



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. :

Présenté et soutenu par :

Romaissa BENZINA

Le : lundi 8 juillet 2019

Caractérisation physico-chimique des ferrites de cobalt $\text{CoFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ par voie sol-gel

Jury :

Dr.	Hanane REHALI	MCB	Université de Biskra	Président
Dr.	Kaltoum ADAIKA	MCB	Université de Biskra	Rapporteur
Dr.	Elhachmi GUETTAF TEMAM	MCB	Université de Biskra	Examineur

Remerciement

Au terme de cette étude, Je remercie Dieu, le tout Puissant, qui m'a donné la force et le courage pour poursuivre mes études.

Mes remerciements les plus sincères à Madame **Adaïka Kaltoum** qui me fait l'honneur d'avoir accepté d'encadrer ce mémoire. Pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils.

Je remercie très chaleureusement Monsieur **Guettaf Temam Elhachmi** Président du jury et Madame **Rahali Hanane** pour avoir accepté de participer et d'évaluer ce travail.

Un grand merci à tous mes professeurs de Département Chimie industrielle.

Je remercie tous qui ont resté à côté de moi pendant toute cette période de formation.

Merci.

Dédicace

Je dédie ce travail :

A mes très chers parents, mon père et ma mère

A mes chères sœurs Aya, Nada

À tous mes proches

*À tous mes chers amis et mes collègues de
l'université de Biskra.*

Romaïssa

*<< Certes, il y'a des travaux pénibles ; mais la joie de la réussite
n'a-t-elle pas à compenser nos douleurs ? >>*

Jean de la Bruyère

Sommaire

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

Introduction générale

Introduction générale	01
-----------------------------	----

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. Généralités sur les oxydes mixtes	03
I.2. Description de la structure spinelle	05
I.2.1. Historique	05
I.2.2. Les catégories de spinelles	05
I.2.3. Structure cristalline des spinelles.....	06
I.2.3.1. Le paramètre de maille	09
I.2.3.2. Le paramètre interne.....	10
I.2.4. Les Ferrites et leurs symétries structurales	11
I.2.4.1. Les Ferrites de grenats	11
I.2.4.2. Les Ferrites hexagonales	12
I.2.4.3. Les Ferrites de spinelles (les ferrites cubiques)	12
I.2.4.3.1. Les type de Ferrites de spinelles	13
I.2.5. Propriétés des spinelles	14
I.2.5.1. Propriétés optiques	14
I.2.5.2. Propriétés électroniques	15
I.2.5.3. Propriétés magnétiques	15
I.2.5.4. Propriétés optoélectroniques	15
I.3. Application des oxydes mixtes de type spinelle	16
I.3.2. Les pile à oxydes solides (SOFC)	19
I.3.2.1 Principe de fonctionnement d'une cellule SOFC	20
I.3.2.2. Constituants d'une cellule SOFC	20

Chapitre II : Méthodes de synthèses et techniques de caractérisations

II.1. Généralités sur les méthodes de synthèse	23
II.1.1. Synthèse par voie sèche	23
II.1.2. Les synthèses par voie liquide	24
II.1.2.1. Méthode de Co – précipitation	24
II.1.2.2. Synthèse par voie hydrothermale	24
II.1.2.3. Voie sol-gel	26
II.1.2.3.1. Mécanisme réactionnels sol-gel	27
II.1.2.3.2. Traitement thermique	28
II.1.2.3.3. Les avantage	28
II.1.2.3.4. Les inconvénients	29
II.2. Techniques de Caractérisation	29
II.2.1. Caractérisation structurale	29
II.2.1.1. Appareillage	30
II.2.1.2. Détermination de la "La méthode de Scherrer"	31
II.2.1.3. Paramètre de maille	31
II.2.2. Analyse thermique ATG/ATD	32
II.2.2.1. L'analyse thermogravimétrique (ATG)	32
II.2.2.2. Principe d'Analyse Thermique différentielle ATD	32
II.2.3. Spectroscopie Infra Rouge (IR)	33
II.2.3.1. Appareillage	33
II.2.4. Spectrophotomètre UV-Visible	34
II.2.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)	35
II.2.6. La granulométrie	36

Chapitre III Etude de l'effet du dopage sur les nanoparticules de ferrite de cobalt

III.1. Synthèse de nanoparticule de ferrite cobalt CoFe_2O_4 par voie sol-gel	37
III.1.1. Produits de départ	37
III.2. Propriétés structurales et physique de nanoparticule de cobalt ferrite	40
III.2.1. Analyse structural par diffraction de rayon X	40
III.2.2. Analyse par spectroscopie infrarouge	42
III.3. Dopage de nanoparticule de cobalt ferrite par l'aluminium	44
III.3.1. Préparation des nanoparticules de $\text{Co Fe}_{2-x} \text{Al}_x\text{O}_4$	44
III.3.2. Analyse structural par diffraction de rayon X	44
III.3.3. Analyse par spectroscopie infrarouge	47
Conclusion générale	48
Références	49
Annexe.....	53
Résumé.....	56

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1	La structure pérovskite SrTiO_3 (Origine sur le cation B).	03
Figure I.2	La structure Pyrochlore $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{F}$.	04
Figure I.3	La structure spinelle AB_2O_4 .	04
Figure I.4	Cristaux de spinelle dans leur gangue de calcite blanche.	05
Figure I.5	Représentation de la structure spinelle MgAl_2O_4 .	07
Figure I.6	Représentation de deux cubes adjacents d'arête $\frac{a}{2}$.	08
Figure I.7	représentation de la structure spinelle par polyèdres.	08
Figure I.8	partage d'oxygène entre différents polyèdre dans la structure spinelle.	09
Figure I.9	Distances d'Inter ioniques dans la structure ferrite de spinelle pour les différents types d'interactions d'emplacement de treillis.	12
Figure I.10	Représentation simplifiée du diagramme de bande.	16
Figure I.11	Schéma d'une cellule élémentaire SOFC.	20
Figure I.12	Réduction de l'oxygène sur un matériau cathodique conducteur électronique pur (étapes 1, 2, 3 et 6) ou mixte (étapes 1, 2, 4 et 5).	21

Chapitre II

Figure II.1	Procédure de la synthèse hydrothermale.	25
Figure II.2	Procédé sol-gel.	26
Figure II.3	Processus d'hydrolyse.	27



Figure II.4	Processus de condensation.	27
Figure II.5	Famille de plans cristallins en condition de Bragg.	30
Figure II.6	Diffractomètre de rayons X de marque Rigaku MiniFlex 600.	31
Figure II.7	Principe de fonctionnement du système ATD-ATG couplées.	32
Figure II.8	Spectromètre infrarouge type SGIMADZU.	33
Figure II.9	schéma du fonctionnement de la spectroscopie UV-Visible	34
Figure II.10	Ensemble des radiations émises lors de l'interaction entre un faisceau incident et la matière.	36

Chapitre III

Figure III.1	Organigramme de synthèse des oxydes $\text{CoFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ par la méthode sol-gel.	38
Figure III.2	Les étapes de préparation de la poudre $\text{CoFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ par sol gel.	39
Figure III.3	Diffractogramme de nanoparticule de cobalt ferrite -Fiche JCPDS N° 980167444-.	40
Figure III.4	Diffractogramme de nanoparticule de cobalt ferrite.	41
Figure III.5	Préparation de poudre et des pastilles.	42
Figure III.6	Spectre FTIR de nanoparticule de CoFe_2O_4 .	43
Figure III.7	Diffractogramme de nanoparticule de $\text{CoFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$.	44
Figure III.8	Evolution du volume de cristallite en fonction du taux d'aluminium (x).	46
Figure III.9	Spectre FTIR de nanoparticule de $\text{CoFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$.	47



Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1	Les trois catégories des spinelles.	06
Tableau I.2	Coordonnées possible avec les structures spinelles.	09
Tableau I.3	Valeurs de a et u pour quelques spinelles connus.	10
Tableau I.4	Distances interatomiques dans les spinelles AB ₂ O ₄ .	11
Tableau I.5	Distances dans le treillis à spinelle en fonction de $\delta=u-3/8$.	13
Tableau I.6	Données cristallographiques des ferrites de cobalt.	14
Tableau I.7	Différentes technologies des piles à combustible.	19
Tableau III.1	Les résultats de paramètre de la maille, la taille cristallites, le volume de la maille.	42
Tableau III.2	Indexation des pics des échantillons forment la phase pure de CoFe _{2-x} Al _x O ₄ .	45
Tableau III.3	Les résultats de paramètre de maille, la taille cristallites, le volume de la maille de les oxydes CoFe _{2-x} Al _x O ₄ (x = 0 ,0.2, 0.4).	46

Introduction générale

Introduction générale

Les matériaux ont de tout temps, défini le niveau de développement de notre civilisation. Les premiers pas de l'humanité ont été marqués par l'âge de la pierre du fer. Aujourd'hui, ils jouent un rôle déterminant et critique dans toutes les mutations technologiques. Les progrès techniques sont en grande partie tributaires de la mise au point des matériaux nouveaux aux performances améliorées [1].

Un grand nombre de minéraux et de matériaux qui sont intensivement étudiés dans de nombreux domaines adoptent la structure du spinelle. Les spinelles sont un grand groupe de composés inorganiques existant dans la nature ils attirent également de grandes attentions car cette structure compacte possède de nombreuses propriétés énormes qui pourraient s'appliquer dans divers domaines industriels, Les développements passés se sont focalisés sur les céramiques poly-cristallines translucides pour l'industrie de l'éclairage. Aujourd'hui, les domaines d'applications visés pour ces matériaux sont beaucoup plus vastes.

La structure cristallographique des spinelles de formule générale AB_2O_4 possède des cations occupant des sites tétraédriques A et octaédriques B. Il existe environ 300 composés à structure spinelles possédant des ions de métal de transition ont souvent des propriétés magnétiques intéressantes [2].

Pour la préparation de $CoFe_{2-x}Al_xO_4$, la littérature mentionne plusieurs méthodes de synthèse parmi celles-ci; la réaction à l'état solide dite la méthode à voie sèche. Elle nécessite une température élevée, une longue durée, et malheureusement, elle produit une granulométrie incontrôlée. Pour de meilleurs résultats, on propose des voies alternatives telles que la méthode sol-gel, auto combustion, la co-précipitation, la microémulsion, la méthode hydro-thermique [3].

Dans le cadre de ce mémoire nous nous sommes intéressés à la synthèse des phases du système spinelle $CoFe_{2-x}Al_xO_4$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) par la méthode sol-gel pour puis la caractérisation par la DRX et l'analyse par IR.

La répartition de notre travail se déroulera comme suit :

- ☞ Introduction générale.
- ☞ Dans le premier chapitre, nous faisons un rappel du contexte et une description des propriétés structurales, optiques, électroniques, magnétiques, optoélectroniques des spinelles.
- ☞ Le deuxième chapitre décrit les différentes méthodes de préparation et de caractérisations physico-chimiques de l'oxyde ferrite de cobalt $CoFe_{2-x}Al_xO_4$.

- ☞ Le troisième chapitre présente les différentes étapes de la synthèse ainsi que la caractérisation des échantillons, et regroupe les résultats obtenus lors de cette étude.
- ☞ Finalement, nous terminons ce mémoire par une conclusion générale qui résume l'ensemble de résultats.

Chapitre I

I.1. 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.

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 : $CaTiO_3$, $SrTiO_3$.

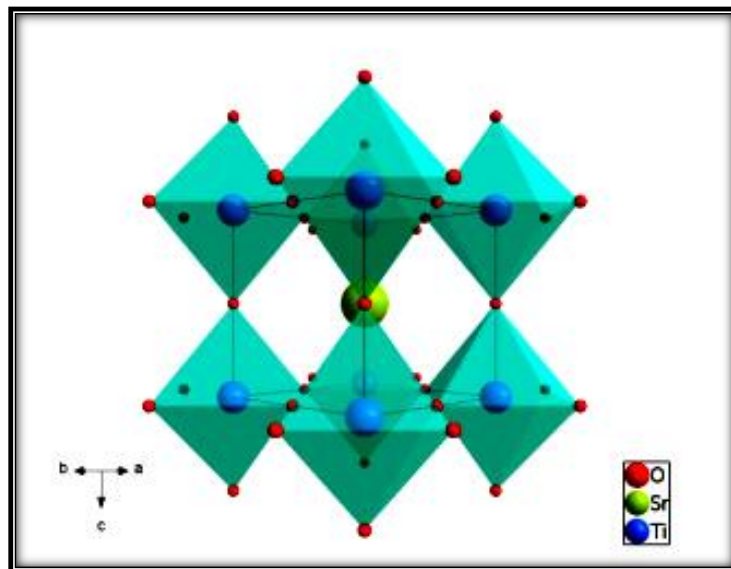


Figure I.1 : La structure pérovskite $SrTiO_3$ (Origine sur le cation B) [4].

- ☞ **Les pyrochlores** : de formule $A_2B_2O_7$ où 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.

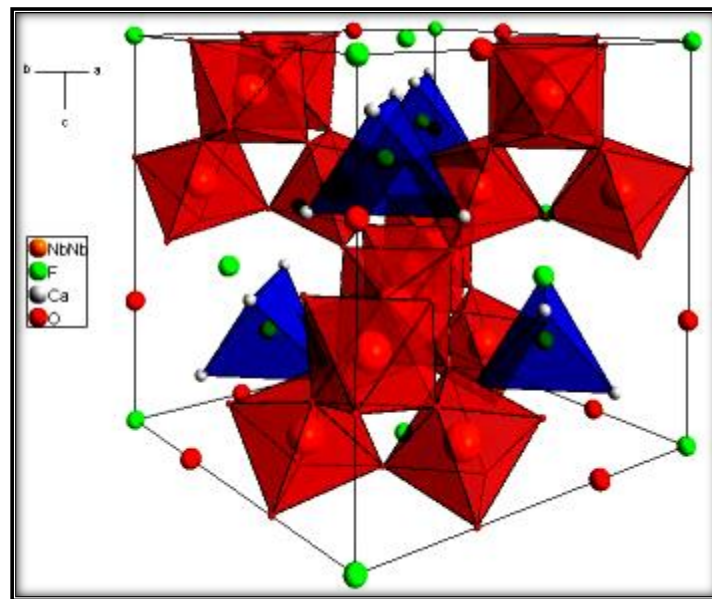


Figure I.2 : La structure Pyrochlore $Ca_2Nb_2O_6F$ [5].

☞ **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} ($MnCo_2O_4$) [1].

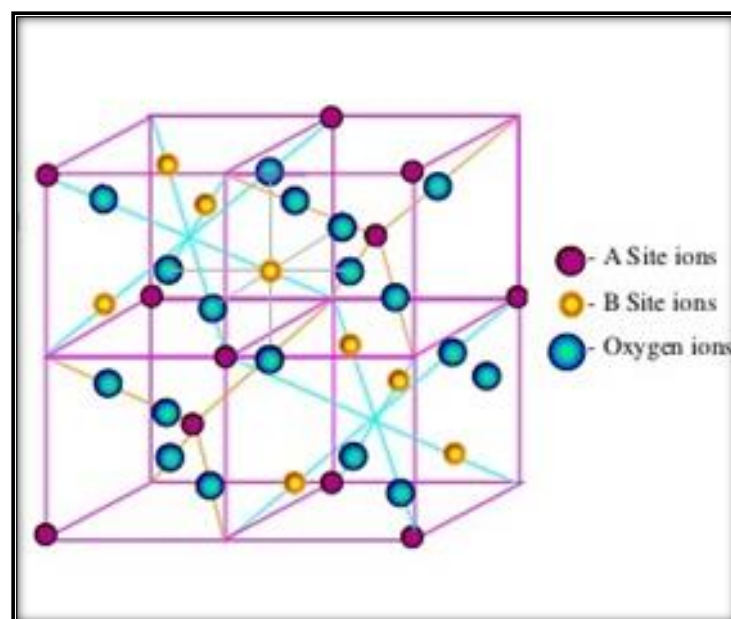


Figure I.3 : La structure spinelle AB_2O_4 [6].

I.2. Description de la structure spinelle

I.2.1. Historique

Son nom vient du latin « SPINA » signifiant épine, en allusion a ses cristaux pointus a arêtes très nettes, Les premiers spinelles provenaient principalement du Sri Lanka, Certains rares spinelles du Sri Lanka peuvent 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.



Figure I.4 : *Cristaux de spinelle dans leur gangue de calcite blanche.*

I.2.2. Les catégories de spinelles

Les spinelles de formule générale $A^{2+} B_2^{3+} O_4^{2-}$ ou A désigne un cation divalent et B un cation trivalent, tirent leur nom du minéral ($MgAl_2O_4$). Il existe a ce jour une centaine de composes synthétique ayant une structure spinelle AB_2X_4 , la plupart étant des oxydes ($X=O$), mais il ya d'autre famille 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, 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 sont indiquées dans le Tableau I.1.

