et $\lambda_{K\alpha2}=1.54443\text{\AA}$), fonctionne sous une haute tension de 40kV et un courant de 40mA. (Figure II.8.) présente un schéma simplifié du diffractomètre utilisé.

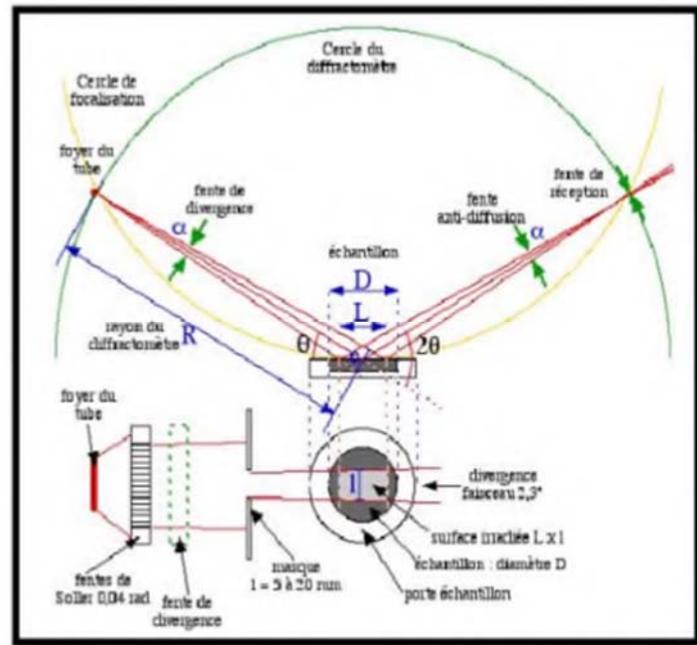


Figure II.8.: Schéma du principe du diffractomètre

II.6. Transmission optique dans l'UV visible [38,39] :

Le but de toute spectroscopie (UV-Vis...) est de mesurer combien un échantillon absorbe la lumière, en fonction de la longueur d'onde. La technique la plus simple pour le faire est la «spectroscopie dispersive », c'est-à-dire illuminer l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique de longueur d'onde donnée, mesurer combien de lumière est absorbée, puis répéter l'opération pour différentes longueurs d'onde.

La spectrophotométrie renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser comme la transmission et l'absorption de la lumière, l'estimation du gap optique et des tailles des cristallites. Elle peut aussi nous renseigner dans certains cas sur l'épaisseur de l'échantillon et même de remonter à ses constantes optiques.

Le principe de cette technique repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un

niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. La figure II.9 illustre le principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre.

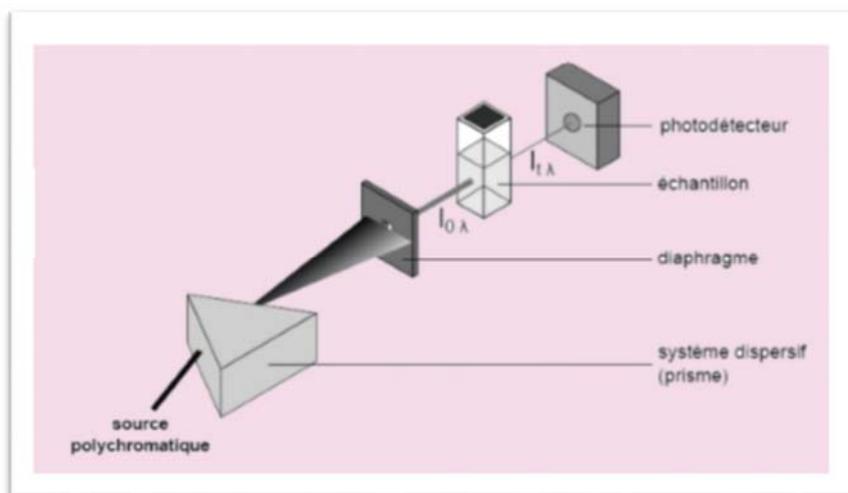


Figure II.9 : Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre à double faisceau

Les spectres d'absorption optique des échantillons investis dans le cadre de notre travail sont réalisés à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre **UV-Visible** de type SPECORD 200 PLUS dont la gamme spectrale s'étale sur un domaine allant de 190 nm à 1100 nm (figure II.10)



Figure II.10: Le spectrophotomètre utilisé

**CHAPITRE III : SYNTHÈSE ET
CARACTÉRISATI DES OXYDES**



Nous présenterons dans cette partie, la description du procédé de synthèse des poudres $Zn_{(1-x)}Cu_xCo_2O_4$ ($0 < x < 1.0$), et les techniques expérimentales de caractérisation de la phase obtenue. Enfin, nous discuterons les différents résultats d'analyses effectuées.

I. Préparation de l'oxyde $ZnCo_2O_4$ par voie sol-gel

La méthode sol-gel a été utilisée pour préparer les oxydes $Zn_{(1-x)}Cu_xCo_2O_4$ ($0 \leq x \leq 1$). Cette méthode est basée sur l'acide citrique comme agent de complexation qui est très efficace pour la synthèse de nos échantillons, car possède la propriété de chélater les métaux et former un complexe soluble et très stable.

Les proportions stœchiométriques de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (pureté 98.5%), et $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (pureté 99.0%) et $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (pureté 99.99%) et $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ (pureté 99.5%) sont dissoutes dans l'eau comme solvants. La solution homogène obtenue est mise sous agitation thermique à 80-100°C jusqu'à obtention d'un liquide visqueux (gel), après 5 heures environ.