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

Tableau I.1 : Les trois catégories des spinelles.

I.2.3. Structure cristalline des spinelles

La structure spinelle a été déterminée pour la première fois par Bragg et Nishikawa une description détaillée de cette structure a été donnée par divers auteurs, désigne au départ la structure cristalline du minéral de formule brute $MgAl_2O_4$ et par analogie les composés de formule générale AB_2O_4 [2].

Dans les oxydes de structure spinelle les anions O^{2-} de rayon relativement élevés par rapport à celui des cations entrant dans la composition du spinelle, forment un réseau cubique à face centrées, définissant deux types de sites interstitiels, des sites tétraédriques et des sites octaédriques. Les sites tétraédriques sont généralement désignés par la notation (A), et les sites octaédriques par la notation (B). Dans le site (A), le cation est entouré par quatre ions d'oxygène, tandis que dans le site (B) le cation est entouré par six ions oxygène.

La maille primitive (figure I.5) du réseau contient huit cubes d'arrêt $\frac{a}{2}$ et possède ainsi 32 sites octaédriques dont 16 sont occupés et 64 sites tétraédriques dont 8 seulement sont occupés.

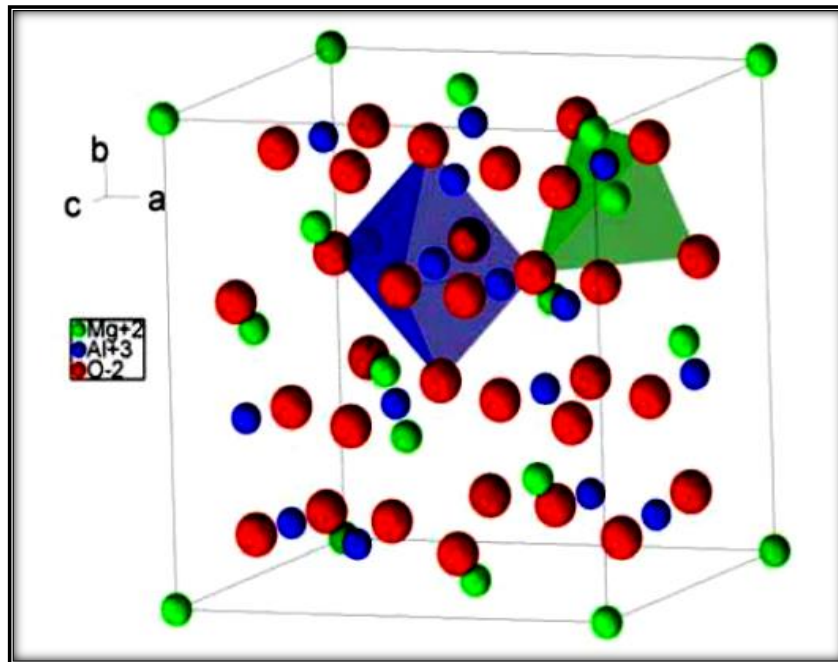


Figure I.5 : Représentation de la structure spinelle $MgAl_2O_4$ [7].

Pour bien illustrer la structure, on divise la maille de paramètre a en 8 cubes, d'arêtes $\frac{a}{2}$, appelés octants (figure I.6). La figure I.6 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 $\frac{a}{4}$.

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

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

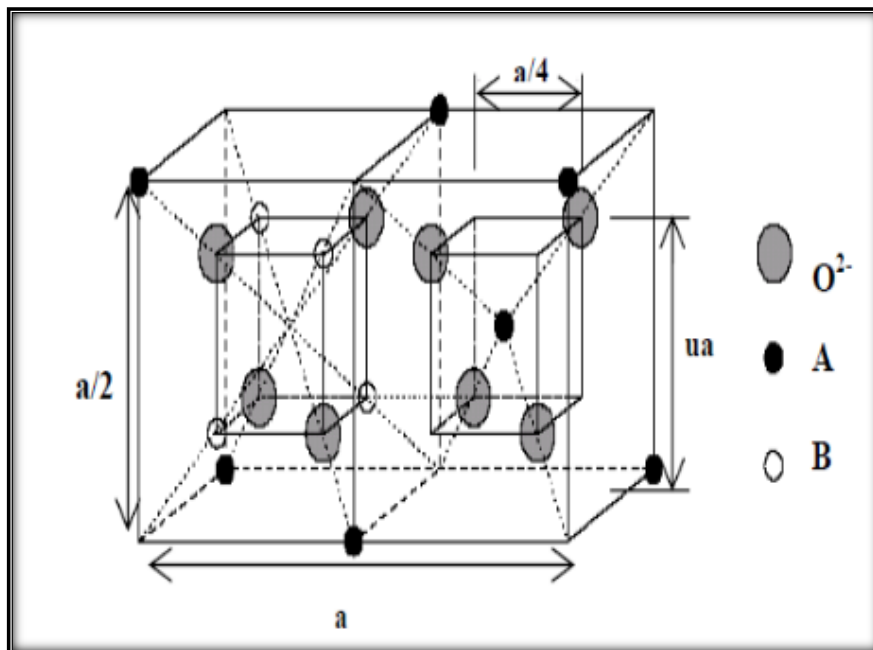


Figure I.6 : Représentation de deux cubes adjacents d'arête $\frac{a}{2}$ [7].

L'ensemble de la structure peut être décrite aussi par un enchaînement de polyèdres (Figure I.7). Où les octaèdres sont liés entre eux par des arêtes, et forment des chaînes alors que les tétraèdres sont isolés les uns des autres.

La brique unitaire du réseau spinelle peut alors se résumer en un ensemble de trois octaèdres et d'un tétraèdre ayant un atome d'oxygène en commun. Chaque oxygène de structure est en effet commun à 3 octaèdres et 1 tétraèdre comme l'illustre la Figure I.7.

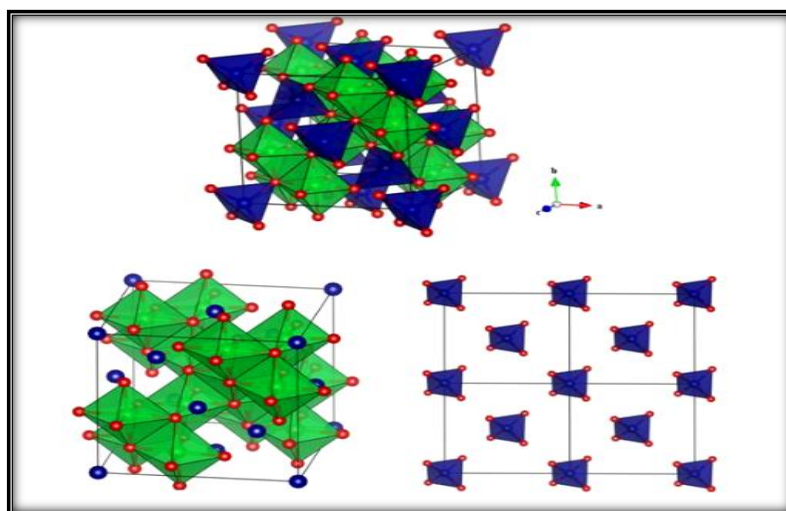


Figure I.7 : représentation de la structure spinelle par polyèdres [7].

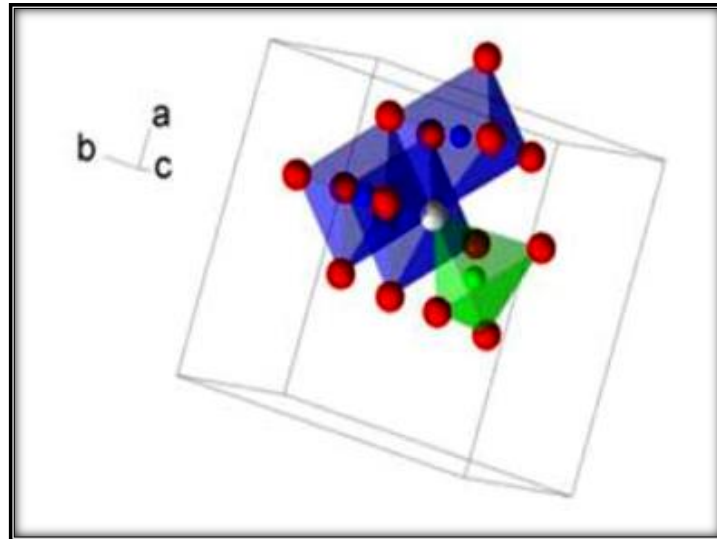


Figure I.8: *partage d’oxygène entre différents polyèdre dans la structure spinelle [7].*

L’emplacement détaillé des positions octaédriques et tétraédriques occupées ainsi que les positions de l’oxygène dans la cellule unitaire sont indique dans le tableau.

Groupe d’espace Fd3m (N° 227)	Système de coordonnées: origine au centre (3m)	Sites tétraédriques occupés, 8 positions	$\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8} ; \frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \frac{7}{8}.$
		Sites octaédriques occupés, 16 positions	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} ; \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} ;$ $\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4} ; \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2},$
		Site anionique, 32 positions d’oxygènes	$u, u, u; \bar{u}, \bar{u}, \bar{u};$ $u, \frac{1}{4} - u, \frac{1}{4} - u, \frac{1}{4} - u, u, \frac{1}{4} - u;$ $\frac{1}{4} - u, \frac{1}{4} - u, u;$ $\bar{u}, \frac{3}{4} + u, \frac{3}{4} + u;$ $\frac{3}{4} + u, \bar{u}, \frac{3}{4} + u; \frac{3}{4} + u, \frac{3}{4} + u, \bar{u}.$
	Système de coordonnées: origine au centre (43m)	Sites tetraedriques occupés, 8 positions	$0, 0, 0 ; \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$
		Sites octaédriques occupés, 16 positions	$\frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{5}{8}; \frac{5}{8}, \frac{7}{8}, \frac{7}{8};$ $\frac{7}{8}, \frac{5}{8}, \frac{7}{8}; \frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \frac{5}{8}.$
		Sites anionique, 32 positions d’oxygènes	$u, u, u; u, \bar{u}, \bar{u}; \bar{u}, u, \bar{u}; \bar{u}, \bar{u}, u;$ $\frac{1}{4} - u, \frac{1}{4} - u, \frac{1}{4} - u;$ $\frac{1}{4} + u, \frac{1}{4} + u, \frac{1}{4} - u;$ $\frac{1}{4} + u, \frac{1}{4} - u, \frac{1}{4} + u;$ $\frac{1}{4} - u, \frac{1}{4} + u, \frac{1}{4} + u.$

Tableau I.2 : *Coordonnées possible avec les structures spinelles.*

I.2.3.1. Le paramètre de maille

Les valeurs du paramètre de maille pour la majorité des matériaux de groupe spinelle se situe entre 8.00 Å et 8.85 Å, le Tableau en dessous donne quelque valeur de **a** et **u** pour quelques spinelles connus.

Spinelle	a (Å)	U
CuFe ₂ O	8.3690	0.250
ZnAl ₂ O ₄	8.0743	0.3889
ZnCr ₂ O ₄	8.328	0.387

Tableau I.3 : Valeurs de **a** et **u** pour quelques spinelles connus.

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

$$a_{\text{cal}} = \left[\frac{(8 \cdot \text{tet bond})}{3\sqrt{3}} \right] + \left[\frac{(8 \cdot \text{oct bond})}{3} \right]$$

Cette expression explique 96.7% des variations de paramètre de maille de 149 oxydes spinelles, ou « tet bond » et « oct bond » sont les cations distribution en site tétraédrique et octaédrique respectivement.

I.2.3.2. Le paramètre interne

Généralement les atomes d'oxygène ne sont pas situés en position exact du réseau CFC leurs positions détaillées sont déterminées par un paramètre interne noté **u** sert donc également à quantifier la distorsion du réseau, qui reflète des ajustements de la structure pour adapter les différences dans les sites Td et Oh, Que ce soit avec une symétrie en 43m ou en 3m, le premier atome d'oxygène a pour coordonnées (u, u, u).

Par contre, la valeur théorique de **u** change en fonction de symétrie : elle sera de 0.25 pour une symétrie en 3m et 0.375 pour une symétrie en 43m pour un arrangement idéal d'un empilement cubique d'atomes d'oxygènes. La position idéale n'est jamais presque réalisée, les valeurs de **u** pour la majorité des spinelles connus se situe entre 0.375 et 0.395 pour une symétrie en 43m, et entre 0.25 et 0.26 pour une symétrie en 3m.

Les distances interatomiques sont données en fonction du paramètre de maille a et du paramètre u comme indique dans le Tableau I.4.

Td — O	$a[3(u - 1/8)]^{1/2}$
Oh — O	$a[3(u^2 - 2u + 3/8)]^{1/2}$
Td— Td	$\frac{a\sqrt{3}}{4}$
Oh — Oh	$\frac{a\sqrt{2}}{4}$
Oh — Td	$\frac{a\sqrt{11}}{8}$

Tableau I.4 : Distances interatomiques dans les spinelles AB_2O_4 [2].

I.2.4. Les Ferrites et leurs symétries structurales

Les ferrites ont trois différentes symétries structurales : grenat, hexagonal et cubique qui est déterminés par la taille et charge des ions en métal qui équilibrent la charge des ions de l'oxygène, et leur parent montants.

Dans cette revue, le foyer sera sur des nanocristaux à spinelle de ferrites parce qu'ils sont considérés en tant que deux nanomatériaux inorganiques les plus importants en raison de leurs propriétés, électriques, magnétiques, D'ailleurs, l'important de la majorité des ferrites sont la ferrite de spinelle.

I.2.4.1. Les Ferrites de grenats

La formule générale pour des grenats est $Me_3Fe_5O_{12}$, l'un des ions en métal de terre rare, comprend Y, La et Gd. La cellule d'unité cubique contient 8 unités de formule ou 160 atomes, qui peuvent être décrits comme arrangement spatial de 96 ions d' O^{2-} avec les cations interstitiels. Yttrium, fer et grenat $Y_3Fe_5O_{12}$ (YIG) est un grenat bien connu. La coordination des cations est considérablement plus complexe que des spinelles, avec 24 Y^{3+} dans les emplacements dodécaédriques, 24 ions de Fe^{3+} dans les emplacements tétraédriques et 16 autres Fe^{3+} dans les emplacements octaédriques. Semblable aux spinelles et à ferrites hexagonales, un éventail de cations en métal de transition peut substituer Y^{3+} ou Fe^{3+} ; particulièrement les ions de terre rare peuvent remplacer les ions sur les emplacements octaédriques et dodécaédriques. Chaque type d'emplacement de treillis acceptera d'autres ions en métal aux emplacements dodécaédriques, emplacements octaédriques et aux emplacements tétraédriques. Les ions ainsi pentavalents tels que V^{5+} et As^{5+} peuvent occuper les emplacements tétraédriques, alors que les ions de remplacement de Ca^{2+} sur les emplacements dodécaédrique.

I.2.4.2. Les Ferrites hexagonales

Les ferrites hexagonales sont employées couramment en tant qu'aimants permanents et sont caractérisés par possession d'un coercivité élevé. Leur formule générale est $MO_6Fe_2O_3$ où je peux être Ba, Sr, ou Pb. Le treillis hexagonal de ferrite est semblable à la structure spinelle, avec les ions de l'oxygène étroitement emballés, mais quelques couches incluent les ions en métal, qui ont pratiquement les mêmes rayons ioniques que les ions de l'oxygène. Ce treillis a trois emplacements différents occupés par des métaux : pyramide tétraédrique, octaédrique, et trigone de Bi (entourée par cinq ions de l'oxygène).

I.2.4.3. Les Ferrites de spinelles (les ferrites cubiques)

Les ferrites de spinelle avec la formule générale $MOFe_2O_3$ ou $M^{II}Fe_2^{III}O_4$ o, M^{II} représentent un cation bivalent en métal tel que le manganèse, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, le Cd, magnésium, Fe^{III} et le cation trivalent de fer, ont la même structure cristallographique que le spinelle minéral ($MgAl_2O_4$), qui était déterminé par Bragg. La cellule d'unité de la ferrite de spinelle appartient à la structure cubique (groupe d'espace Oh7-F3dm) et présente le cube constitué par 8 molécules $MOFe_2O_3$ et se compose de 32 anions O^{2-} . Les anions d'oxygène forment le cube face centre (FCC) qui consiste en 64 sites tétraédrique (A) et 32 sites octaédriques (B) peuplé par les cations de Fe^{3+} et de M^{2+} Pour les interactions, les distances M-O et M-O-M jeu un rôle important, dix triangulaires des configurations de M-O-M sont illustrées dans (Figure I.9), la distance la plus courte est montrée comme p et d'autres distances sont données par q, r, s et t ; ces distances sont également indiquées dans Tableau I.5, en fonction des variables $\delta = u - 3/8$ et le paramètre de l'oxygène.

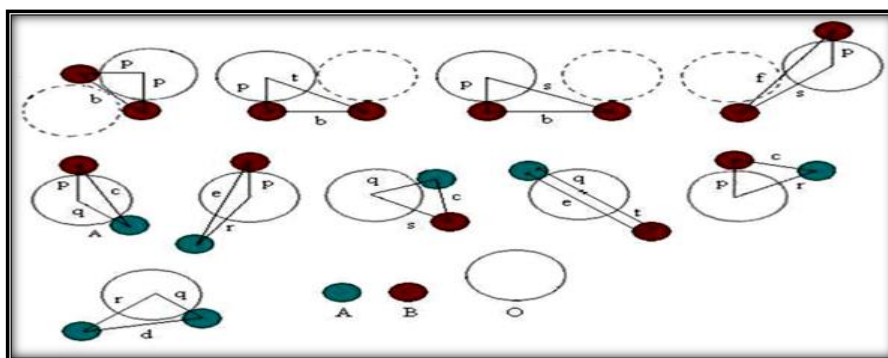


Figure I.9 : Distances d'inter ioniques dans la structure ferrite de spinelle pour les différents types d'interactions d'emplacement de treillis.

M-O distance	M-M distance
$P = a \sqrt{\frac{1}{16} - \frac{1}{2} \delta + 3\delta^2}$	$b = \frac{1}{4} a \sqrt{2}$
$q = (\frac{1}{8} + \delta) \sqrt{3}$	$c = \frac{1}{8} a \sqrt{11}$
$r = a \sqrt{\frac{1}{24} + \frac{1}{4} \delta + 3\delta^2}$	$d = \frac{1}{4} a \sqrt{3}$
$s = a \sqrt{\frac{3}{16} + \frac{1}{2} \delta + 3\delta^2}$	$e = \frac{3}{8} a \sqrt{3}$
$t = a (\frac{1}{4} - \delta) \sqrt{3}$	$f = \frac{1}{4} a \sqrt{6}$

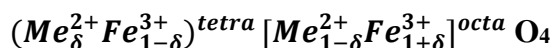
Tableau I.5 : Distances dans le treillis à spinelle en fonction de $\delta = u - 3/8$.

I.2.4.3.1. Les type de Ferrites de spinelles

Selon la distribution des cations, il y a des structures ferrite spinelles normales, mélangées et inverses qui ont dépendu du fait que peu des ions et dans l'ordre m et Fe prennent les espaces vides [8].

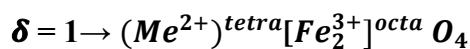
Les spinelles contenant des ions divalents et trivalents sont classés par rapport au spinelle $MgAl_2O_4$ selon que le cation divalent occupe les sites tétraédriques (A) et octaédriques (B) [9].

La formule générique pour des ferrites de structures spinelles est :



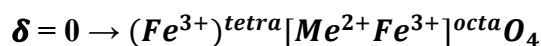
a. Les Ferrites de spinelles normales

La structure normale pour $\delta=1$. Les ions divalents occupent les sites tétraédriques et les ions trivalents les sites octaédriques. C'est le cas du ferrite de zinc ($ZnFe_2O_4$).



b. Les Ferrites de spinelles d'Inverses

La structure inverse pour $\delta=0$. Cette structure est plus répandue puisqu'elle semble plus stable. Les ions divalents (plus gros que les ions trivalents) vont sur des sites octaédriques (plus grands que les sites tétraédriques). C'est le cas des ferrites $NiFe_2O_4$.



c. Les Ferrites de spinelles mélangées

Il existe des structures intermédiaires ou mixtes dans lesquelles δ peut varier entre 0 et 1 en fonction des ions présents et des conditions de préparation de ferrite. La nature et la répartition des cations métalliques sont déterminantes sur les propriétés, surtout magnétiques, de ferrite [10].

Barth et Posnjak ont montré que la distribution d'ions peut se faire d'une autre façon, c'est-à-dire que les cations M^{2+} occupent la moitié des sites octaédriques tandis que les ions Fe^{3+} se répartissent pour moitié dans les sites (A) et pour l'autre moitié dans les sites (B).

Les spinelles tels que les ferrites de cobalt $CoFe_2O_4$ possèdent une distribution ionique de cette nature, sont appelées spinelles inverses et la représentation du ferrite de cobalt avec la distribution des cations peut s'écrire $(Fe^{3+})_A(Fe^{3+}Co^{2+})_B O_4^{2-}$, les distances entre premiers voisins A et B sont $r_{AB}=0.3473$ nm, $r_{BB}=0.2962$ nm, $r_{AA}=0.3625$ nm, son paramètre de maille est 0.8392 nm.

Données cristallographiques	
Système cristallin	cubique à faces centrées
Groupe spatial	Fd-3m
Paramètre de maille (nm)	0.8392
Distances entre les premiers voisins A et B (nm)	$r_{AB}=0.3473$, $r_{BB}=0.2962$ $r_{AA}=0.3625$

Tableau I.6: Données cristallographiques des ferrites de cobalt [9].

I.2.5. Propriétés des spinelles

I.2.5.1. Propriétés optiques

Les spinelles sont des matériaux transparents à la fois dans le domaine du visible et du moyen infrarouge (0.2 – 6 μ m), 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. Les spinelles sont allochromatiques, 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.

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

I.2.5.2. 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. Les distances intersites dans les spinelles sont données dans le Tableau I.6.

I.2.5.3. Propriétés magnétiques

Dans les spinelles, le ferrimagnétisme peut être observé en dessous d'une température critique si les sites Td et Oh sont occupés par des cations métalliques possédant un moment magnétique. Les propriétés magnétiques de ces matériaux dépendent du type de cation et de leur répartition parmi les sites.

Le ferrimagnétisme dans les ferrites, a été largement abordé dans les études de Néel dans le cadre de la théorie développée par L. Néel, le ferrimagnétisme des spinelles est essentiellement dû à des interactions spin-spin entre les ions métalliques des sites Oh et les ions des sites Td (interactions AB). Les interactions AA ou BB sont négligeables par rapport aux interactions AB, Ainsi à 0 K, les moments des cations dans les sites (A) et (B) sont antiparallèles.

I.2.5.4. 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.10.

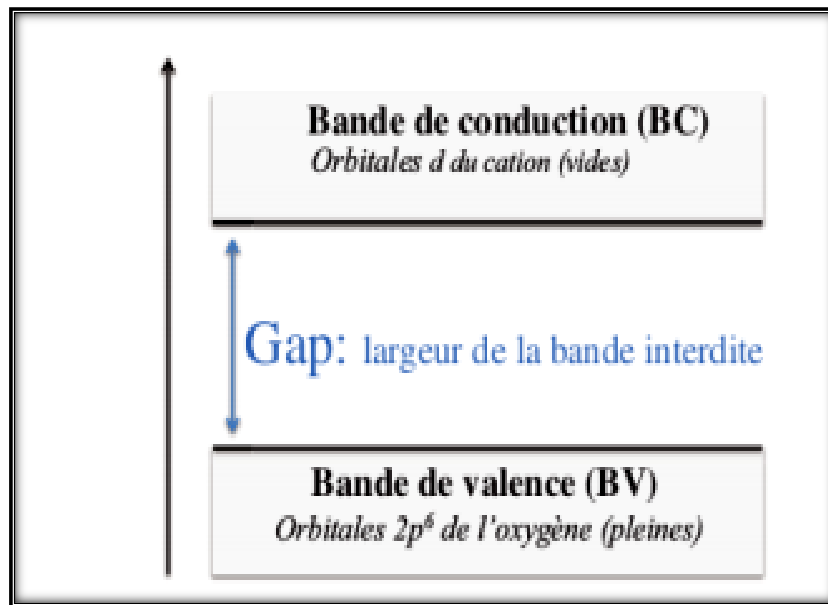


Figure I.10 : Représentation simplifiée du diagramme de bande.

I.3. Application des oxydes mixtes de type spinelle

Aujourd'hui, les domaines d'applications visés pour ces matériaux sont beaucoup plus vastes et ne concerne plus uniquement l'industrie de l'éclairage. Ces applications peuvent se classer en plusieurs parties distinctes.

- ☞ L'application première des céramiques polycristallines transparentes concerne le domaine du militaire. Les applications sont nombreuses : dômes de missiles, blindage transparent, fenêtres de cameras, fenêtres de visée «etc.». Des propriétés mécaniques particulières sont recherchées (résistance à l'abrasion, résistance à l'impact). En effet, si on prend l'exemple d'un dôme, il constitue la pièce la plus importante d'un missile. Il sert à protéger les détecteurs traquant les cibles à traiter. Outre la transparence aux radiations électromagnétiques dans le domaine désiré (majoritairement infrarouge moyen et lointain). Un dôme de missile doit pouvoir résister aux conditions les plus extrêmes :
 - Environnements particuliers (impacts de sable, eau ou glace), chocs thermiques échauffements du dôme du fait du frottement dans l'air.
- ☞ Les spinelles transparents peuvent également 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 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 [2].

I.3.1. Les piles à combustible

Pour les besoins d'énergie et sa survie, l'homme utilise depuis longtemps les richesses de son environnement. Cependant, depuis quelques années une prise de conscience collective de la nécessité de protéger cet environnement est apparue. Elle s'illustre notamment par différents protocoles qui voient le jour ou le durcissement des normes de rejets des industries et des particuliers dans l'environnement. Enfin, l'épuisement à terme des richesses naturelles fossiles (pétrole, gaz...) conduit à les économiser en améliorant des solutions existantes, mais aussi en recherchant de nouvelles solutions alternatives à la production d'énergie pour la satisfaction de nos besoins [11].

Les piles à combustible sont parmi les alternatives énergétiques actuelles les plus prometteuses grâce à leurs efficacités et à leurs incidences favorables sur le plan de l'environnement. Elles ont un grand potentiel pour devenir la technologie propre la plus efficace pour convertir l'énergie chimique en énergie électrique et en chaleur. Dans le cas où le combustible est l'hydrogène, la réaction chimique globale est la suivante (la réaction inverse de l'électrolyse de l'eau).



La réaction chimique s'opère au sein d'une structure essentiellement composée de deux électrodes, l'anode et la cathode, séparées par un électrolyte conducteur ionique. Une pile à combustible est constituée d'un empilement d'éléments anode-électrolyte-cathode reliés par l'intermédiaire d'un matériau d'interconnexion conducteur électronique formant ainsi un empilement ou "stack" [12].

Les piles à combustible se différencient selon la nature de leur électrolyte, par le niveau de leur température de fonctionnement, leur architecture et les domaines d'applications dans lesquels chaque type peut être utilisé. Par ailleurs, chaque pile a des exigences différentes en termes de combustibles, c'est ce qui nous permet de les classer de la façon suivante :

a. Les piles à électrolyte alcalin:

Dans cette catégorie il n'existe qu'une seule pile, considérée comme une pile à basse température du fait qu'elle fonctionne à une température inférieure à 100°C qui est :

☞ La pile à combustible à électrolyte alcalin (AFC : Alkaline Fuel Cell).

b. Les piles à électrolyte acide :

Elles présentent une gamme beaucoup plus variée, elles se distinguent par rapport à leur température de fonctionnement optimale :

☞ Les piles à haute température ($>500^{\circ}\text{C}$) :

- La pile à combustible à oxyde solide (SOFC : Solid Oxide Fuel Cell).
- La pile à combustible à carbonate fondu (MCFC : Molten Carbonate Fuel Cell).

☞ Les piles à basse température ($<300^{\circ}\text{C}$) :

- La pile à combustible à méthanol directe (DMFC : Direct Méthanol Fuel Cell).
- La pile à combustible à acide phosphorique (PAFC : Phosphoric acid Fuel Cell).
- La pile à combustible à électrolyte polymère solide (PEMFC Proton Exchange Membrane Fuel Cell) [13].

La pile à combustible (PAC) est un système de production d'énergie renouvelable qui possède de nombreux avantages. Par exemple, une pile à combustible à membrane échangeuse de proton (PEMFC) ou pile à hydrogène qui utilise de l'hydrogène comme combustible, et de l'oxygène comme comburant, le déchet obtenu est de l'eau.

Description	PEMFC	SOFC	MCFC	AFC	PAFC	DMFC
Gaz à l'anode	Hydrogène	H ₂ , CH ₄ , Gaz de synthèse	H ₂ , CH ₄ , Gaz de synthèse	Hydrogène	Hydrogène	Méthanol
Gaz à la cathode	Oxygène	Oxygène	Oxygène	Oxygène	Oxygène	Oxygène
Electrolyte	Membrane polymère	Céramique	Carbonate de métaux alcalins	hydroxyde de potassium	Acide phosphorique	Membrane polymère
Température de fonctionnement	70–200°C	800– 1050°C	environ 650°C	60 – 90°C	environ 200°C	90–120°C
Puissance	1W à 10 MW	Jusqu'à 100 MW	Jusqu'à 100 MW	10 à 100 kW	Jusqu'à 10 MW	Jusqu'à 100 kW
Rendement électrique	Stack: 50– 70% Système: 30%	Stack: 60–65% Système: 55%	Stack: 55% Système: 40%	Stack: 60– 70% Système: 62 %	Stack: 55% Système: 40%	Stack: 20% Système 30%
Champs application	Portable, transport, stationnaire	Stationnaire	Stationnaire	Portable, transport	Transport, Stationnaire	Transport, Stationnaire

Tableau I.7: Différentes technologies des piles à combustible [14].

I.3.2. Les piles à oxydes solides (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 zirconie stabilisée, dans les années 60, que ce type de pile a fait l'objet d'études plus approfondies [15].

I.3.2.1 Principe de fonctionnement d'une cellule SOFC

Une cellule SOFC est constituée par deux électrodes (cathode et anode), séparées par l'électrolyte (Figure I.11) 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 :

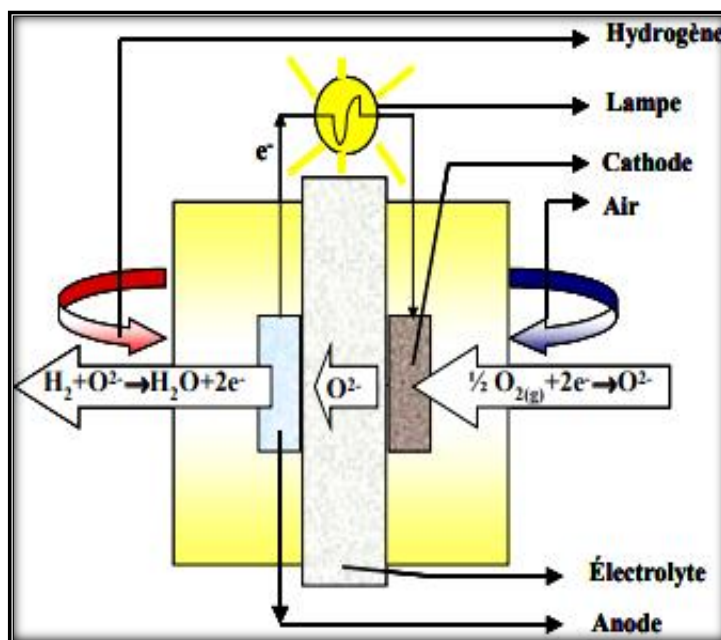


Figure I.11 : Schéma d'une cellule élémentaire SOFC.

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 :



I.3.2.2. Constituants d'une cellule SOFC

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 [16].

a. Electrolyte

Il doit être dense afin de séparer les compartiments de l'oxygène et du combustible et donc chimiquement stable vis-à-vis de ces deux atmosphères, c'est-à-dire dans une large gamme de pressions partielles d'oxygène ($0,21 < PO_2 < 10^{-21} \text{atm}$). Son rôle est d'acheminer les

ions O^{2-} de la cathode vers l'anode et de bloquer le passage des électrons afin d'empêcher tout court-circuit. Le matériau d'électrolyte doit donc être un bon conducteur ionique et un isolant électronique. De plus, de bonnes propriétés thermiques et mécaniques sont indispensables pour résister aux chocs thermiques et au fluage.

b. Cathode

La cathode est le siège de la réaction de réduction de l'oxygène.