On signale que nous n'avons pas étudié la nature exacte du gel polymérique formé ni la répartition des cations métalliques. Afin d'éliminer le solvant résiduel, le gel est placé dans une étuve pendant 24 heures à une température de 90°C.

Le précurseur obtenu est ensuite broyé, calciné sous air pendant 6 heures dans un four électrique (Pyrolabo) à une température de calcination 600°C avec une vitesse de chauffage de 5°C/min. Les étapes sont illustrées dans la Figure.III.1.et Figure III.2.

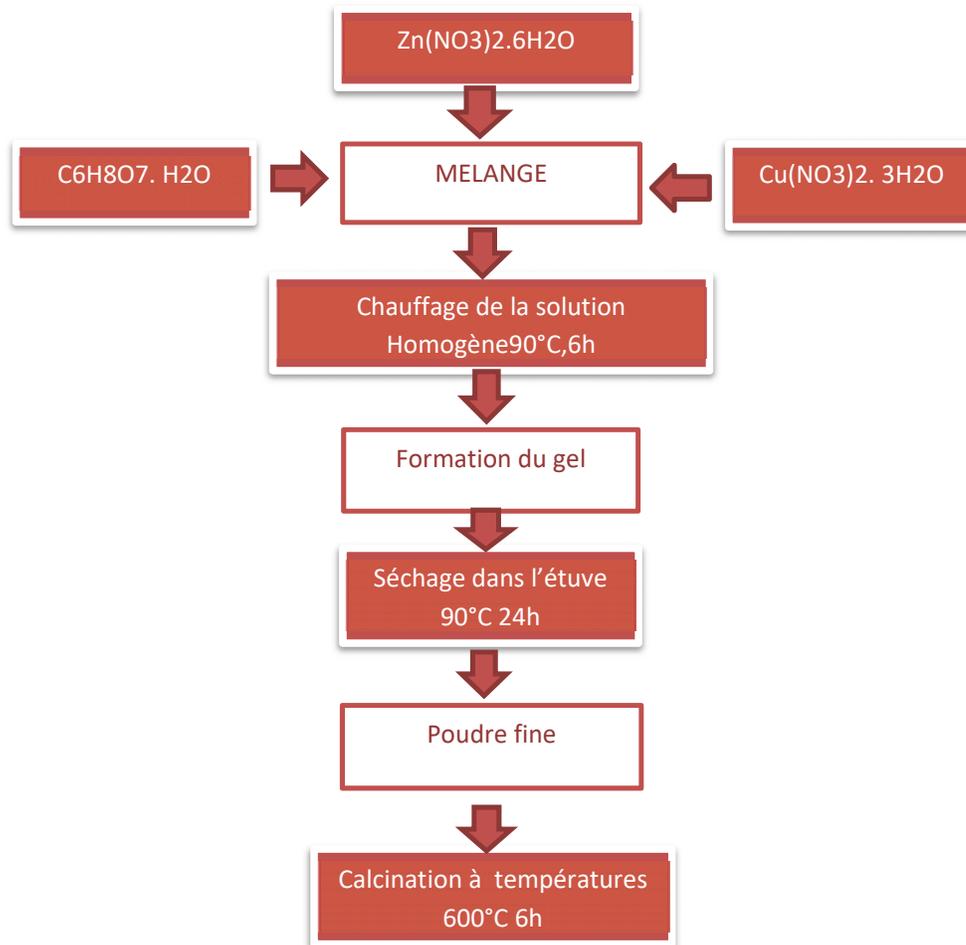


Figure.III.1 : Les différentes étapes de synthèse sol-gel

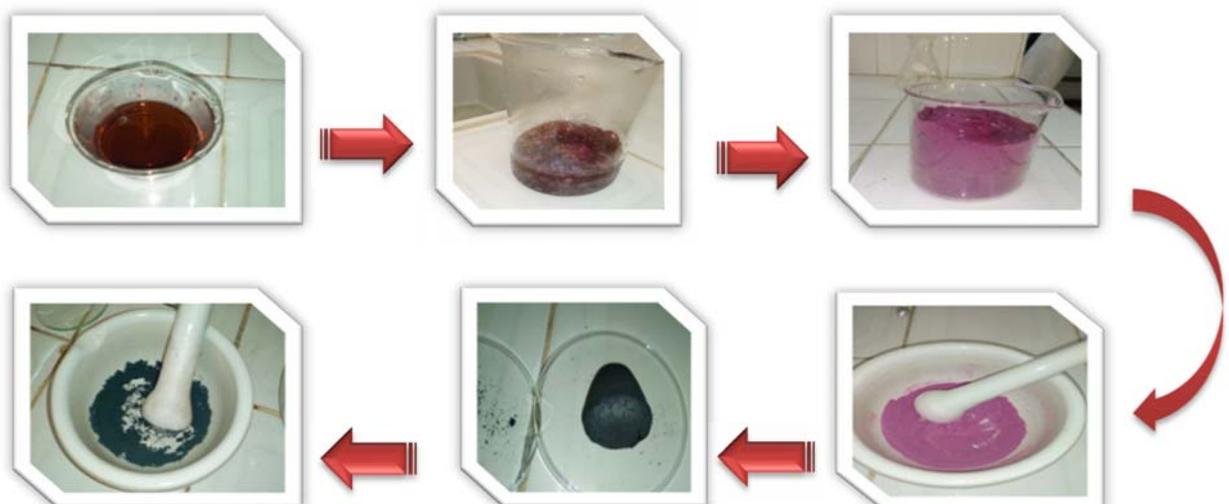


Figure.III.2 : les étapes de synthèse sol-gel

II.3 Caractérisations structurales des poudres d'oxyde.