A ce jour la plus forte chute ohmique au sein du cœur de la pile est due au matériau de cathode. Il doit avoir une bonne stabilité chimique, morphologique et dimensionnelle dans l'environnement oxydant. Il doit avoir une activité électro catalytique élevée pour réduire l'oxygène et une conductivité électrique élevée ($>100 \text{ S.cm}^{-1}$). Il faut également que la cathode possède une porosité suffisante pour permettre le transport de l'oxygène gazeux vers les sites réactifs. La cathode doit être chimiquement compatible avec les autres composants de la pile, les interactions chimiques ou les inter-diffusions élémentaires entre la cathode et les composants adjacents doivent être limités afin de minimiser l'apparition de phases secondaires non conductrices, des changements de coefficient de dilatation et l'introduction d'une conduction électronique dans l'électrolyte.

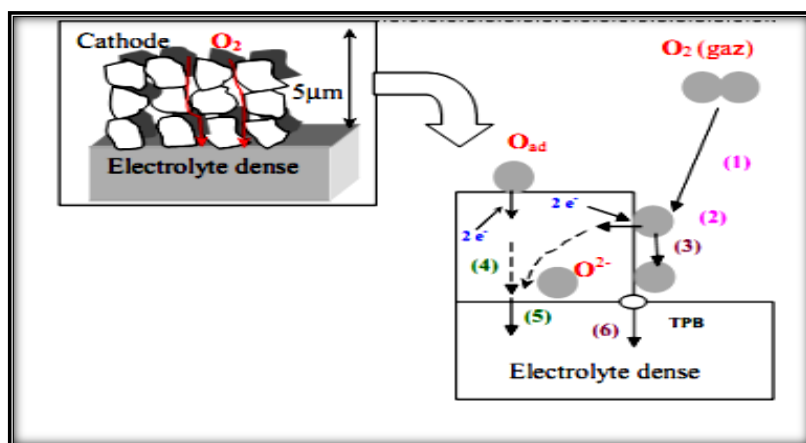


Figure I.12 : Réduction de l'oxygène sur un matériau cathodique conducteur électronique pur (étapes 1, 2, 3 et 6) ou mixte (étapes 1, 2, 4 et 5).

c. Anode

L'anode est le siège de la réaction d'oxydation du carburant par les ions O^{2-} . Les matériaux constituant l'anode doivent être stables en milieu réducteur. L'anode doit avoir une bonne conductivité électronique ($> 100 \text{ S.cm}^{-1}$) ainsi qu'une bonne activité catalytique pour

l'oxydation du combustible. Elle doit avoir une microstructure poreuse pour permettre l'acheminement du gaz jusqu'aux sites de réaction et un coefficient de dilatation thermique proche de celui des autres composants de la pile [11].

Chapitre II

Ce chapitre est consacré en premier lieu à la description des méthodes de synthèses, nous étudierons en détail le processus que nous avons adopté dans notre travail, en l'occurrence le procédé Sol-gel que nous avons choisi pour la préparation de poudres de ferrite de cobalt (CoFe_2O_4) et dopées à l'aluminium (Al), et en deuxième lieu on étudier les techniques de caractérisation.

II.1. Généralités sur les méthodes de synthèse

L'essor de la chimie douce peut être expliqué comme un phénomène découlant de la crise de l'énergie de 1974 durant laquelle les scientifiques ont cherché à diminuer les couts énergétiques d'élaboration des matériaux. Le développement de cette technique plus sophistiquée que la voie céramique traditionnelle, n'a été possible que grâce au développement d'outils analytiques performants permettant des investigations locale tel que : la microscopie électronique à balayage, la microscopie électronique à haute résolution.

La chimie de solide offre divers mode de préparation physico-chimiques et électro catalytique 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 [17].

II.1.1. Synthèse par voie sèche

C'est le mode de préparation le plus classique, très utilisé dans l'industrie. Il consiste à faire un mélange de plusieurs oxydes solides à une température inférieure à leurs températures de fusion respectives de telle sorte que la réaction s'effectue à l'état solide. Une telle réaction se produit d'abord à l'interface entre les grains des solides, puis se poursuit par diffusion des réactifs du cœur vers l'interface réactionnelle. L'élévation de la température accélère ce processus de diffusion à travers le solide. Cette diffusion est souvent l'étape décisive. Cette voie peut être présentée par deux méthodes [18] :

- ☞ La voie solide par calcination ;
 - ☞ La voie solide par activation mécanique ou broyage sec (sans présence d'un liquide).
- Cette méthode simple présente cependant plusieurs inconvénients :
- ☞ faible vitesse des réactions à l'état solide, cette vitesse dépend du cycle thermique utilisé (vitesse de chauffage et temps de recuit) ;
 - ☞ mise en jeu de hautes températures qui nécessitent l'apport de grandes quantités d'énergie ;

☞ inhomogénéité de la composition du produit final obtenu, la composition moyenne étant différente de la composition souhaitée.

Pour éviter ces inconvénients et améliorer la qualité du produit synthétisé, on fait appel à des méthodes telles que la technique hydrothermale ou la méthode sol-gel.

Ces méthodes présentent l'avantage d'opérer à des températures plus faibles que celles utilisées dans le cas de la méthode de la voie solide [19].

II.1.2. Les synthèses par voie liquide

La synthèse par voie liquide est très développée dans les laboratoires. Son intérêt est d'obtenir des produits très homogènes. Les techniques diffèrent principalement par la façon de réaliser :

- ☞ Le mélange de précurseurs à décomposer.
- ☞ L'élimination du solvant avant ou pendant la calcination.

Les procédés les plus courants sont la synthèse sol-gel, la synthèse par co-précipitation, la synthèse hydrothermale [20].

II.1.2.1. Méthode de Co – précipitation

La co-précipitation permet l'obtention de produits de précurseurs par précipitation simultanée de deux cations M et M' (M étant un alcalin ou un alcalino-terreux et M'un métal de transition).

Généralement après le mélange des deux solutions contenant les cations métalliques, La mesure du pH est nécessaire pour pouvoir suivre l'évolution de la précipitation, après dissolution des masses adéquates d'oxydes métalliques, les solutions sont mélangées progressivement puis diluées. La précipitation a lieu à froid ou à chaud à un pH donné. La chaleur active la co-précipitation et le pH du milieu réactionnel une grande importance pour la majorité des réactions de co-précipitation puisqu'il détermine la nature et la stœchiométrie du précipité. Cette dépendance du mécanisme de la réaction avec le pH rend très difficile l'obtention d'une stœchiométrie donnée et constitue un inconvénient majeur lors du synthèse. La méthode de co-précipitation a montré quelques limites d'utilisation. La contrainte majeur que présente la méthode consiste en la conservation de la stœchiométrie M'/M [21].

II.1.2.2. Synthèse par voie hydrothermale

La synthèse hydrothermale est caractérisée par un traitement thermique sous pression dans un autoclave contenant une solution aqueuse en présence d'oxydes ou hydroxydes.

La réaction se produit entre 100 et 350°C et la pression à l'intérieur de l'autoclave peut atteindre 15MPa. Il est important de noter que la pression générée par le système est la fonction du taux de remplissage de la cuve, de la température de chauffage ainsi que des réactifs utilisés.

D'autres paramètres qui interviennent dans cette méthode de synthèse sont : le temps, la température, le pH et comme citer auparavant la nature des réactifs.

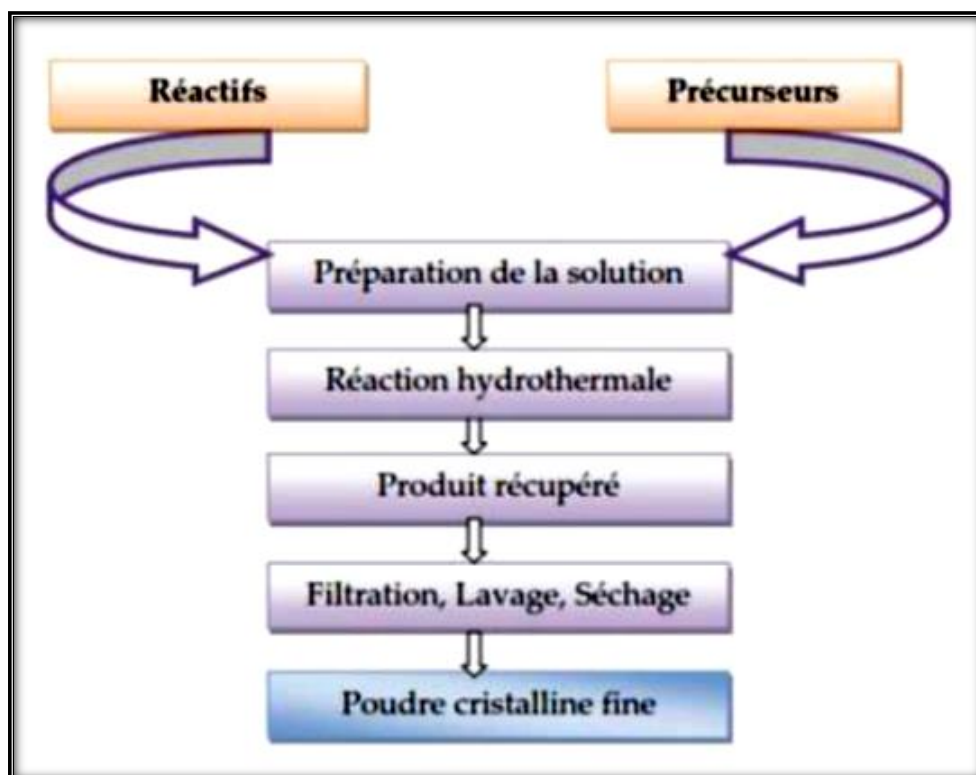


Figure II.1 : Procédure de la synthèse hydrothermale.

Les inconvénients de la synthèse hydrothermale sont principalement liés au grand nombre de variables qui interviennent :

- ☞ les réactifs utilisés ;
- ☞ les conditions de la température et de la pression ;
- ☞ le temps de réaction ;
- ☞ les conditions de pH du milieu...

Cette méthode a des avantages suivant :

- ☞ L'utilisation de températures inférieures à celles utilisées dans les méthodes traditionnelles ou sol-gel et un taux de dépôt relativement élevé ;

- ☞ La possibilité de préparer des phases qui sont stabilisées sous pression et à températures élevées ;
- ☞ Homogénéité ;
- ☞ Obtention des particules ultrafines qui ne nécessitent pas le broyage [22].

II.1.2.3. Voie sol-gel

Le procédé sol-gel (solution-gélification), correspondant à l'abréviation «solution-gélification», est à priori très simple, il s'apparente à celui qu'utilisent les chimistes pour fabriquer un matériau polymère (la polymérisation). Cette polymérisation se base sur la transformation en phase solide d'une solution liquide à base de précurseurs.

Le précurseur est un réactif chimique qui permet d'amorcer la réaction : c'est souvent 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 [23]:

- ☞ **Voie inorganique ou colloïdale:** obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. 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.
- ☞ **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.

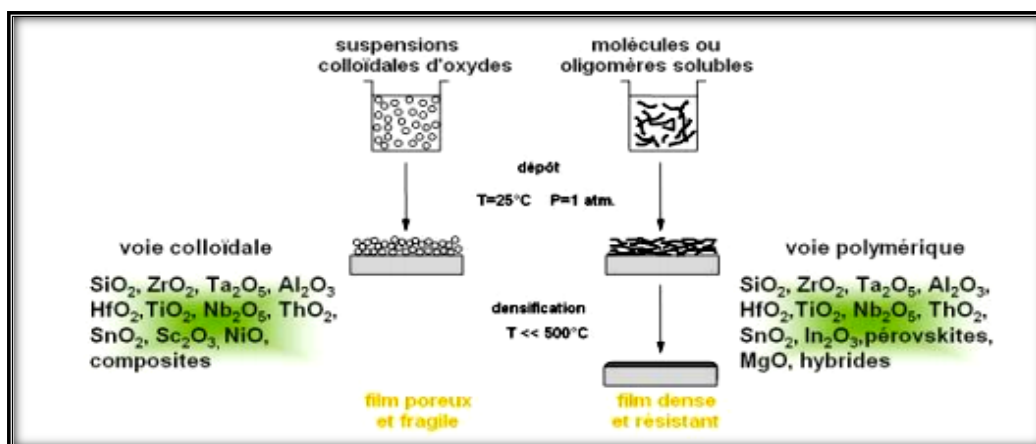


Figure II.2 : Procédé sol-gel [24].

II.1.2.3.1. Mécanisme réactionnels sol-gel

La réaction Sol-Gel se fait en deux étapes : la synthèse du « sol » puis la formation du « gel » [25].

☞ La synthèse du « sol » [23]:

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 acidulée ou basique contenant des précurseurs. C'est la réaction d'hydrolyse. Par la suite, on peut faire évoluer ce « sol » par le biais de réactions de condensation en un réseau tridimensionnel à viscosité infinie, appelé « gel ».

- Réaction d'hydrolyse :

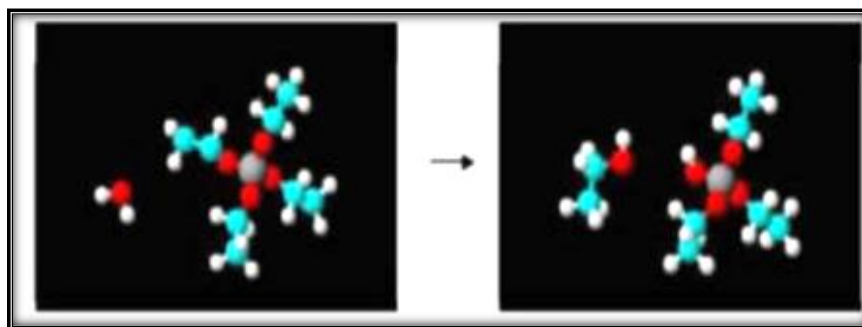
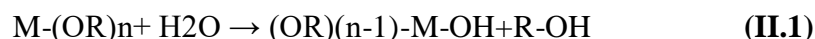


Figure II.3 : *Processus d'hydrolyse* [26].

☞ La formation du « gel » [23]:

Un gel est défini comme un système biphasé dans le quelles molécules de solvant (eau, alcool) sont emprisonnées dans un réseau solide. Lorsque le liquide est l'eau, on parle d'un aquagel ou hydrogel, si c'est de l'alcool on parle d'alcoigel.

- Réaction de Condensation-polymérisation :

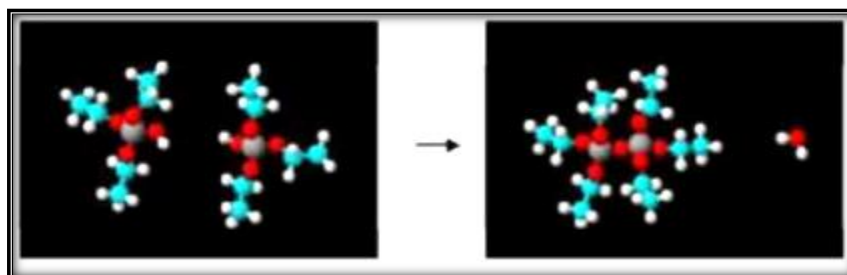


Figure II.4 : *Processus de condensation* [26].

II.1.2.3.2. Traitement thermique

☞ 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.

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 existants dans le matériau sol-gel [23].

- **Les xérogels** : le séchage intervient par évaporation à pression atmosphérique et Permet d'obtenir un matériau massif ou une poudre [27].
- **Les aérogels** : le départ du solvant est réalisé par évacuation hypercritique conduisant à un matériau de très faible densité [28].

☞ Recuit :

Le traitement thermique du recuit, est séparé de la phase de séchage ; cette phase est primordiale dans la formation du matériau. Le recuit a deux fonctions principales l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ et la densification du matériau. Les recuits sont généralement réalisés aux températures comprises entre 300 °C et 700°C [26].

II.1.2.3.3. Les avantage [8 - 22] :

- Obtention des poudres fines ;
- Formation des films de verre et de céramiques utilisables en microélectronique ;
- Il permet une meilleure homogénéité du dépôt pendant la phase d'évaporation, avec dégagement de HNO₃ ;
- Il permet une formation plus aisée des oxydes mixtes par dégradation de la molécule organique à basse température ;
- Il permet la formation de cristallites beaucoup plus petites du fait d'une durée de pyrolyse moins longue et d'une température plus basse ;
- 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.

II.1.2.3.4. Les inconvénients [8] :

Malgré ces avantages, la technique sol gel a les inconvénients suivants :

- Maîtrise délicate du procédé ;
- La durée d'obtention des gels peut varier des heures à des jours voire des mois ;
- Un très grand retrait du gel lors du traitement thermique ;
- La présence de fissures durant le séchage des gels dans le cas des dépôts de couches minces, et pour cette raison, un séchage hypercritique est recommandée ;
- Coût des précurseurs relativement élevé.

II.2. Techniques de Caractérisation

De nombreuses techniques physico-chimiques sont utilisées dans la caractérisation des solides. Dans notre travail, nous avons utilisé les techniques suivantes : DRX, IR.

II.2.1. Caractérisation structurale

Cette caractérisation est réalisée en grande partie par une technique de base utilisant la diffraction des rayons X (DRX).

Cette technique permet la détermination de la structure cristalline et la taille des grains des oxydes. Elle est basée sur la diffraction des rayons-X sur un échantillon après interaction avec les atomes du matériau.

Son principe est assez simple, on peut le résumer comme suit : lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau polycristallin, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier (condition de Bragg). Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase de sorte à interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur, comme il est illustré sur la Figure II.5.

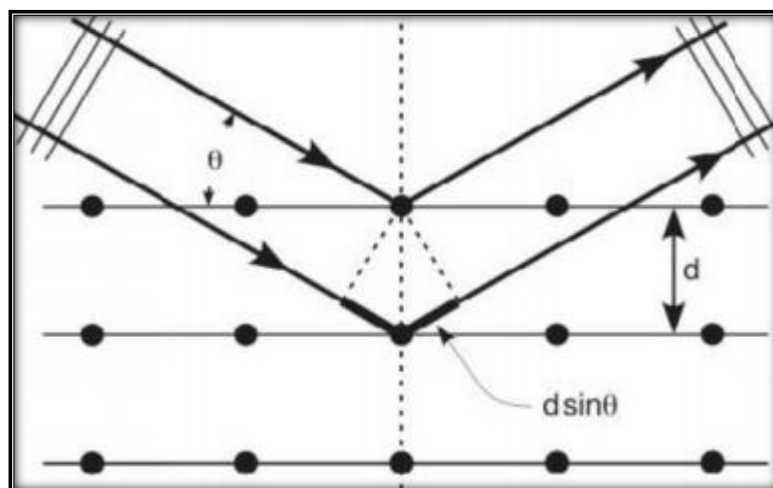


Figure II.5 : Famille de plans cristallins en condition de Bragg.

Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par la loi de Bragg [26]:

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

Avec :

d_{hkl} : distance réticulaire entre deux plans atomiques adjacents d'une même famille.

Θ : angle de Bragg (rad).

λ : la longueur d'onde du rayonnement utilisé.

n : l'ordre de réflexion.

II.2.1.1. Appareillage

Les analyses des échantillons de $\text{CoFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ par diffraction des rayons X ont été réalisées au Laboratoire des rayons X de l'Université de Biskra. Le diffractomètre utilisé est un (Rigaku MiniFlex600) qui délivre un rayonnement X provenant de l'émission K_α du cuivre, de longueur d'onde $\lambda=1.54056\text{\AA}$ et il fonctionne sous une tension de 40 KV et un courant de 40 mA. Les profils des raies seront mesurés à l'aide d'un système automatique de comptage point par point avec un pas de 0.02° pendant un temps de comptage de 2 secondes sur un domaine angulaire compris entre 10° - 90° .

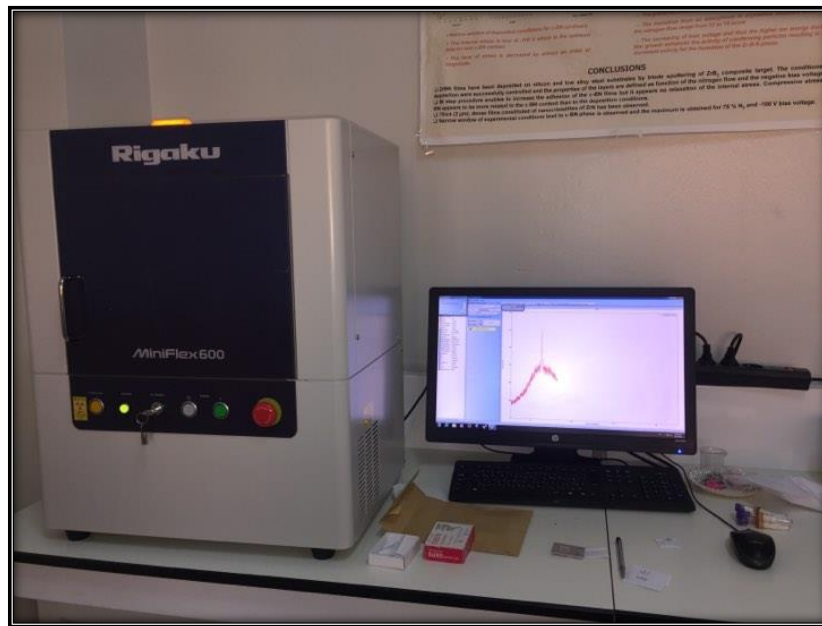


Figure II.6 : Diffractomètre de rayons X de marque Rigaku MiniFlex600 [29].

II.2.1.2. Détermination de la "La méthode de Scherrer"

La loi de Debye – Scherrer permet de relier directement les raies de diffraction à la taille moyenne des cristaux du solide et d’en avoir une estimation. Dans le cas de particules de faible diamètre déposées sur un support, la moyenne de la taille des cristallites peut être considérée comme le diamètre moyen des particules supportées.

$$D = \frac{K \cdot \gamma}{B \cdot \cos \theta}$$

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.

B : Largeur à mi-hauteur en (rad), corrigée du facteur de contribution de l’appareillage à l’élargissement des raies de diffraction.

II.2.1.3. Paramètre de maille

Le paramètre de maille de la structure spinelle a_0 , a été déterminé à partir de la distance entre les plans réticulaires $d(\mathbf{hkl})$ principaux. Pour ce faire, on utilise la relation pour une maille cubique [30]:

$$a_0 = d \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

Où d représente la distance réticulaire déterminée à partir de la relation de Wulff Bragg [26].

II.2.2. Analyse thermique ATG/ATD

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.

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 [31]:

II.2.2.1. L'analyse thermogravimétrique (ATG)

Consiste à mesurer la variation de masse d'un matériau en fonction du temps et de la température. Cette technique est utilisée pour la détermination des caractéristiques des matériaux tels que la stabilité thermique, la cinétique des réactions chimiques, les températures de dégradation ou encore la volatilité [32].

II.2.2.2. Principe d'Analyse Thermique différentielle ATD

L'ATD représente la variation de la température entre l'échantillon et une référence, elle permet d'identifier les événements exothermiques ou endothermiques lors de la montée en température : évaporation, fusion, cristallisation, oxydation....[12].

Cette technique vient généralement compléter l'analyse ATG [32].

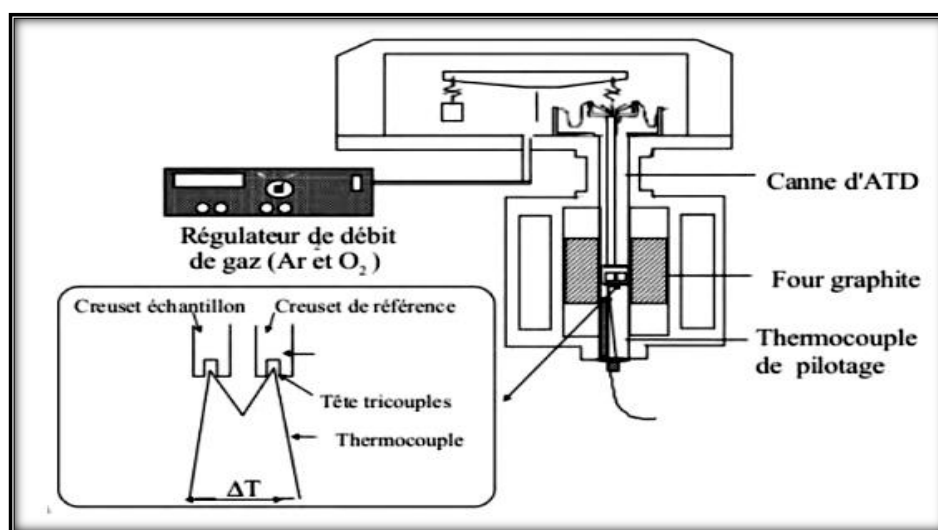


Figure II.7 : Principe de fonctionnement du système ATD-ATG couplées [33].

II.2.3. Spectroscopie Infra Rouge (IR)

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'identification basée sur l'absorption ou la réflexion, par l'échantillon, des radiations électromagnétiques. Cette technique peut donner des renseignements sur des particularités des structures puisque la fréquence de vibration cationoxygène dépend de la masse du cation, de la forme de la liaison cationoxygène 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. La grande diversité des montages expérimentaux permet la caractérisation de pratiquement tous types d'échantillons, quel que soit leur état physique ou de surface [12].

II.2.3.1. Appareillage

L'appareil utilisé est un spectromètre à transformée de Fourier FTIR-8400S de type SGIMADZU dans le domaine de longueurs d'ondes compris entre 4000-400cm⁻¹ (Figure II.8).

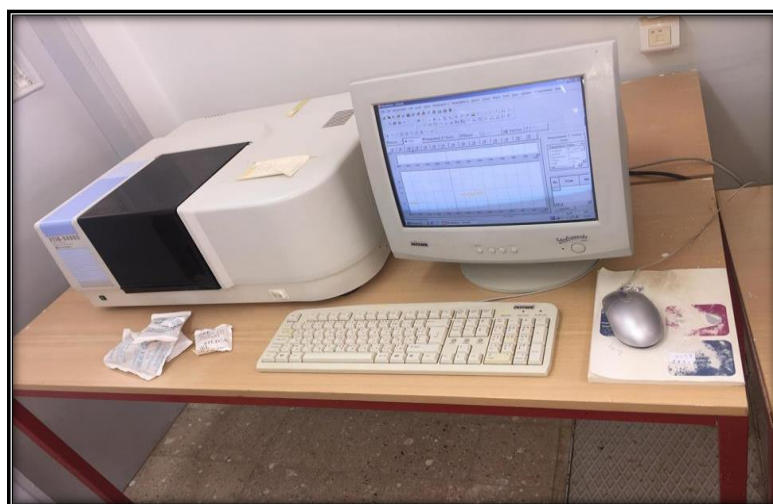


Figure II.8 : Spectromètre infrarouge type SGIMADZU.

II.2.4. Spectrophotomètre UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible est une méthode non destructive qui repose sur la transition d'un état fondamental vers un état excitée d'un électron d'un atome ou d'une molécule par excitation par une onde électromagnétique (dans les domaines UV, visible et proche IR). L'appareil est composé essentiellement de [34]:

- ☞ une source de lumière (généralement UV et visible).
- ☞ un monochromateur (tel un prisme) permettant la sélection de longueur d'onde.
- ☞ un détecteur (ou le signal est récolté).

A partir des spectres UV-Visible il est possible de mesurer l'absorbance d'une substance chimique donnée, généralement en solution. Son principe est basé sur la mesure de la différence entre lumière incidente et lumière transmise par la solution. En effet, Lorsqu'une lumière d'intensité I_0 passe à travers cette solution une partie de celle-ci est absorbée par le soluté, et l'autre partie sera transmise avec une intensité I inférieure à I_0 . L'absorbance, est une valeur positive, sans unité [35]. La Figure II.9 est un schéma représentatif du fonctionnement de l'appareil.

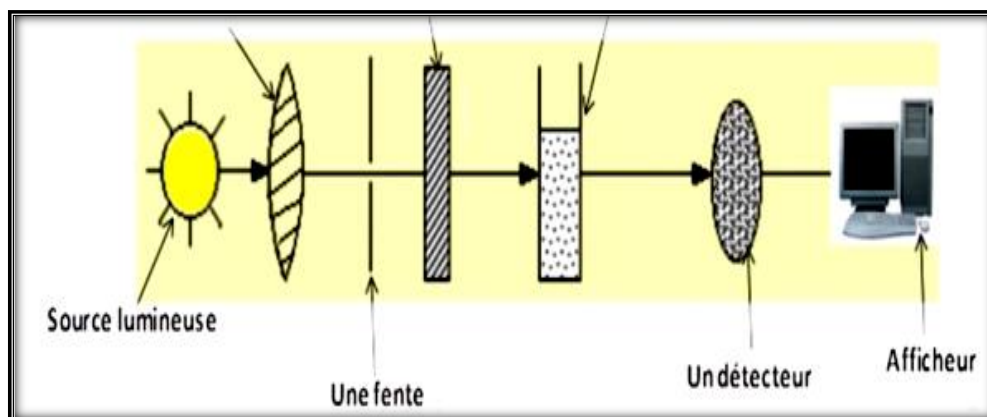


Figure II.9 : schéma du fonctionnement de la spectroscopie UV-Visible [34].

L'absorbance est défini comme suit [35]:

$$A = \log (I_0/I) = -\log T$$

T : est la transmittance définie par la relation suivante :

$$T = (I/I_0)$$

Avec:

I_0 : Intensité lumineuse incidente.

I : Intensité lumineuse transmise

D'après la loi de Beer-Lambert, l'absorbance A est en fonction de c , ϵ et de la longueur l

$$A = \log_{10} I/I_0 = \epsilon \cdot l \cdot c$$

A : absorbance (sans unité).

c : concentration de la substance absorbante ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$).

l : longueur de trajet optique (cm).

ϵ : coefficient d'absorption molaire ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

II.2.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou, en anglais, « Scanning Electron Microscopy » (SEM) est utilisée pour obtenir des images de la surface de l'échantillon [36], et donne des informations sur la morphologie (forme, taille, arrangement des particules), la topographie (détermination de défauts de surface, texture), les différences de composition, l'orientation cristalline et la présence des défauts [37].

Le fonctionnement du microscope est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction". Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires :

- ☞ Réémission d'électrons et de photons.
- ☞ Absorption d'électrons.
- ☞ Courants induits.
- ☞ Potentiels électriques.
- ☞ Élévation de température locale.
- ☞ Vibration du réseau.

La Figure II.10 illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi.

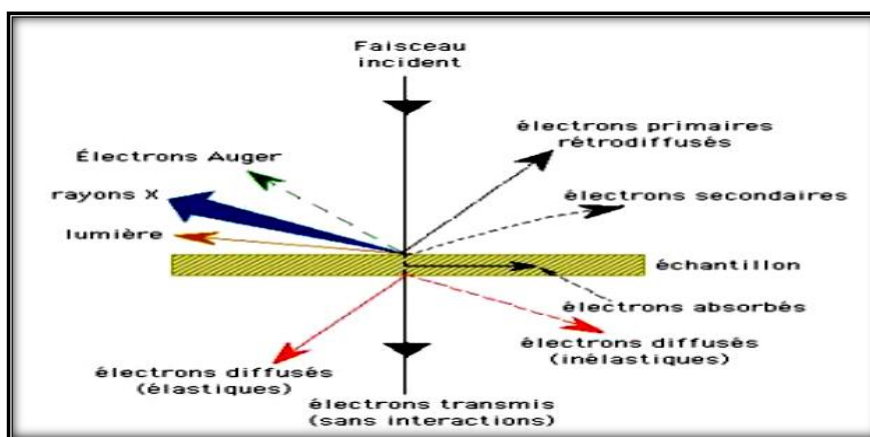


Figure II.10 : Ensemble des radiations émises lors de l'interaction entre un faisceau incident et la matière [38].

II.2.6. La granulométrie

Permet d'apprécier de façon quantitative la répartition granulométrique des poudres. La technique de mesure est basée sur différentes types d'interaction entre les particules et le rayonnement laser.

Pour la mesure, les poudres sont préalablement dispersées dans une solution et soumises, aux ultrasons on prélève ensuite une quantité suffisante de la solution très diluée que l'on introduit dans la cuve durant la mesure, les poudres sont dispersées dans un module d'échantillonnage équipé d'une sonde à ultrasons, une circulation entraîne en suite la poudre en suspension dans la cellule optique traversée par le laser, la connaissance des propriétés optiques des poudres et celles des solvants est nécessaire [39].

Chapitre III

Dans ce chapitre, Nous nous intéressons à l'étude de la ferrite de cobalt ainsi qu'à l'influence du dopage sur ces poudres $\text{CoFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$, d'où ($x= 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) avec la méthode sol-gel sous des conditions expérimentales bien précises ainsi qu'aux différentes techniques de caractérisation utilisées (IR, DRX) au cours de ce travail. Nous verrons pour chacune d'elles, l'intérêt qu'elles présentent et les informations qu'elles peuvent fournir pour la caractérisation de nos échantillons.

III.1. Synthèse de nanoparticule de ferrite cobalt CoFe_2O_4 par voie sol-gel

III.1.1. Produits de départ

Les produits de départ nécessaires pour la synthèse des poudres céramiques, sont des nitrates de cobalt $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, de fer $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. L'eau distillé comme un solvant et l'acide citrique $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ est l'agent complexant.