II.3.1. Diffraction du rayon X

L'ensemble des diffractogrammes relatifs au $Zn_{(1-x)}Cu_xCo_2O_4$ ($x \leq 1.0$), a été effectué sur un diffractomètre en poudre D8-Advance de Bruker- AXS en utilisant le rayonnement $K\alpha$ d'une anticathode en cuivre dont la longueur d'onde est égale à 1,54056 Å. Les profils des raies ont été 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 $20-70^\circ$ (2θ).

L'analyse des poudres par diffraction des rayons X a été effectuée pour la confirmation de la structure cristalline : structure spinelle, calcinées à la température 600°C . La Figure suivante présente les résultats obtenus.

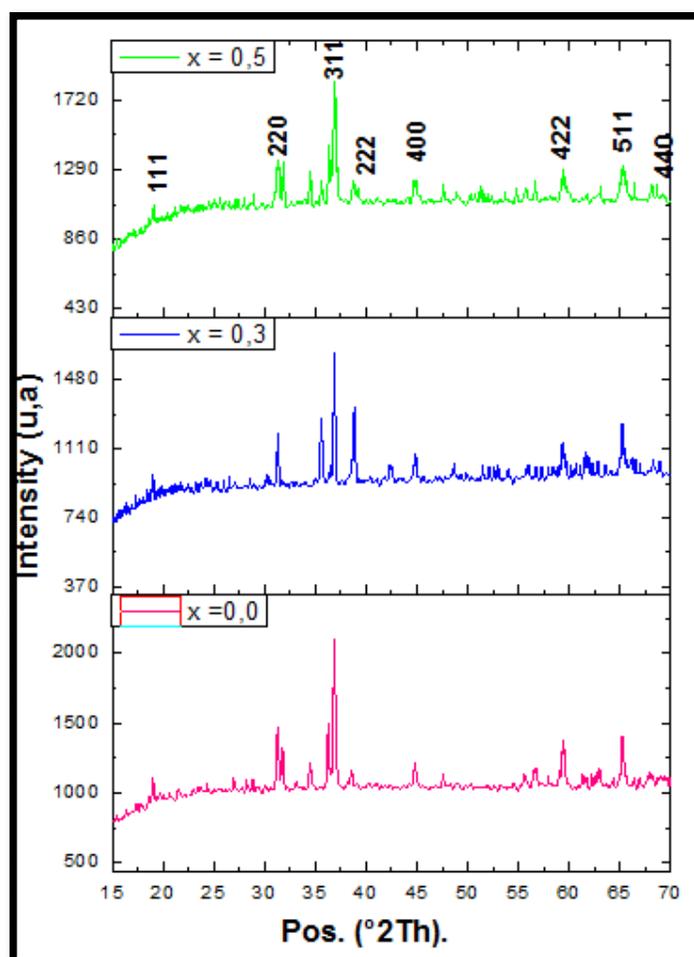


Figure.III.3 : Spectres de diffraction au rayon x des oxydes $Zn_{(1-x)}Cu_xCo_2O_4$.

Les diagrammes de diffraction au rayon x montrent que :

- ✚ Tous les spectres de diffraction X sont similaires pour une degré de substitution $x = 0.0., 0.3, 0.5.$
- ✚ Les diagrammes de XRD montrent la formation des oxydes en phase **spinelle** structure **cubique** correspondent parfaitement avec ceux de **$Co_{2.28}Cu_{0.72}O_4$** reporté dans la fiche JCPDS N° : 98-003-8286 (Figure III.4), supposant que $a = b = c = 8,0980$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (Annex1).

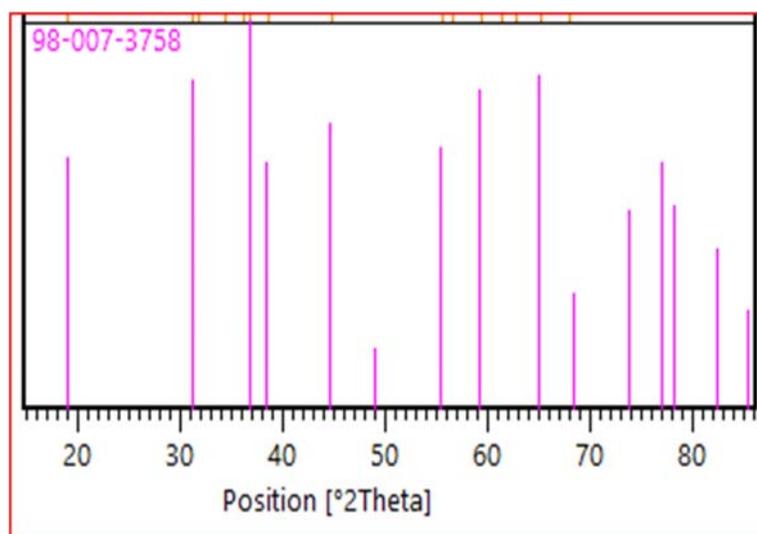


Figure III.4 : Diffractogramme d'oxyde $Co_{2.28}Cu_{0.72}O_4$ fiche JCPDS N° 98-003-8286

En outre, le déplacement progressif vers les hauts angles observés sur le diagramme de diffraction des rayons X des pics avec une concentration croissante de Cu (Figure III.5), est dû à substitution des ions de cuivre avec un petit rayon ionique ($0,73 \text{ \AA}$) en comparaison avec le zinc ($0,74 \text{ \AA}$) ou l'effet de la taille des cristallites.