Les nitrates de cobalt, de fer sont soumis ensemble avec 3 moles d'acide citrique comme agent de complexation. On dissout chaque quantité m(g) de nitrates métalliques $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$, et d'acide citrique $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ dans des volumes d'eau distillé. Après la dissolution totale des produits, on mélange les solutions des nitrates en un seul bécher, et on met ce mélange dans un bain marie à température entre 80 et 90°C , avec agitation continue. Ensuite on ajoute de l'acide citrique dissout dans l'eau distillé, gout à gout avec la burette.

Après la formation de gel on le mètre dans l'étuve pendant 24 h à $T = 90^\circ\text{C}$, où, à la fin du séchage on obtient un xérogel, après le broyage de solide résultant (xérogel) on obtient une poudre fine, cette dernière a été calcinée à $T= 650^\circ\text{C}$ pendant 4 h avec une vitesse de chauffage de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Tous les étapes sont représentés dans l'organigramme suivant et la Figure III.2.

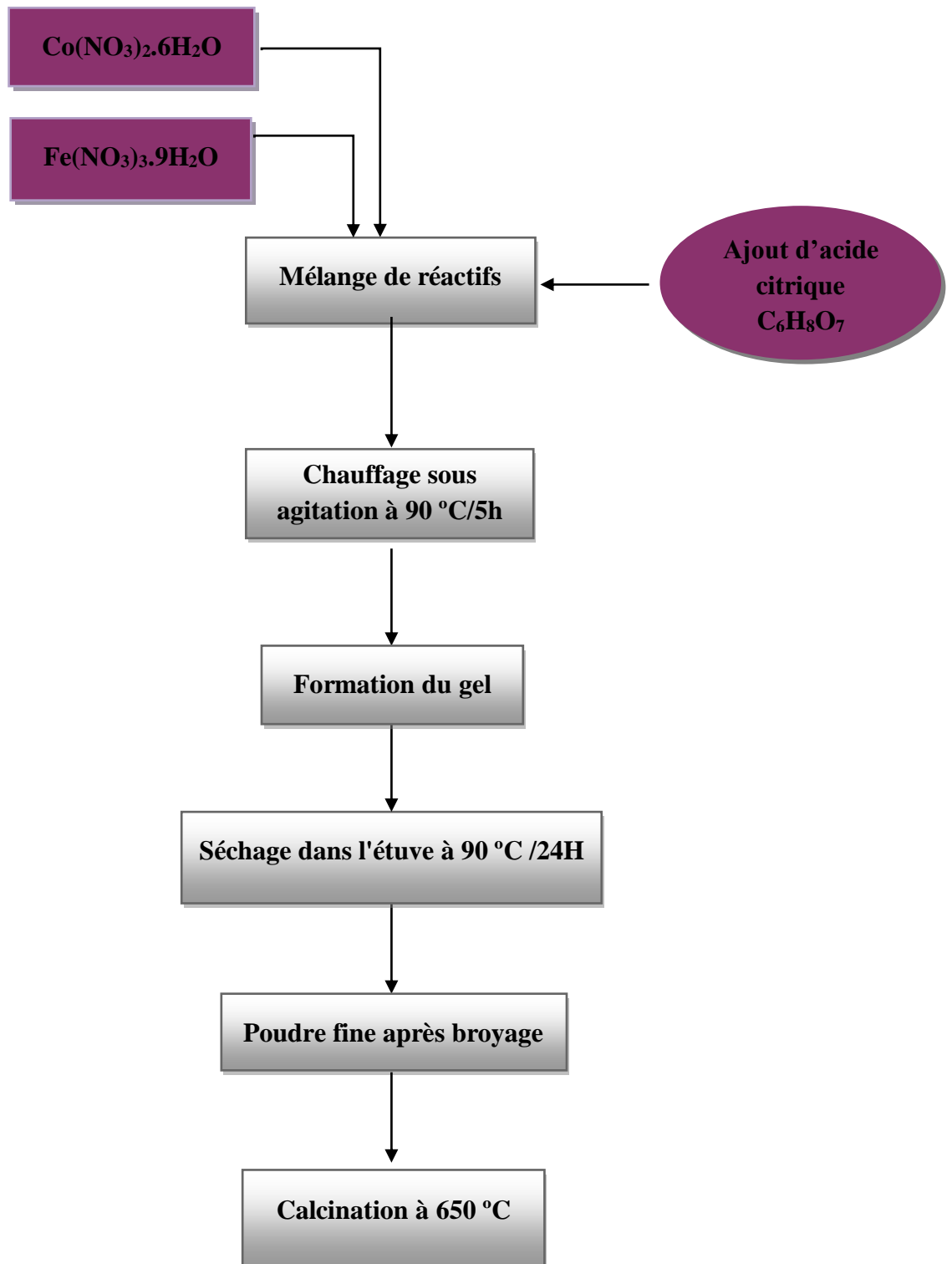


Figure III.1: Organigramme de synthèse des oxydes CoFe_2O_4 par la méthode sol-gel.

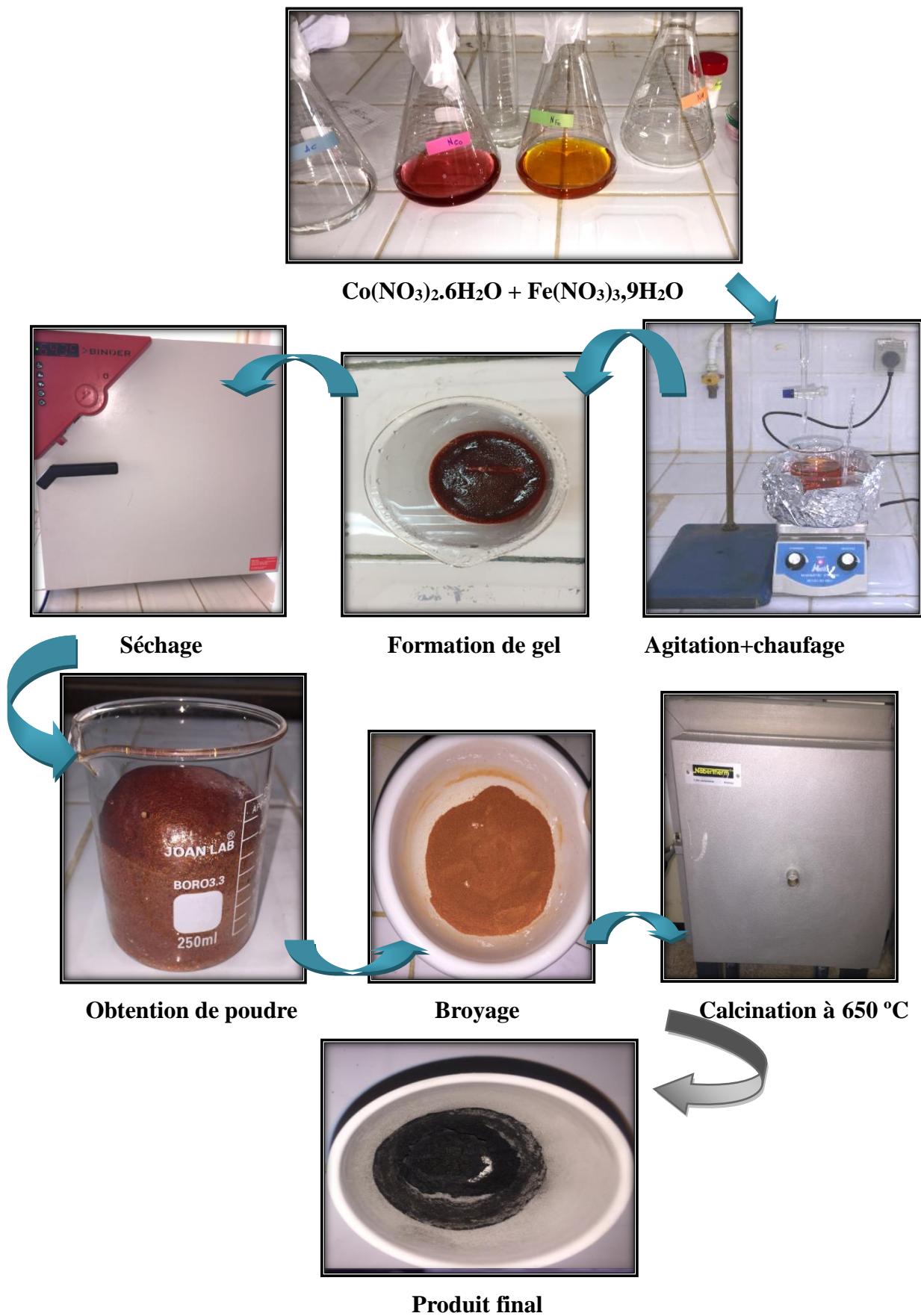


Figure III.2 : Les étapes de préparation de la poudre CoFe_2O_4 par sol gel.

III.2. Propriétés structurales et physique de nanoparticule de cobalt ferrite

III.2.1. Analyse structural par diffraction de rayon X

L'analyse par la diffraction des rayons X a été effectuée sur l'échantillon CoFe_2O_4 , qui est préparés par la méthode sol-gel et calcinée à la température 600 °C pendant 5 heures.

L'analyse par diffraction des rayons X d'échantillon a été effectuée sur un diffractomètre en poudre du type (Rigaku MiniFlex600) en utilisant le rayonnement $K\alpha$ d'une anticathode en cuivre dont la longueur d'onde est de l'ordre de 1.5418 Å lié à un PC du pilotage [29]. Le traitement des Diffractogramme est réalisé à l'aide du logiciel (X'pert highscore). Les positions et les intensités des raies de diffraction observées sont comparées à celle données par la fiches JCPDS NO : 98016744 (Figure III.3).

La Figure III.4 présent le spectre de diffraction des rayons X du matériau préparé. Les positions et l'intensité de tous les pics de réflexions (111),(220),(311),(222),(400),(42),(511) et (440), indiquent que la structure cristalline des nanoparticules préparées correspondent à la formation de la phase spinelle.

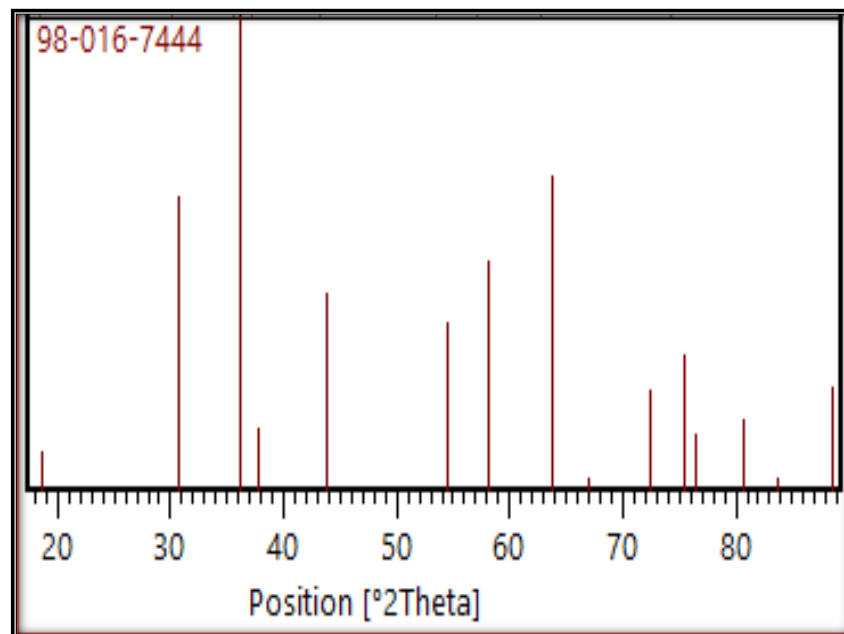


Figure III.3: Diffractogramme de nanoparticule de cobalt ferrite -Fiche JCPDS N° 980167444-.

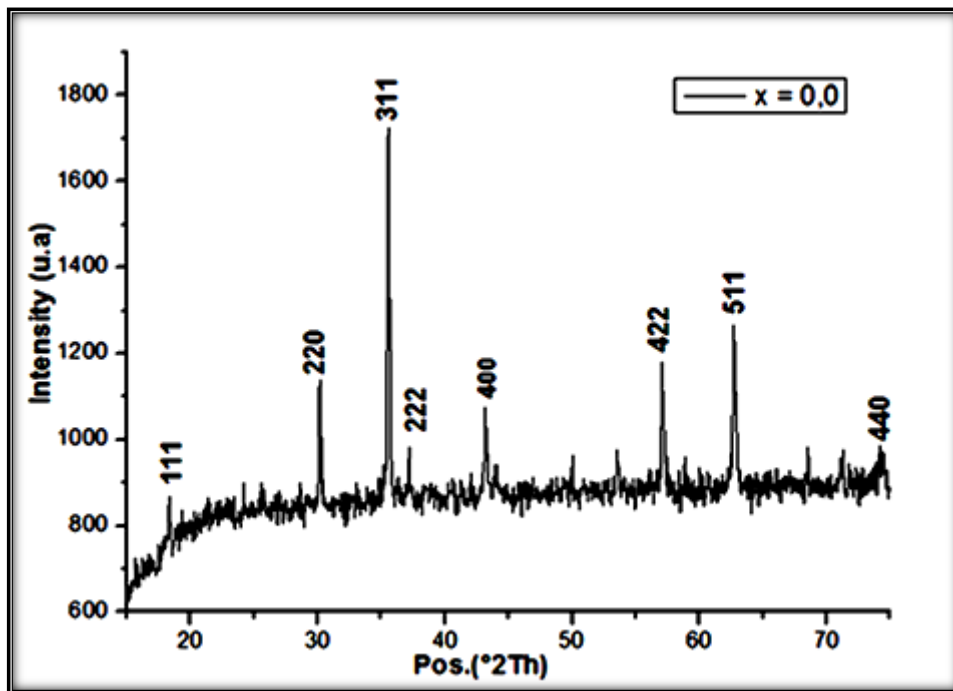


Figure III.4 : Diffractogramme de nanoparticule de cobalt ferrite.

Le matériau synthétisé adoptent une symétrie cubique avec le groupe d'espace $Fd-3m$ relatif à la structure de type spinelle. Le paramètre de la maille a été déterminé en utilisant la formule de Bragg [26].

Le paramètre de la maille calculé est égal à 8.3744 \AA , Il a été observé que la valeur de ce paramètre est très proche avec celle trouver pour l'oxyde $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ $a=8.462 \text{ \AA}$ [7].

L'élargissement des raies de diffraction résulte de la taille finie des domaines diffractant de façon homogène à l'intérieur des grains. L'élargissement lié à la taille des cristallites s'exprime à partir de la formule de Scherrer [30] qui lie la largeur intégrale 2θ à la taille D des cristallites.

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta}$$

Nous avons calculé la taille de cristallite égale à 46.7134 nm . Les résultats obtenus sont donné dans le Tableau III.1.

Structure chimique	Taille moyenne D(nm)	Paramètre de maille a,b,c (Å)			Volume (Å ³)
CoFe₂O₄	46.7134	8.3744	8.3744	8.3744	587.301

Tableau III.1 : Les résultats de paramètre de la maille, la taille cristallites, le volume de la maille.

III.2.2. Analyse par spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouge en transmission relatives à l'oxyde **CoFe₂O₃** est obtenu après une calcination à **650 °C/ 4 h**. Ils ont été réalisés sur un spectrophotomètre à transformée de Fourier FT.IR-8400S. Les longueurs d'onde étudiées sont comprises entre 400-4000 cm⁻¹, pour l'infrarouge moyen. La technique de granulé de KBr a été utilisée (1 mg de l'échantillon pour 300 mg de KBr).



Figure III.5 : Préparation de poudre et des pastilles.

La spectroscopie FTIR permet de prévoir la présence des différentes liaisons dans un cristal, le résultat d'analyse est représenté dans la Figure III.6.

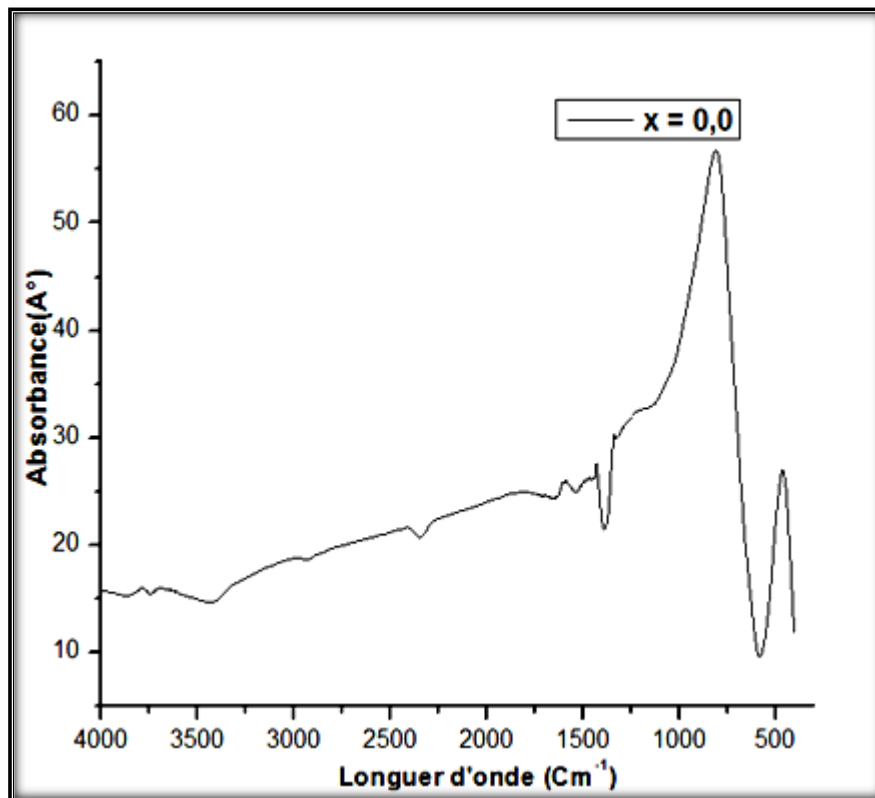


Figure III.6 : Spectre FTIR de nanoparticule de $CoFe_2O_4$.

Dans les spectres FTIR des ferrites spinelles existe deux principaux pics d'absorption caractéristiques, qui sont liés à des vibrations intrinsèques des liaisons oxygène avec des cations métalliques sur les sites A et B [40,41]. Où la première bande dans la plage de 500 à 650 cm^{-1} correspond aux vibrations d'étirement de la liaison $Fe \leftrightarrow O$ au niveau du site tétraédrique [42]. Et la deuxième bande autour 300-450 cm^{-1} est attribué à la vibration de la liaison $Co \leftrightarrow O$ dans le site octaédrique [43].

La Figure III.6 présente les deux bandes attendues dans la structure spinelle, une première bande vers ν_1 (580 cm^{-1}) est attribuée à la vibration d'étirement dans le site tétraédrique, et une bande vers ν_2 (402 cm^{-1}) due à la vibration d'étirement dans le site octaédrique.

L'attribution des bandes aux différents modes de vibration se fait par comparaison avec celles citées dans la littérature [7].

III.3. Dopage de nanoparticule de cobalt ferrite par l'aluminium

III.3.1. Préparation des nanoparticules de $\text{CoFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$

Les nanoparticules de ferrites spinelle $\text{CoFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ ont été préparées à partir des nitrates de cobalt, de fer et d'Aluminium par la voie sol-gel et calcinée à la température 650°C , et on a utilisé tous les étapes précédentes.

Afin de synthèse et la calcination des produits obtenus, nous avons effectuée une analyse par DRX et IR.

III.3.2. Analyse structural par diffraction de rayon X

La diffraction des rayons X des échantillons de ferrite d'aluminium-cobalt $\text{CoFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ avec $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ sont représentée sur la Figure III.7.

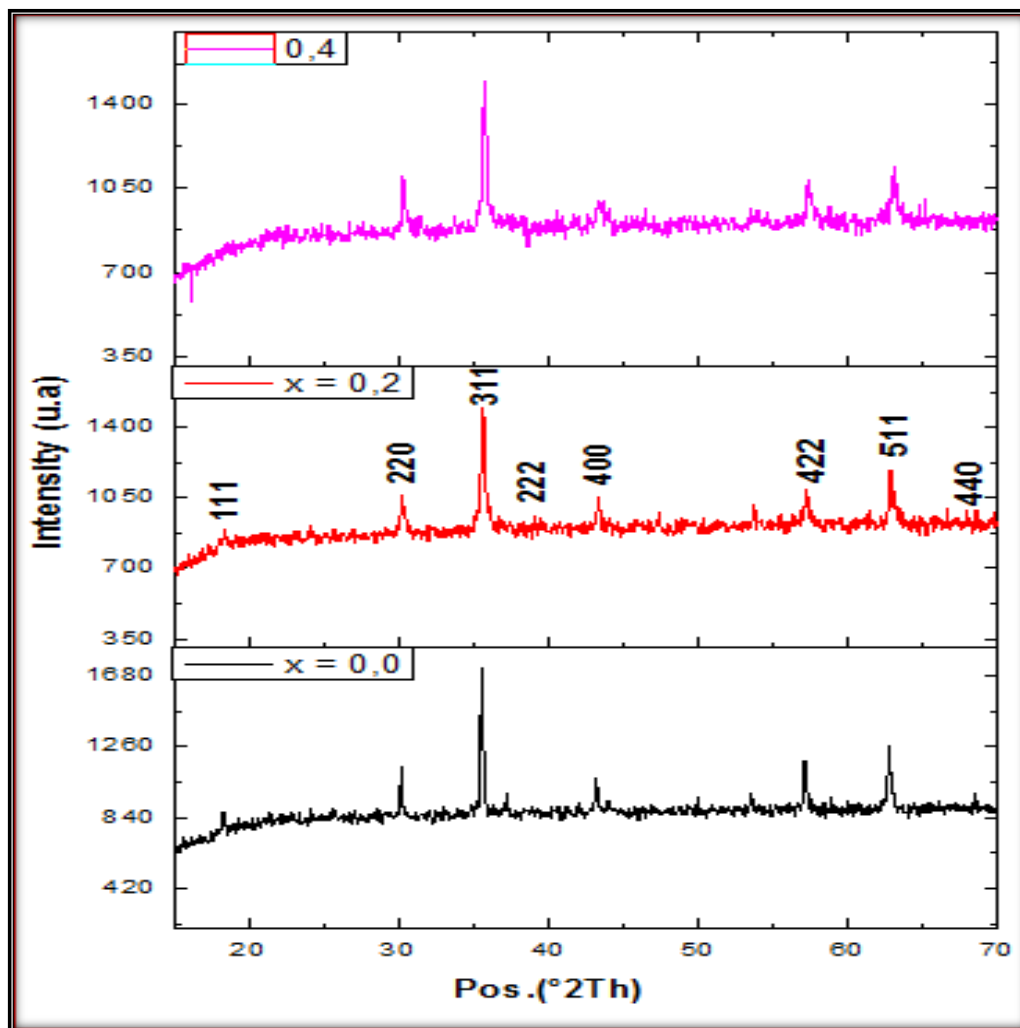


Figure III.7 : Diffractogramme de nanoparticule de $\text{CoFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$.

CHAPITRE III ETUDE DE L'EFFET DU DOPAGE SUR LES NANOPARTICULES DE FERRITE DE COBALT

Les spectres de diffraction révèlent la présence de pics caractérisation de la phase cubique de ferrite spinelle dans tous les échantillons. Les pics de diffraction observée correspondent parfaitement avec ceux de CoFe_2O_4 reporté dans la fiche JCPDS NO : 98016744. (Annexe 1)

Les positions et l'intensité de tous les pics, indiquent que la structure cristalline des nanoparticules préparées favorise la formation de cette phase (111), (220), (311), (222), (400), (42), (511) et (440).

Le résultat de diffraction des rayons X ne change pas de façon significative lorsque la population des sites octaédriques et tétraédriques varie [44]. Ce qui donne des rapports d'intensité des pics semblables dans les deux échantillons CoFe_2O_4 et $\text{CoFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$.

La représentation de l'indexation des pics les plus intenses relativement, et caractéristique de la structure spinelle pour tous les échantillons sont regroupée dans le Tableau III.2.

Echantillons	Position 2θ (°)	Largeur à mi-hauteur (°)	d (hkl) Å°	h	k	l
CoFe_2O_4	18,3537	0,1771	4,834	1	1	1
	30,1923	0,1181	2,96014	2	2	0
	35,5552	0,1771	2,52499	3	1	1
	37,1991	0,3542	2,41709	2	2	2
	43,217	0,2362	2,09345	4	0	0
	57,0727	0,0886	1,6138	4	2	2
	62,6995	0,0886	1,48183	5	1	1
	74,173	0,7085	1,27846	4	4	0
$\text{CoFe}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_4$	10,5378	0,4723	8,39527	1	1	1
	30,2432	0,1476	2,95527	2	2	0
	35,6489	0,2066	2,51857	3	1	1
	43,3747	0,2362	2,0862	2	2	2
	53,7092	0,3542	1,70664	4	0	0
	57,2236	0,2952	1,6099	4	2	2
	62,8277	0,1771	1,47911	5	1	1
$\text{CoFe}_{0.6}\text{Al}_{0.4}\text{O}_4$	10,469	0,3542	8,45027	1	1	1
	30,3217	0,1771	2,9478	2	2	0
	35,7489	0,1771	2,51175	3	1	1
	43,4263	0,3542	2,08384	2	2	2
	57,3636	0,2952	1,6063	4	0	0
	62,9978	0,3542	1,47553	4	2	2

Tableau III.2 : Indexation des pics des échantillons forment la phase pure de $\text{CoFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$.

Les paramètres de la maille sont déterminées à partir de la courbe de diffraction des rayons X pour les nanoparticules de $\text{CoFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$, à partir du pic le plus intense 311 en utilisant la formule de Scherrer pour calculer la taille des nanoparticules. Les résultats obtenus sont donné dans le tableau III.3. En peut aussi illustrée ses résultats dans la Figure III.8.

Structure chimique	Taille moyenne D (nm)	Paramètre de maille a,b,c (Å)			Volume (Å ³)
CoFe_2O_4	46.7134	8.3744	8.3744	8.3744	587.301
$\text{CoFe}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_4$	39.9960	8.3531	8.3531	8.3531	582.842
$\text{CoFe}_{0.6}\text{Al}_{0.4}\text{O}_4$	48.0053	8.3305	8.3305	8.3305	578.120

Tableau III.3: Les résultats de paramètre de maille, la taille cristallites, le volume de la maille de les oxydes $\text{CoFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ ($x = 0, 0.2, 0.4$).

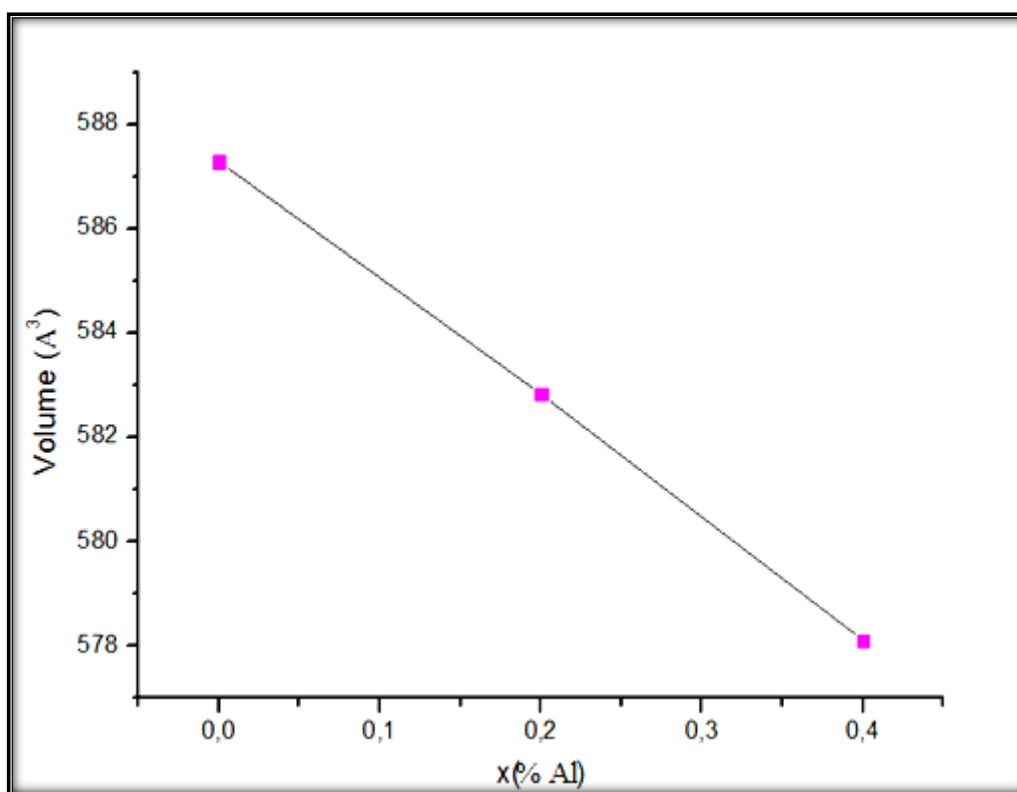


Figure III.8 : Evolution du volume de cristallite en fonction du taux d'aluminium (x).

Les paramètres de maille de ferrite d'aluminium-cobalt $\text{CoFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ sont légèrement inférieurs à celui de cobalt ferrite CoFe_2O_4 . Cela est en raison de la substitution de l'ion de

fer dont le rayon ionique est 0.76 \AA par un ion de rayon ionique plus petit qui est l'aluminium 0.54 \AA .

III.3.3. Analyse par spectroscopie infrarouge

L'analyse FTIR a été effectuée dans la gamme de $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ et après une calcination à $650 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 5 heures. Les spectres sont représentés dans la Figure III.9.

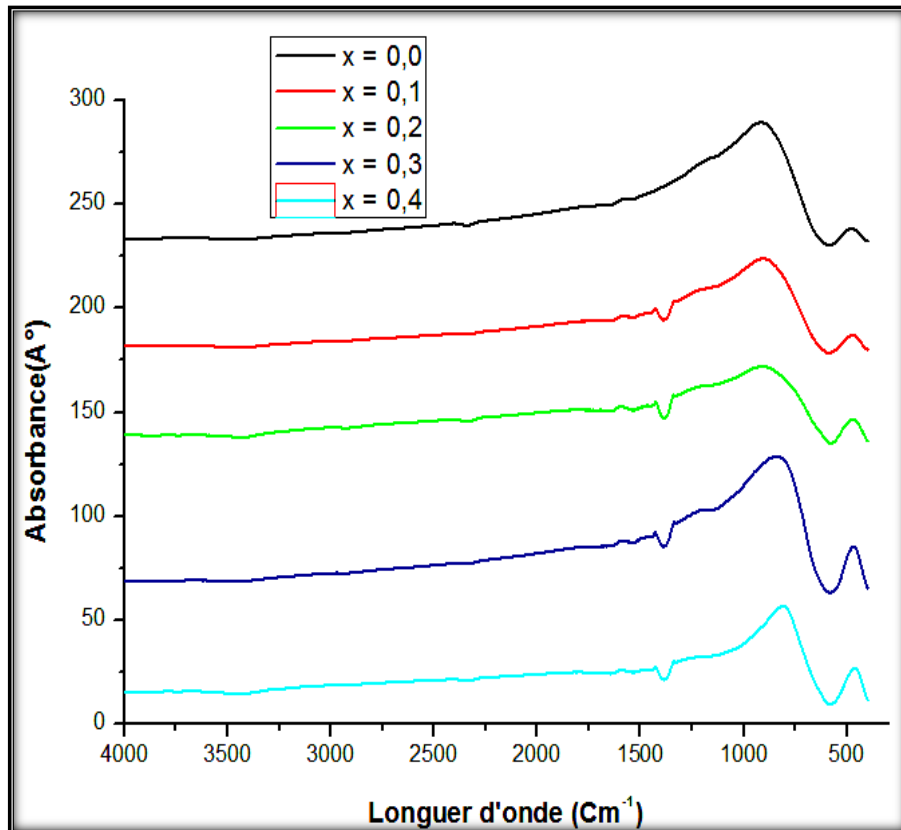


Figure III.9 : Spectre FTIR de nanoparticule de $\text{CoFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$.

Tous les spectres montrent l'existence des deux pics principaux d'absorption caractéristiques des ferrites, qui sont liés à des vibrations intrinsèques des liaisons oxygène avec des cations métalliques en positions tétraédrique et octaédrique. La première bande ν_1 vers 580 cm^{-1} et la deuxième bande ν_2 vers 402 cm^{-1} [45].

Il est observé qu'avec l'addition d'aluminium dans la ferrite de cobalt, l'intensité des bandes **augmente** progressivement. Cette variation dans l'intensité est expliquée sur la base du changement de la distance métal-oxygène dans le complexe formé au niveau des sites octaédriques et tétraédriques, l'augmentation observée dans l'intensité de fréquence peut être liée à la masse atomique d'aluminium qui est inférieure à celle du fer.

Conclusion générale

Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élaboration des nanoparticules de ferrites de cobalt dopé par l'aluminium $\text{CoFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$, par la méthode sol-gel.