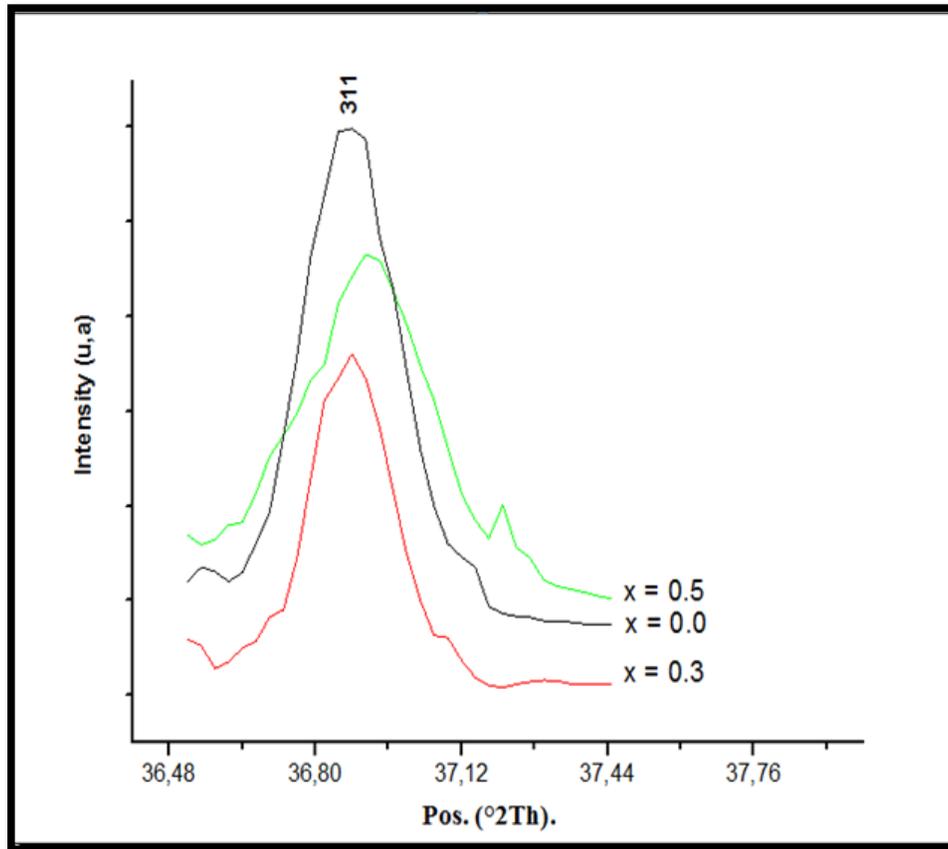


Figure III.5 : Evolution de la position du pic (311) des oxydes $Zn_{(1-x)}Cu_xCo_2O_4$

Dans notre étude, le déplacement trouve son explication dans la taille moyenne des cristallites. Le Tableaux III.1 : montrent l'évolution de la position de la raie la plus intense, largeur à mi-hauteur ainsi que la taille moyenne des cristallites calculée par la formule Debye-

Scherrer [37]:

$$D = \frac{K \cdot \gamma}{B \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

Où : K : Facteur de forme ($\approx 0,9$ lorsque la largeur est à mi-hauteur)

D : Taille moyenne des cristallites en Å.

γ : Longueur d'onde du rayonnement incident en Å (1.54059Å).

Les paramètres linéaires a,b,c de maille du système cubique peuvent être calculer à l'aide de la formule de Bragg [37] : $a = d \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$

Structure chimique	Position de la raie la plus intense. 2θ (°)	Largeur à mi hauteur. B(rad)	d (hkl) (Å°)	Taille moyenne des cristallites. D (nm)	Paramètre de maille a=b=c	Volume (Å ³)
$ZnCo_2O_4$	36,8596	0,1771	2,43858	46,9066	8,0876	528,886
$Zn_{0,7}Cu_{0,3}Co_2O_4$	36,8639	0,1771	2,4383	46,9112	8,0869	528,866
$Zn_{0,5}Cu_{0,5}Co_2O_4$	36,9138	0,2066	2,43512	40,139	8,0763	526,789

Tableau .III.1: Taille moyenne des échantillons $Zn_{(1-x)}Cu_xCo_2O_4$

L'effet de la substitution de zinc par le cuivre sur le volume des particules obtenues à partir de modèles de diffraction des rayons X est présenté dans la Figure III.6.

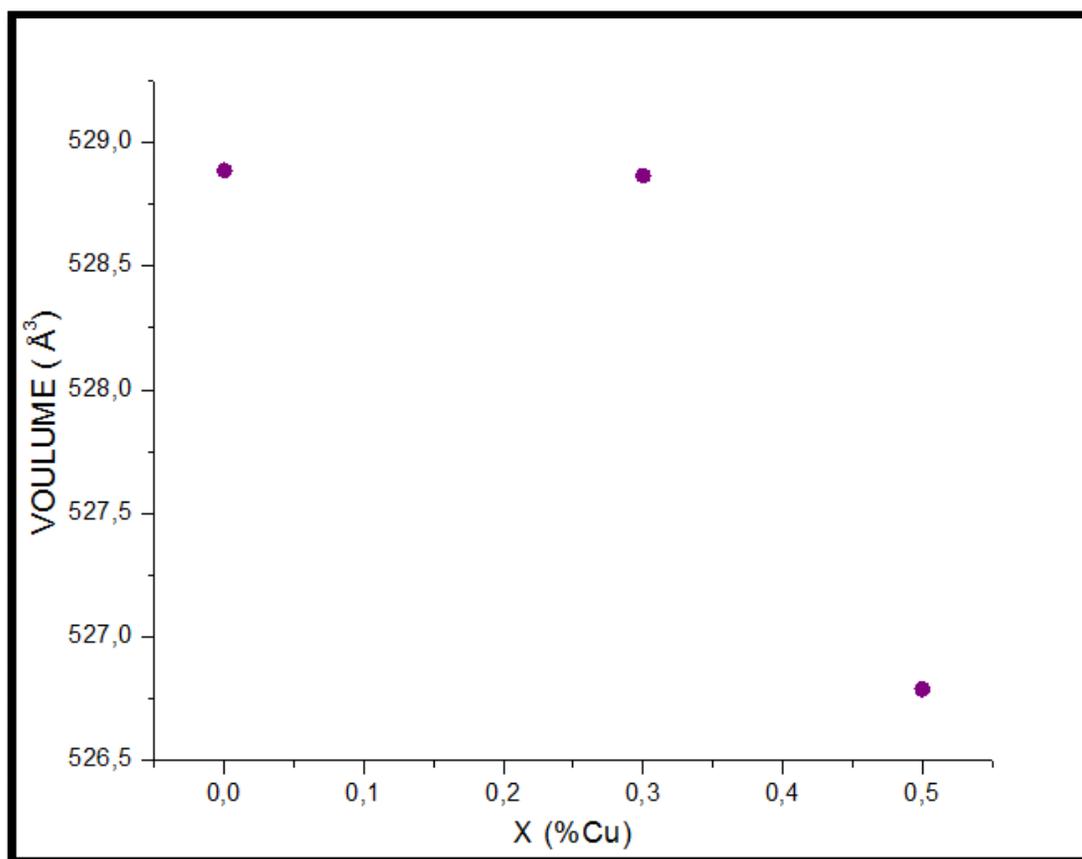


Figure III.6 : Evolution du volume de cristallite en fonction du taux de cuivre (x)

Ceci indique clairement une diminution dans les paramètres de maille et le volume en fonction de la teneur en cuivre indiquant que la substitution du cuivre dans le site de zinc

signifie clairement qu'une solution solide dans la plage de concentrations ($0 \leq x \leq 1.0$) est obtenue à 600 °C.

II.3.2. Analyse par spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouges ont été réalisés à l'aide d'un appareil de type FTIR4200 type A dans le domaine situé entre 400 et 4000 cm^{-1} . Les échantillons sont confectionnés sous forme de pastilles circulaires constituées d'une masse avoisinante les 2 mg de produits réparties dans une masse d'environ 200 mg de bromure de potassium (KBr) utilisé comme support.

Les spectres infrarouges des échantillons synthétisés et qui sont calcinés à 600 °C sont représentés sur la Figure suivante :

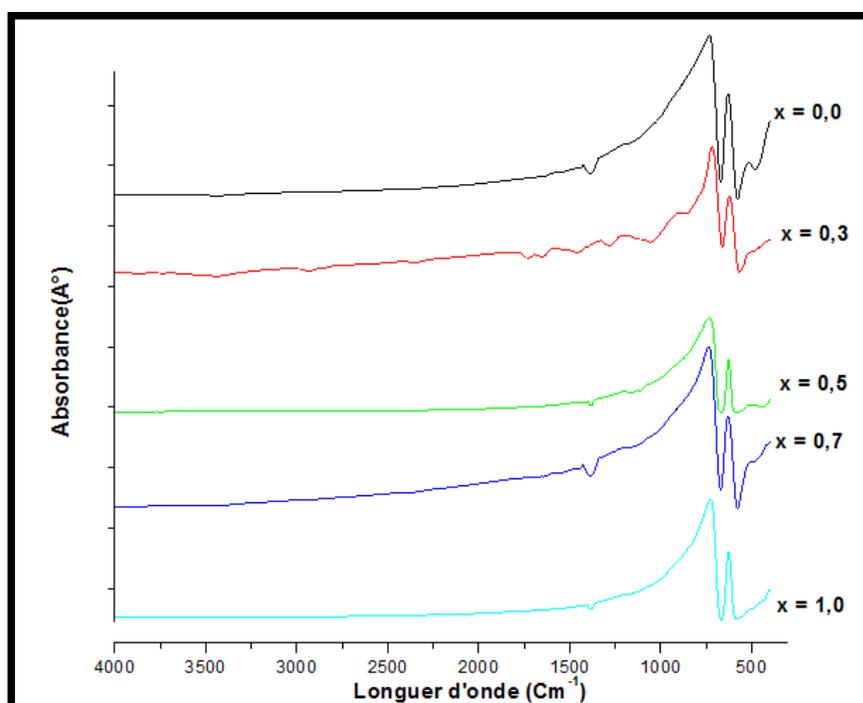


Figure III.7 : Spectre infrarouge des oxydes $Zn_{(1-x)}Cu_xCo_2O_4$

Les résultats d'analyse (IR) des échantillons $Zn_{(1-x)}Cu_xCo_2O_4$ ($0 < x < 1.0$) montrent la présence d'une bande d'absorption environ 404.53 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation des liaisons M-O dans le réseau $ZnCo_2O_4$, due à la vibration d'étirement dans le

site octaédrique. Cette bande est présente dans tous les échantillons calcinés, et une bande vers ν_1 (581.87 cm^{-1}) est attribuée à la vibration d'étirement dans le site tétraédrique.

On n'oublie pas d'indiquer ainsi la présence d'une bande à 1383 cm^{-1} présentant des traces minérales de nitrate ($-O-NO_2$) [40].

Ces bandes se déplacent vers des nombres d'ondes plus courtes en augmentant la substitution du chrome par le cuivre. La dépendance de la position de la bande en fonction de la teneur en cuivre s'étend en parallèle avec les résultats observés dans les diagrammes de XRD [40].

Conclusion Générale

CONCLUSION GENERALE

Dans notre travail, l'élaboration de nos matériaux par la méthode de synthèse dite sol-gel ou (aux-citrates) et la caractérisation physicochimique du système $Zn_{(1-x)}Cu_xCo_2O_4$; ont été caractérisés par plusieurs techniques (FTIR, DRX), nous ont permis d'arriver aux conclusions suivantes :

L'analyse des poudres par diffraction des rayons X a été effectuée pour la confirmation de la structure cristalline : structure spinelle, calcinées à la température 600°C.

Tous les spectres de diffraction X sont similaires pour une degré de substitution $x = 0.0., 0.3, 0.5$.

Les diagrammes de XRD montrent la formation des oxydes en phase spinelle structure cubique correspondent parfaitement avec ceux de $Co_{2.28}Cu_{0.72}O_4$ reporté dans la fiche JCPDS N° : 98-003-8286 supposant que $a = b = c = 8,0980$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Les résultats d'analyse (IR) des échantillons $Zn_{(1-x)}Cu_xCo_2O_4$ ($0 < x < 1.0$) montrent la présence d'une bande d'absorption environ 404.53 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation des liaisons M-O dans le réseau $ZnCo_2O_4$, due à la vibration d'étirement dans le site octaédrique. Cette bande est présente dans tous les échantillons calcinés, et une bande vers ν_1 (581.87 cm^{-1}) est attribuée à la vibration d'étirement dans le site tétraédrique.

On n'oublie pas d'indiquer ainsi la présence d'une bande à 1383 cm^{-1} présentant des traces minérales de nitrate (-O-NO₂).

Ces bandes se déplacent vers des nombres d'ondes plus courtes en augmentant la substitution du chrome par le cuivre. La dépendance de la position de la bande en fonction de la teneur en cuivre s'étend en parallèle avec les résultats observés dans les diagrammes de XRD.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]. Abazari R and Sanati S Superlattices and Microstructures 64 (2013) 148.
- [2]. Fang Y Z, Liu Y and Zhang L H Applied Catalysis A: General 397 (2011) 183.
- [3]. Labhasetwar N, Saravanan G, Megarajan S K, Manwar N, Khobragade R, Doggali P and Grasset F Sci. Technol. Adv. Mater. 16 (2015) 036002.
- [4]. A. benaicha-synthèse et propriété des oxydes $\text{LaFe}_{(1-x)}\text{Cu}_x\text{O}_3$, thèse de doctorat , Biskra(2018).
- [5]. F.J. Gotor, C. Real, M.J. Dianez et J.M. Criado, «Relationships between the Texture and Structure of BaTiO_3 and Its Tetragonal→ Cubic Transition Enthalpy»,Journal of Solid State Chemistry, 123,2,(1996)301–305 .
- [6]. M.A. Subramanian, G.Aravamudan, G.V. Subba Rao, Prog. Solid St. Chem., 15 (1983)55.
- [7]. R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer,–Materials Science and Technology-vol. 3B, Ed. VCH (1994).
- [8]. H. D. Megaw-Crystal Structures: A Working Approach–Ed. Saunders Company (1973).
- [9]. C.A.Jouenne-Traité de ceramiques et Materiaux-Ed.Septima, Paris (1990).
- [10]. D. W. Richerson–Modern Ceramic Engineering Properties, Processing, and Use in Design-2 end Ed. The University of Utab (1992).
- [11]. W. D. Kingery, H. K. Bowen & D. R. Uhlmann–Introduction To Ceramics- 2end Ed Cambridge, Massachusetts (1975).
- [12]. G. Aliprandi–Matériaux Réfractaires et Céramiques techniques–Ed. Septima, Paris, (1996).
- [13]. R. Valenzuela–Magnetic Ceramics–Instituto de Investigaciones en Materiales,
- [14]. S. Brice-Profeta, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (2004) National University of Mexico, (1993).
- [15]. European Commission, European Hydrogen and Fuel Cell projects (EUR 21141), ISBN 92894-8003-3, (2004) .

- [16]. F. Blein, Clefs CEA N°50/51-Hiver, 87-89 (2004 – 2005) Les piles à combustible à haute température SOFC .
- [17]. P. Stevens et al., Techniques de l'ingénieur D 3 340, (2000) Pile à combustible .
- [18]. S. J. Skinner et al., Materials Today, ISSN:1369 7021, (2003) Oxygen ion conductors .
- [19]. S. Célérier, Thèse de Doctorat de l'Université Toulouse III, France (2005), Synthèse par voie sol-gel, mise en forme et caractérisation de nouveaux matériaux d'électrolyte et d'anode pour piles à combustible SOFC: Oxyapatite à charpente silicatée et Ni/Oxyapatite .
- [20]. G. Corbel et al., Journal of Solid State Chemistry 179, 1337–1342, (2006) Compatibility evaluation between $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ fast oxide-ion conductor and Ni-based materials.
- [21]. C. Deportes et al., Collection Grenoble Sciences, ISBN 2-7061-0585-1, France (1994) Electrochimie des Solides .
- [22]. K. C. Wincewicz et al., Journal of Power Sources 140, 280–296, (2005) Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives .
- [23]. Y. Zhang et al., Ceramics International 30, 1049–1053, (2004) Dip-coating thin yttria-stabilized zirconia films for solid oxide fuel cell applications .
- [24]. B. Zhu et al., Electrochemistry Communications 6, 378–383, (2004) Novel hybrid conductors based on doped ceria and BCY20 for ITSOFC applications .
- [25]. C. Brugnoni et al., Solid State Ionics 76, 177-182, (1995) SOFC cathode/electrolyte interface. Part I: Reactivity between $\text{La}_{0.85}\text{SrMnO}_3$, and $\text{ZrO}_2\text{Y}_2\text{O}_3$.
- [26]. Y. Sakaki et al., Solid State Ionics 118, 187– 194, (1999) $\text{Ln}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (Ln=Pr, Nd, Sm and Gd) as the cathode material for solid oxide fuel cells.
- [27]. M. J. L. Østergård et al., Electrochimica Acta. 40 (12), 1971-1981, (1995) Manganite-Zirconia composite cathodes for SOFC: influence of structure and composition .
- [28]. S.P. Yoon et al., Journal of Power Sources 106, 160–166, (2002) Performance of anode-supported solid oxide fuel cell with $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ cathode modified by sol-gel coating technique.

- [29]. R. J. Kee et al., Proceedings of the Combustion Institute 30, 2379–2404, (2005) Solid-oxide fuel cells with hydrocarbon fuels .
- [30]. Benelmadjat Hannane, "élaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi-conducteurs", thèse magister, Constantine (2007).
- [31]. S. Manakh, "Contribution à l'étude des propriétés des films ZnO ", thèse magister, université.
- [32]. Bocharde H.J. and Daniels F. Application of Differential Thermal Analysis 79 (1957) 41–46.
- [33]. Rollet A-P. and Bouaziz R. T. Paris 1 : Gauthiers-Villars (1972) 357.
- [34]. Toufik Jean DAOU, Thèse de Doctorat de l'université Louis Pasteur, Strasbourg, France (2007).
- [35]. S. Saitzek, thèse doctorat de L'université de Toulon – Var (2003).
- [36]. M.P. Piléni, Adv. Funct. Mater. 11 (2001) 323.
- [37]. I. Artaki, T. W. Zerda and J. Jonas. Solvent effects on the condensation stage of the sol gel process, J. Non-Cryst. Sol. 81 (1986) 381-395.
- [38]. Hannane Benelmadjat, "Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes purs et dopés", thèse de doctorat, Constantine (2011).
- [39]. Chelouche Azeddine, "élaboration des nano-composites ZnSe/SILICE, ZnO/SILICE, ZnSe/Polystyrène et ZnO/ Polystyrène. Caractérisation structurale et optique", thèse de doctorat, Constantine (2007).
- [40]. Labeled Zahra, " L'effet de dopage sur les propriétés structurales dans les oxydes mixtes", diplôme de master, biskra (2016-2017)

Annex

Annex.**Name and formula**

Reference code: 98-003-8286

Compound name: Copper Cobalt Oxide (.7/2.3/4)
Common name: Copper Cobalt Oxide (.7/2.3/4)

Chemical formula: $\text{Co}_{2.28}\text{Cu}_{0.72}\text{O}_4$

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
Space group: F d -3 m
Space group number: 227

a (Å): 8,0980
b (Å): 8,0980
c (Å): 8,0980
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm³): 6,10
Volume of cell (10⁶ pm³): 531,05
Z: 8,00

RIR: 4,74

Subfiles and quality

Subfiles: User Inorganic
Quality: User From Structure (=)

Comments

Creation Date: 31/12/1983
Modification Date: 30/12/1899
Original ICSD space group: FD3-MS. Deviation of the charge sum from zero tolerable.
Structure type: Al₂MgO₄. Temperature factors available
The structure has been assigned a PDF number (calculated powder diffraction data): 01-077-0241.
Neutron diffraction (powder)

Structure type: Al₂MgO₄
 Recording date: 12/31/1983
 ANX formula: A3X4
 Z: 8
 Calculated density: 6.1
 R value: 0.034
 Pearson code: cF56
 Wyckoff code: e d a
 Structure TIDY: TRANS Origin 5/8 5/8 5/8
 Structure TIDY: REMARK Transformed from non-centrosymmetric setting.
 Publication title: Neutron diffraction study on the spinel Cu_{0.72} Co_{2.28} O₄
 ICSD collection code: 38286
 Structure: Al₂MgO₄
 Chemical Name: Copper Cobalt Oxide (.7/2.3/4)
 Second Chemical Formula: Cu_{0.72} Co_{2.28} O₄

References

Structure: Karamaneva, T.;Petrov, K.;Krezhov, K., *Journal of Solid State Chemistry*, **48**, 33 - 39, (1983)

Peak list

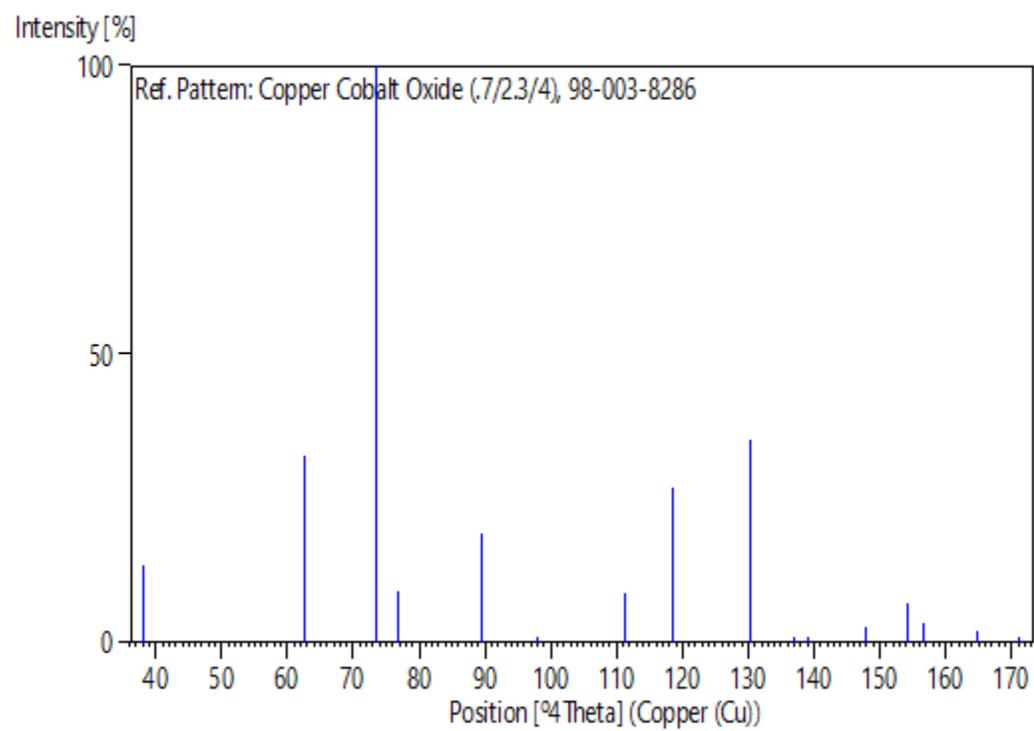
No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	4,67538	18,966	13,4
2	0	2	2	2,86308	31,215	32,3
3	1	1	3	2,44164	36,780	100,0
4	2	2	2	2,33769	38,478	8,8
5	0	0	4	2,02450	44,728	19,1
6	1	3	3	1,85781	48,992	0,1
7	2	2	4	1,65300	55,550	8,6
8	1	1	5	1,55846	59,243	26,8
9	0	4	4	1,43154	65,108	35,3
10	1	3	5	1,36881	68,493	1,1
11	2	4	4	1,34967	69,603	0,0
12	0	2	6	1,28041	73,970	2,6
13	3	3	5	1,23493	77,182	7,0
14	2	2	6	1,22082	78,243	3,4
15	4	4	4	1,16885	82,451	1,9
16	1	5	5	1,13395	85,579	0,7

Structure

No.	Name	Elem.	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	O1	O	0,23720	0,23720	0,23720	1,1500	1,0000	32e
2	CO1	Co	0,00000	0,00000	0,00000	1,1500	0,8200	16c
3	CU1	Cu	0,00000	0,00000	0,00000	1,1500	0,1800	16c
4	CO2	Co	0,37500	0,37500	0,37500	1,1500	0,6400	8b

5 CU2 Cu 0,37500 0,37500 0,37500 1,1500 0,3600 8b

Stick Pattern



Résumé :

L'ensemble de travail présenté dans ce mémoire a été axé sur la synthèse de l'oxyde $Zn_{(1-x)}Cu_xCo_2O_4$ de structure spinelle par la méthode sol gel et l'étude de l'effet de dopage sur les propriétés physico-chimique.

La diffraction des rayons X montre que les oxydes appartiennent à un système cubique, Les résultats d'analyse (IR) montrent la présence des bandes ce qui confirment la formation d'oxyde mixte de phase spinelle.

Abstract:

The set of work presented in this thesis focused on the synthesis of spinel structure $Zn_{(1-x)}Cu_xCo_2O_4$ oxide by the sol-gel method and the study of the doping effect on the physicochemical properties .

The X-ray diffraction shows that the oxides belong to a cubic system. The analysis results (IR) show the presence of the bands which confirm the formation of mixed spinel phase oxide.

ملخص:

ركزت مجموعة العمل المقدمة في هذه الأطروحة على تخليق بنية الإسبنيل أكسيد $Zn_{(1-x)}Cu_xCo_2O_4$ بواسطة طريقة sol-gel ، ودراسة تأثير التطعيم على الخواص الفيزيائية.

يوضح حيود الأشعة السينية أن الأكاسيد تنتمي إلى نظام مكعب ، وتُظهر نتائج التحليل (IR) وجود العصابات التي تؤكد تكوين أكسيد طور الإسبنيل المختلط.