Les poudres ainsi obtenues ont été caractérisées par deux techniques différents : Diffraction de rayons X et par Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier, Ceci nous a permis d'étudier leur structure cristalline, leur composition chimique et leur taille. Les différents résultats obtenus nous ont permis d'arriver aux conclusions suivantes :

☞ Les résultats d'analyse par **DRX** ont montré :

- La présence de la phase spinelle pour tous les échantillons.
- Les paramètres de maille de ferrite d'aluminium-cobalt $\text{CoFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ sont légèrement inférieurs à celui de cobalt ferrite CoFe_2O_4 . Cela est en raison de la substitution de l'ion de fer dont le rayon ionique est 0.76 \AA par un ion de rayon ionique plus petit qui est l'aluminium 0.54 \AA .

☞ L'analyse par **IR** des échantillons montre

- Les spectres infrarouges (IR) relative à l'oxyde $\text{CoFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ montrent que l'existence des deux pics principaux d'absorption caractéristiques des ferrites, la première bande d'absorption ν_1 vers 580 cm^{-1} vibrations de la liaison **Fe-O** et la deuxième bande ν_2 vers 402 cm^{-1} vibrations de la liaison **Co-O**.
- Il est observé qu'avec l'addition d'**aluminium** dans le **ferrite de cobalt**, l'intensité des bandes **augmente** progressivement.

On peut enrichir ce travail par une étude approfondie en utilisant d'autres méthodes de caractérisation MEB, ATD, ATG, BET, XPS

Références

Références

- [1] R. Djenhi, F. Chouikh, Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes de type ruddlesden-poppere « $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_2\text{O}_7$ », Thèse de magister, Université de Jijel, 2007.
- [2] A. Benaouad, Etude Des Propriétés Electroniques Et Optiques Du Matériaux De Groupe Spinelles (Galaxite), Mémoire De Fin d'Etude, Université de Mostaganem, 2018.
- [3] A. Benaicha, Synthèse et propriétés des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$, Thèse de doctorat, Université de Biskra, 2018.
- [4] L. Jérôme, Nouveaux matériaux sans plomb à base de bismuth : vers des composés de type $(\text{A},\text{A}')(\text{B})\text{O}_3$ et $(\text{A},\text{A}')(\text{BB}')\text{O}_3$, Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2017.
- [5] Some structure types and their derivatives, <https://www.princeton.edu>
- [6] Ferrites Crystals, www.picswe.com
- [7] M. Ben Ali, Élaboration et caractérisation magnétique des nanoparticules de ferrite spinelle en vue d'applications dans le domaine médical et de télécommunication, Thèse de doctorat, Université de Rabat, 2016.
- [8] D. Sahnoune, Etude de l'influence des conditions de synthèse sur les propriétés des oxydes de la structure spinelle NiFe_2O_4 , Thèse de Magister, Université de Biskra, 2015.
- [9] L. Ajroudi, Ferrites de cobalt nanostructurés ; élaboration, caractérisation, propriétés catalytiques, électriques et magnétiques, Thèse de doctorat, Université de Toulon, 2011.
- [10] G. Frajer, Synthèses mise en forme et étude des propriétés magnétiques de ferrites $(\text{Ni},\text{Zn},\text{Cu},\text{Co})\text{Fe}_2\text{O}_4$ en fréquence, Thèse de doctorat, Université de Grenoble Alpes, 2016.
- [11] K. Adaika, Synthèses et caractérisation physicochimique des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$, Thèse de doctorat, Université de Biskra, 2015.
- [12] A. Haliouche, Effet de la substitution du potassium sur les propriétés des oxydes $\text{LaCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$, Thèse de doctorat, Université de Biskra, 2015.
- [13] F. Amrouche, Caractérisation expérimentale d'un assemblage stacks de pile à combustible à membrane échangeuse de protons, Thèse d'ingénieur d'état, Université des sciences et de la technologie Houari Boumedienne, 2004.

- [14] M.Belatel, F.Z. Aissous, F. Ferhat, Contribution à l'étude d'une pile à combustible de type PEMFC utilisée pour la production d'énergie électrique verte Revue des Energies Renouvelables, 2012, vol. 15, no 1, p. 13-28.
- [15] N.Madoui, Synthèse et caractérisation d'oxydes par précipitation des sels précurseurs, Thèse de doctorat, Université de Biskra, 2017.
- [16] R.F.Cienfuegos, Synthèse par voie sol-gel et mise en forme de couches épaisses de nickelates de lanthane, Applications comme cathodes de piles à combustible SOFC, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2008.
- [17] M.Berrahal, Élaboration et caractérisation d'un composite oxyde de fer/pyrochlore de formule $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_{1.5}\text{Sb}_{1.5}\text{CuO}_7$: Application catalytique, thèse de Magistère, Université d'Oran, 2017.
- [18] H.Menasra, thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, 2015.
- [19] H.F. Kay, Brit. Elec. Res. Assoc., Ref LT 257 (1951).
- [20] A.Bahmani, Synthèse, caractérisation et propriétés électriques d'oxydes mixtes dans les systèmes Sr-Ca-Bi-O et Sr-Sn-Ti-O, Thèse de doctorat, Université des sciences et de la technologie d'ORAN, 2012.
- [21] Y.Bouznit, Synthèse et caractérisation de pérovskites à base de Lanthane, thèse d'ingénieur d'état, Université de Jijel, 2007.
- [22] I.Aaoui, Contribution à la synthèse et la caractérisation des matériaux céramiques de type pérovskite MTiO_3 (M=Ba, Ca, Sr) et l'élaboration des solutions solides BTZx et STCx, Université Sidi Mohammed Ben Abdellah Fès, 2017.
- [23] M.Essadaoui, Les procédés sol-gel permettent la production de matériaux vitreux sans recourir à la fusion. N° 5, Institut Marocain de l'Information Scientifique et Technique (IMIST), 2013.
- [24] Dossier Technique : Le Procédé Sol-Gel, Rescoll'Blog, 2009.
- [25] Principe du procédé sol-gel, <http://www.icmpe.cnrs.fr>

- [26] S.GAZAOUT, S.DJEBABRA, K.GUERGOURI, Etude photo-catalytique des poudres nanométriques de TiO_2 pure et dopées par Ag préparées par Sol-Gel, 2018.
- [27] C. Boudaren, Thèse de Doctorat, Université de Constantine, 2002.
- [28] M. Muhammed, Y.Zhang, S.Andersson, Applied Catalysis B: Environmental, (1995) 325-337.
- [29] Laboratoire physique et couche mince, Université de Biskra.
- [30] R.didier, P.grecias, exercices et problèmes de chimie générale spé, 2ème édition, 1997.
- [31] H.J. Bochart, F.Daniels, Application of Différentiel Thermal Analysis 79 (1957) 41–46.
- [32] Analyses thermiques par ATG, ATD, DSC sur des matériaux, 10/05/2017. www.analytice.com.
- [33] M.Ouedraogo, Méthodes thermiques, 51p, 18/01/2015.
- [34] J. Ait Braham, S. Yaici, Elaboration des couches minces de TiO_2 , TiO_2 dopé Ag, et nano-composites Ag/ TiO_2 par voie sol-gel, Caractérisations structurales et optiques, Thèse de doctorat, Université de bejaia, 2016.
- [35] Kh. Fardjallah, Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes à base de Sr Sr (Fe, Ni, Al) O_3 , Mémoire de Master, Université de Biskra, 2017.
- [36] Y.N. Tchenar, Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes $\text{MxOy-Al}_2\text{O}_3$ (M = Cr, Cu, V) et de 5% $\text{RuO}_2/\text{V}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$, Application à l'oxydation du cyclohexane, Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, 2013.
- [37] A. Mekkaoui, Electrodeposition et caracterisation des couches minces nanostructurees a base d'oxydes, Thèse de doctorat, Université de Biskra, 2018.
- [38] Kh. Benhizia, Etude de l'effet des substitutions dans les supraconducteurs à base de bismuth, Thèse de Master, Université d'Oum El Bouaghi, 2013.
- [39] J.S. Ruiz, A.M. Anthony, M. Foex, C.R.Acad.Sci. B244 (1967)1271.

- [40] A.M. Shaikh, S.A. Jadhav, S.C. Watawe, B.K. Chougule, *Materials Letters* 44 192–196(2000).
- [41] M. Abbas, B. Parvatheeswara Rao, S.M. Naga, M. Takahashi, C. Kim. *Ceramics International* 39 7605–7611, 2013.
- [42] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, et Y. Tokura, *Nature Journal* 426 55, 2003.
- [43] T. Lottermoser, T. Lonkai, U. Amann, D. Hohlwein, J. Ihringer, et M. Fiebig. *Nature Journal* 430 541, 2004.
- [44] D. Carta, M. F. Casula, A. Falqui, D. Loche, G. Mountjoy, C. Sangregorio et A. Corrias, *The Journal of Physical Chemistry C* 113 8606–8615, 2009.
- [45] S. R. Kulal, S. S. Khetre, P. N. Jagdale, V. M. Gurame, D. P. Waghmode, G. B. Kolekar, S. R. Sabale, S. R. Bamane, *Materials Letters* 84 169–172, 2012.

Annexe

Annexe

Name and formula

Reference code:	98-016-7444
Mineral name:	Spinel-(Co,Fe,Al)
Compound name:	Spinel-(Co,Fe,Al)
Common name:	Spinel-(Co,Fe,Al)
Chemical formula:	$\text{Al}_1\text{Co}_1\text{Fe}_1\text{O}_4$

Crystallographic parameters

Crystal system:	Cubic
Space group:	F d -3 m
Space group number:	227
a (Å):	8,2510
b (Å):	8,2510
c (Å):	8,2510
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000
Calculated density (g/cm ³):	4,87
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	561,72
Z:	8,00
RIR:	4,24

Subfiles and quality

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

Comments

Creation Date:	01/02/2011
Modification Date:	30/12/1899
Original ICSD space group:	FD3-MS. At least one temperature factor missing in the paper.. No R value given in the paper.. X-ray diffraction (powder)
Structure type:	Al2MgO4
Compound with mineral name:	Spinel-(Co,Fe,Al)
Structure type:	Al2MgO4
Recording date:	2/1/2011
Mineral origin:	synthetic
ANX formula:	AB2X4
Z:	8
Calculated density:	4.87

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: Cation distribution in cobalt ferrite-aluminates
 ICSD collection code: 167444
 Structure: Al₂MgO₄
 Chemical Name: Cobalt Iron Aluminium Tetraoxide
 Second Chemical Formula: (Co_{0.45} Fe_{0.55}) (Co_{0.55} Fe_{0.45} Al) O₄

References

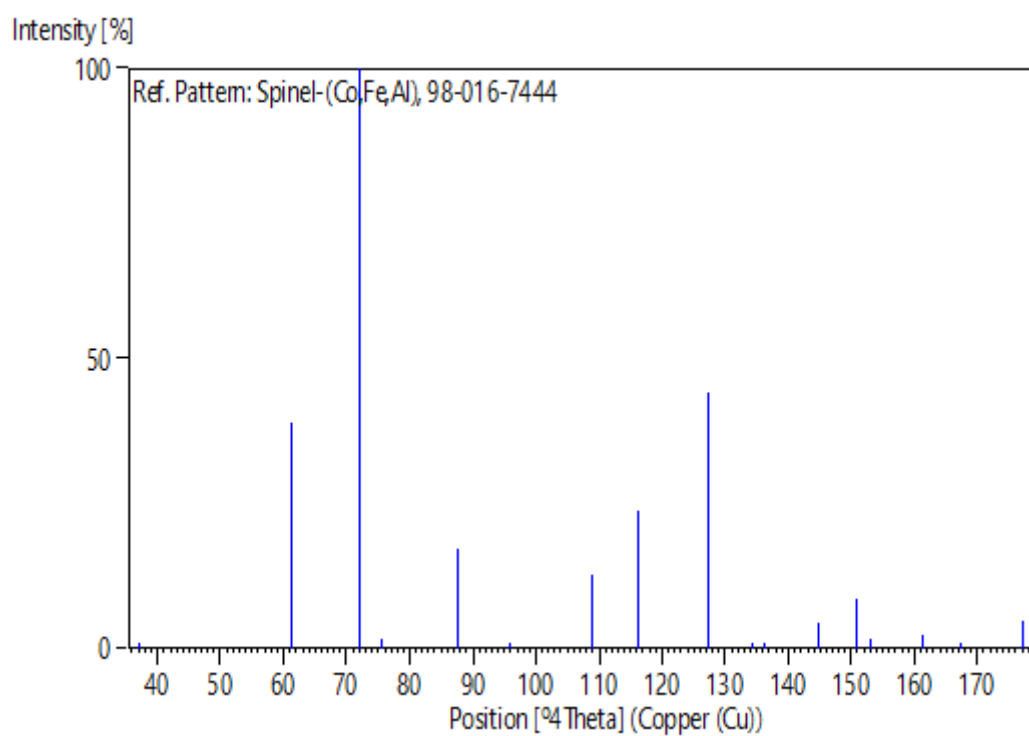
Structure: Ghizdeanu, C.;Popescu, M., *Physica Status Solidi, Sectio A: Applied Research*, **52**, 0, (1979)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	4,76372	18,611	0,7
2	0	2	2	2,91717	30,622	38,8
3	1	1	3	2,48777	36,074	100,0
4	2	2	2	2,38186	37,738	1,8
5	0	0	4	2,06275	43,855	17,3
6	1	3	3	1,89291	48,025	0,0
7	2	2	4	1,68423	54,434	12,7
8	1	1	5	1,58791	58,039	23,7
9	0	4	4	1,45858	63,756	44,1
10	1	3	5	1,39467	67,052	0,1
11	2	4	4	1,37517	68,132	0,0
12	0	2	6	1,30460	72,378	4,5
13	3	3	5	1,25827	75,496	8,4
14	2	2	6	1,24389	76,526	1,5
15	4	4	4	1,19093	80,602	2,3
16	1	5	5	1,15537	83,628	0,1
17	2	4	6	1,10259	88,634	4,9

Structure

No.	Name	Elem.	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	O1	O	0,24700	0,24700	0,24700	0,5000	1,0000	32e
2	AL1	Al	0,00000	0,00000	0,00000	0,5000	0,5000	16c
3	FE1	Fe	0,00000	0,00000	0,00000	0,5000	0,2250	16c
4	CO1	Co	0,00000	0,00000	0,00000	0,5000	0,2750	16c
5	FE2	Fe	0,37500	0,37500	0,37500	0,5000	0,5500	8b
6	CO2	Co	0,37500	0,37500	0,37500	0,5000	0,4500	8b

Stick Pattern

Résumé

L'oxyde de type spinelle CoFe_2O_4 substitué au Aluminium dans le site-B, $\text{CoFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ ($x = 0 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4$) été synthétisé par voie sol gel. Après calcination, ses caractéristiques structurales et de surface ont été examinées par diffraction des rayons X pour confirmer la formation de la phase spinelle pure. Les résultats de spectroscopie Infrarouge montre que les échantillons présentent deux modes de vibration actifs des liaisons oxygène avec des cations métalliques en positions tétraédrique et octaédrique, et que l'augmentation de l'intensité des bandes est influencée par le dopage d'Aluminium.

Les mots clés : nanoparticules ferrite de cobalt, sol-gel, diffraction des rayons X, spectroscopie Infrarouge.

Abstract

The spinel oxide CoFe_2O_4 substituted for aluminum in the Site B, $\text{CoFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ ($x = 0, 0.1, 0.2; 0.3; 0.4$) was synthesized by the sol gel. After calcination, its structural and surface characteristics were examined by X-ray diffraction for confirm the formation of the pure spinel phase. The results of infrared spectroscopy shows that the samples have two active modes of vibration oxygen bonds with metal cations in tetrahedral positions and octahedral and that the increase in intensity of bands is influenced by the doping of aluminum.

Keywords : nanoparticles ferrite cobalt, sol-gel, X-ray diffraction, Infrared spectroscopy.

ملخص:

تم تصنيع أكسيد الإسبنيل CoFe_2O_4 باستبداله بالألمنيوم في موقع B ($x=0, 0.1, 0.2; 0.3; 0.4$) بواسطة sol-gel بعد التكليل، تم فحص خصائصها الهيكلية والسطحية بواسطة حيود الأشعة السينية لتأكيد تشكيل مرحلة الإسبنيل النقي. تُظهر نتائج التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء أن العينات تُظهر طريقتين نشطتين من اهتزاز روابط الأكسجين مع الكاتيونات المعدنية في مواقع رباعي السطوح وثمانى السطوح، وأن زيادة شدة العصابات تتأثر بتخدير الألمنيوم.

الكلمات المفتاحية : جسيمات متناهية الصغر فريت كوبالت، حيود الأشعة السينية، التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء.