

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED KHEIDER-BISKRA



***FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET SCIENCES DE LA
NATURE ET DE LA VIE***

DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE

Option : Chimie du solide

Mémoire de Magister

Présenté par :

Sahnoune Derradji

Thème :

**Etude de l'influence des conditions de synthèse
sur les propriétés des oxydes de la structure spinelle NiFe_2O_4**

Devant la commission d'examen :

Mr. Belaidi Salah	Professeur, Université de Biskra	président
Mr. Barkat Djamel	Professeur, Université de Biskra	Examineur
Mr. Omari Mahmoud	Professeur, Université de Biskra	Rapporteur

Année universitaire 2014-2015

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire du département des sciences de la matière de l'université Mohamed Kheider de Biskra, sous la direction de professeur M. Omari que je le remercie chaleureusement pour la confiance et l'autonomie, Pour son aide précieuse ainsi que son soutien et ses conseils et sa disponibilité permanente durant la réalisation de ce travail.

J'adresse mes plus respectueux remerciements à Monsieur BELAIDI Salah professeur de l'université de Mohamed Kheider de Biskra pour l'honneur qu'il me fait de présider ce jury.

Mes vifs remerciements sont distingués aussi vers Monsieur BARKET Djamel professeur de l'université de Biskra, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail.

Mes remerciements s'adressent également à toutes les personnes du groupe chercheurs qui ont contribué de près à ce travail: Mr.lebid mahmoud ,joudi ,ben aicha.

Un grand merci à mes parents, mes sœurs, mes frères, surtout fille de frère ARIJ

Enfin je remercie Dr. Noureddine Salmi (centre de recherche nucléaire birine ainoussera CRNB) pour les analyses radio cristallographiques, et un grand merci pour mes amis mohamed lamine aouissi ,A/wahab hafid, haliouche A/hak .

SOMMAIRE

Introduction générale	01
Références	02

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Description générale	04
I.1. La structure spinelle	04
I.2. Groupes d'espace et symétrie ponctuelle.....	11
I.3. Solutions solides des spinelles.....	17
II. Les Ferrites et leurs symétries structurales.....	19
II.1. Les Ferrites de grenats	19
II.2. Les Ferrites hexagonales.....	20
II.3. Les Ferrites de spinelles (les ferrites cubiques)	20
II.3.1. Les Ferrites de spinelles normales.....	22
II.3.2. Les Ferrites de spinelles mélangés	23
II.3.3. Les Ferrites de spinelles d'Inverses	23
III. Propriétés des matériaux ferrite de spinelle	24
III.1. Propriétés électriques.....	24
III.2. Propriétés électromagnétiques des ferrites spinelles	29
III.2.1. Moment à saturation des ferrites spinelles	29
III.2.2. Température de Curie.....	29
III.2.3. Les différents couplages magnétiques dans une structure spinelle	30
III.2.4. Effet de la dilution magnétique	31
III.2.5. Le ferrimagnétisme dans la structure spinelle.....	33
III.3. Propriétés magnétiques.....	34
Références	37

CHAPITRE II : MÉTHODE DE SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE NiFe₂O₄

I. Généralités sur les méthodes de synthèse.....	41
I.1. Méthode sol gel	41
I.2. La co-précipitation.....	44
I.3. Synthèse par réaction à l'état solide.....	45
II. Méthodes de caractérisations.....	46
II.1. Analyse thermique.....	46
II.2. Diffraction des rayons X - Méthode des poudres	47
II.2.1. Principe de fonctionnement	47
II.2.2. Analyse d'un diagramme de diffraction X sur poudre.....	49
II.2.3. Taille moyenne de cristallites.....	50
II.2.4. Paramètre de maille.....	51
II.3. Spectroscopie infrarouge.....	52
II.4. Mesure de la texture.....	53
II.4.1. Mesure de surface spécifique par la méthode BET....	54
II.5. Microscopie Electronique à Balayage.....	55
II.6. Analyse Granulométrique.....	56
III. Techniques de caractérisation électrochimique.....	57
III.1. La voltammétrie cyclique	57
III.2. La Chronopotentiométrie.....	61
Référence.....	62

CHAPITRE III: SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATIONS DE NiFe₂O₄

I. Introduction	64
II. Préparation de l'oxyde NiFe ₂ O ₄ par voie sol-gel.....	64
III. Caractérisation structurale des poudres NiFe ₂ O ₄	66
III.1. Analyse thermique (A.T.G – A.T.D).....	66
III.2. Analyse radio-cristallographique.....	68
III.2.1. Effet sur la taille moyenne des cristallites.....	68
III.2.2. Effet sur les paramètres de maille.....	75

III.3. Spectroscopie Infrarouge.....	77
III.4. Analyse granulométrique de l'oxyde NiFe ₂ O ₄	78
III.5. Etude électrochimique du système NiFe ₂ O ₄	80
III.5.1. Introduction.....	80
III.5.2. Dispositif expérimental	80
III.5.3. Etude par voltamétrie cyclique.....	81
III.5.3.1. Influence de la vitesse de balayage des potentiels sur la densité de courantt81	
III.5.3.2. Effet de la nature des solvants Sur la densité de courant	91
III.5.4. Etude par chronoampérométrie.....	93
III.6. Cinétique des courbes de polarisation.....	96
Références.....	98
Conclusion générale.....	100

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

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

La science des matériaux est l'étude des relations entre l'organisation à l'échelle atomique, la microstructure et les propriétés des matériaux (la nature des liaisons chimiques, l'arrangement atomique et la microstructure).

Il est évident que toutes les propriétés des matériaux solides dépendent de leur structure cristalline. Cette dernière est liée par la technique de synthèse. Pour cette raison, plusieurs voies de synthèse sont utilisées au laboratoire, soit des procédés à température élevée (synthèse à l'état solide, traitement thermo-chimique de verre et de gel), soit à basse température (co-précipitation, synthèse hydrothermale). (1)

Parmi les nanomatériaux les plus étudiés ces dernières années, nous pouvons citer les ferrites spinelles nanométriques de type MFe_2O_4 ($M = Ni, Zn, Co, \dots$ etc.). 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. Ces différentes configurations sont largement utilisées dans divers domaines. (2)

Dans notre travail nous nous sommes intéressés à la synthèse de phases du système spinelle $NiFe_2O_4$ par la méthode sol-gel (la méthode citrate) pour puis la caractérisation par la DRX et l'analyse par le et l'IR et ATG-ATD , Enfin nous essayons de faire quelques tests sur l'électrochimie de nos oxydes.

Notre travail consiste alors à étudier l'influence des conditions de synthèses (solvants) sur les propriétés physico-chimiques et le comportement électro catalytique de l'oxyde ferrite de spinelle $NiFe_2O_4$.

Notre mémoire comprend trois chapitres :

- Le Premier chapitre I présente un rappel bibliographique sur les oxydes mixtes : structure, propriétés physico-chimique, et électrochimiques.
- Le Deuxième chapitre II décrit les différentes méthodes de préparation et de caractérisations physico-chimiques de l'oxyde NiFe_2O_4 à savoir: Analyse radio cristallographique, thermogravimétrie et différentielle, spectroscopie structurale, granulométrie laser, électrochimiques...
- Le troisième chapitre III est consacré à la synthèse et à la caractérisation des échantillons de NiFe_2O_4 . La méthode de préparation est obtenue par voie sol-gel dite (aux-citrates) pour les échantillons de NiFe_2O_4 pour les six solvants : E (Ethanol), W (eau distillée), P (Propanol), et le mélange de solvants (E+W), (P+W), (E+P). Afin d'obtenir la phase et la pureté du matériau. La caractérisation essentielle est menée par analyse thermique (ATG/ATD), puis par absorption au rayon infrarouge.

La structure cristallographique a été déterminée par des rayons X (XRD), puis par la technique granulométrie laser, on a mesuré la taille des particules et leurs morphologies.

Ainsi on a étudié le comportement électrochimique de l'oxyde NiFe_2O_4 dans les milieux suivants :

- Dans la solution d'hydroxyde de potassium KOH (1M).
- Dans le mélange équi-molaire comportant la solution d'hydroxyde de potassium KOH (1M) et la solution de méthanol CH_3OH (1M).

Par voltamétrie cyclique et par la chronoampérométrie, ainsi la cinétique des courbes de polarisation.

Référence:

(1) J. B. Goodenough, Phys. Rev. 171 (1968).

(2) J.B. Goodenough, "Les oxydes des métaux de transition", Collection monographies de chimie minérale, Gauthier-Villars (1971).

Chapitre 1

Etude Bibliographique

I. Description générale

I.1. La structure spinelle

La structure spinelle a été déterminée pour la première fois par Bragg (1915) et Nishikawa (1915) [8, 2, 3] ; une description détaillée de cette structure a été donnée par divers auteurs [4, 5, 6]. Dans les oxydes de structure spinelle, les anions O^{2-} forment un réseau cubique à faces centrées, définissant des sites cationiques tétraédriques et octaédriques.

Les sites tétraédriques seront désignés par la notation A et les sites octaédriques par la notation B . 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.1.1 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 traduits 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 $a/4$.

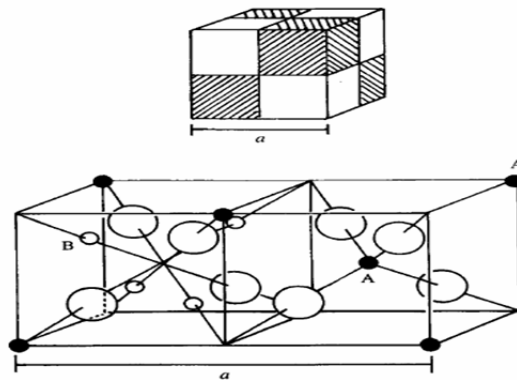


Fig.1.1 : La structure spinelle. La maille élémentaire peut être divisée en petits cubes; site A, sites B, et les atomes O (grands cercles) sont montrés en deux cubes.

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.1.2 ci-dessous montre ce déplacement en l'absence de $u=3/8$. De divers arrangements de la structure spinelle sont illustrés dans la fig.1.3 jusqu'à la fig.1.8.

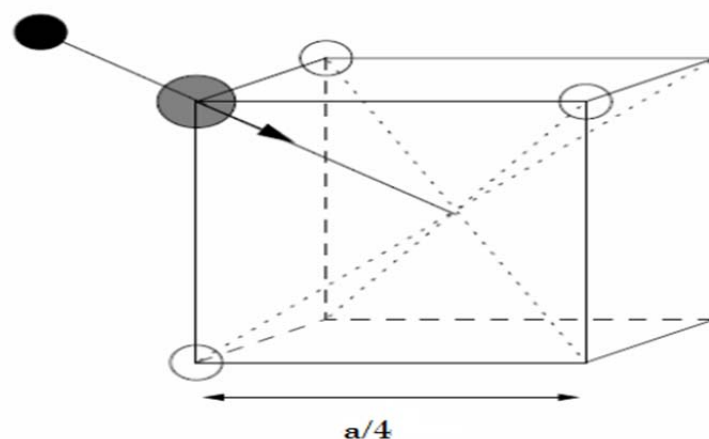


Fig.1.2 : Environnement de l'atome d'oxygène [7]

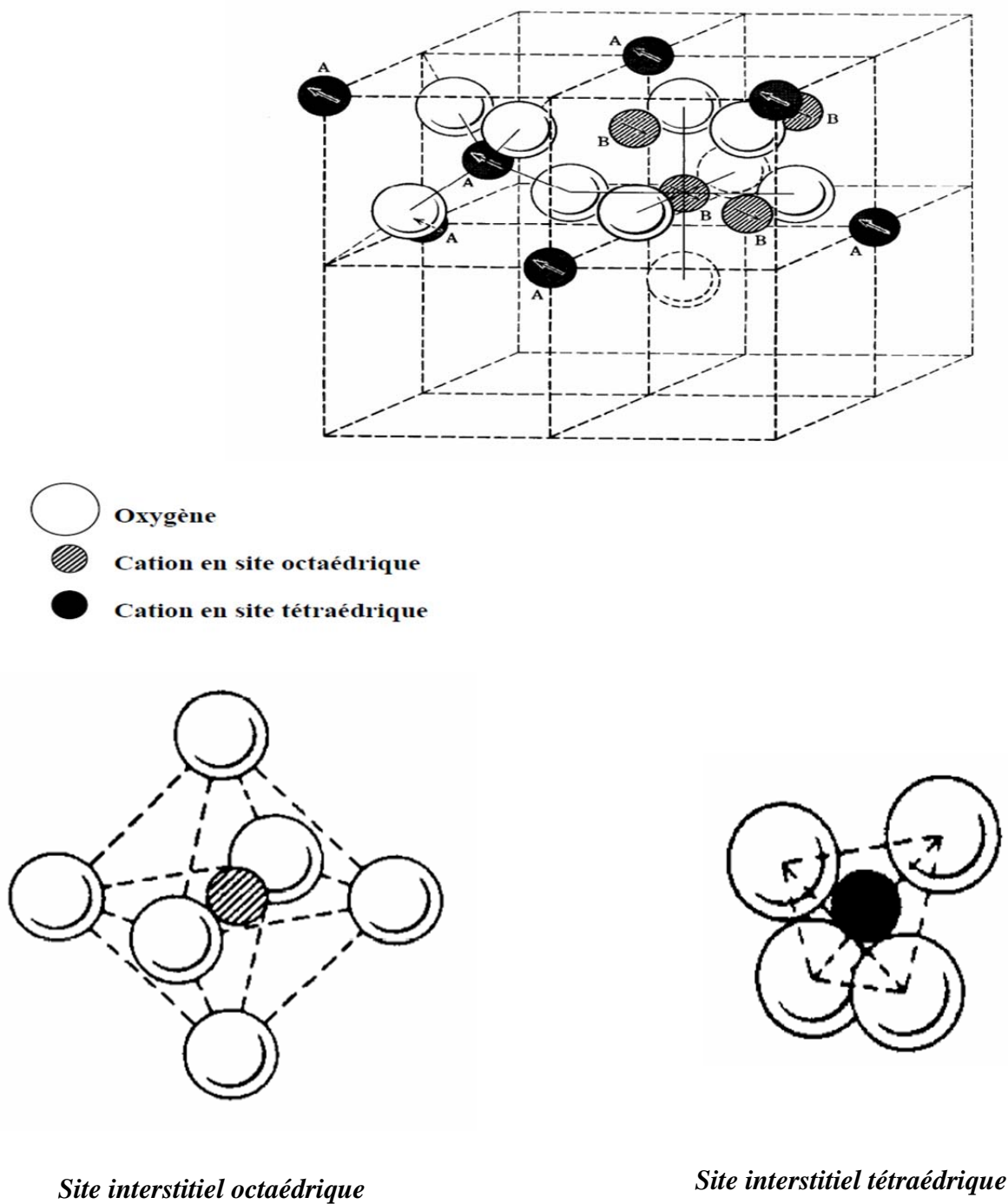


Fig.1.3 : Maille élémentaire de la structure spinelle montrant les positions des ions dans deux cubes adjacents.

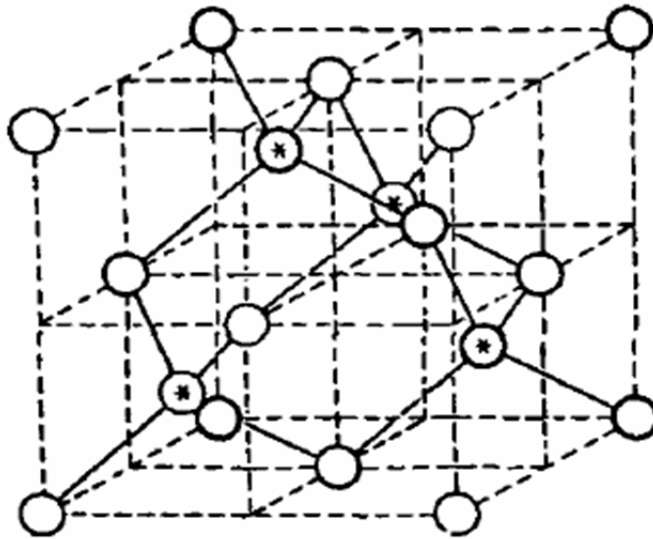


Fig.1.4 : Maille élémentaire de la structure spinelle montrant la position des cations sur les emplacements tétraédriques seulement. Les Astérix indiquent un arrangement de superstructure.

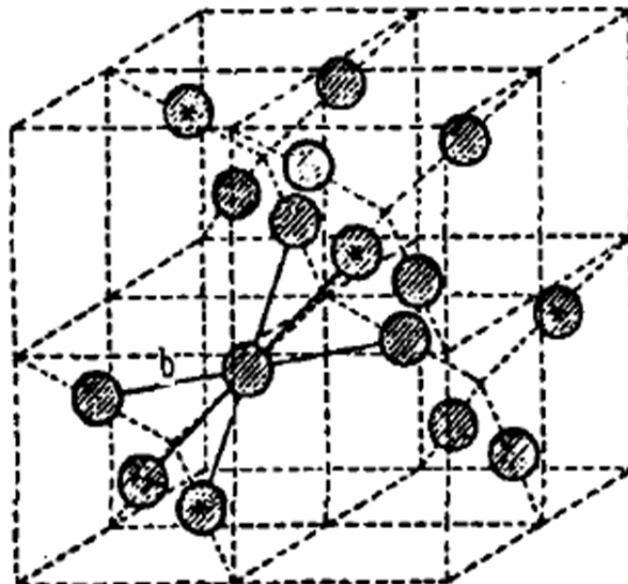


Fig.1.5 : Maille élémentaire de la structure spinelle montrant la position des cations sur les emplacements octaédriques seulement. Les Astérix indiquent un arrangement de superstructure.

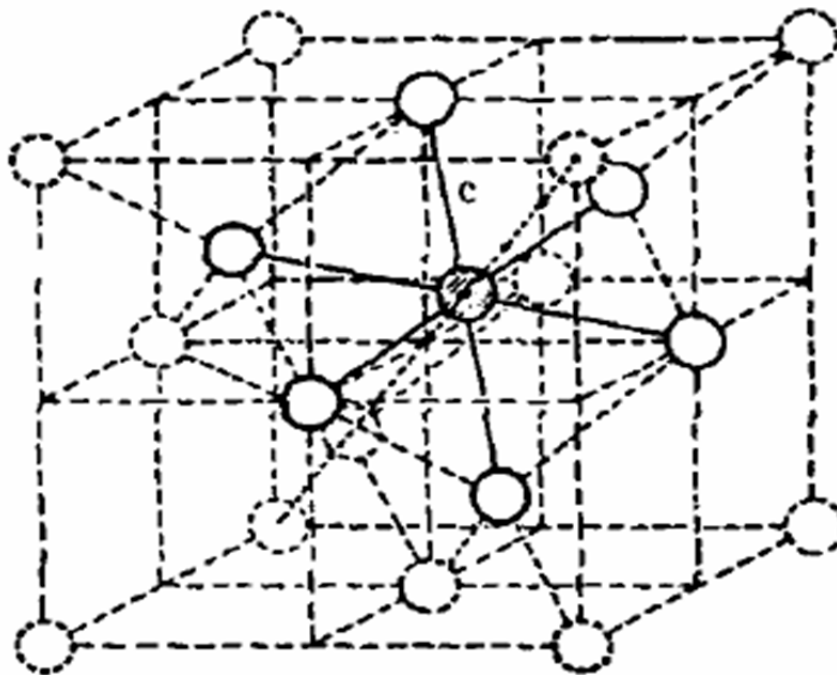


Fig.1.6 : Maille élémentaire de la structure spinelle montrant un cation octaédrique avec ses cations tétraédriques de six proches voisins (Cercles entièrement tracés).

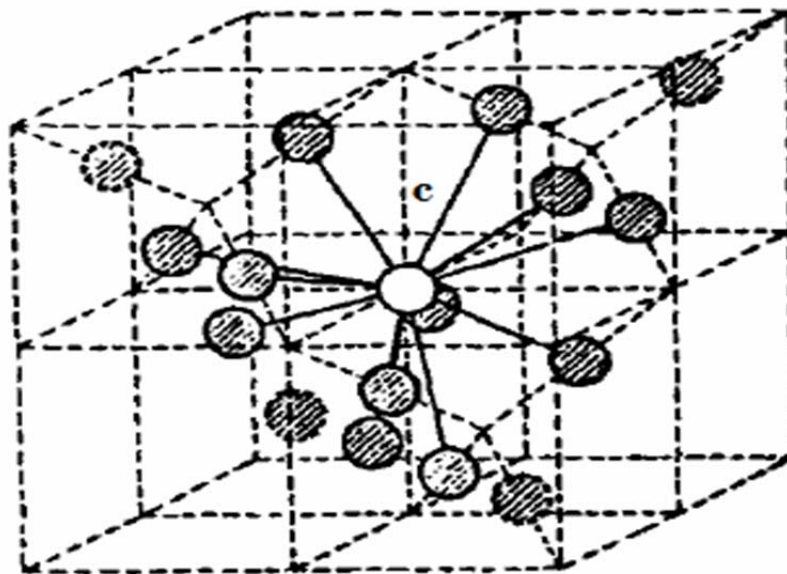


Fig.1.7 : Maille élémentaire de la structure spinelle montrant un cation Tétraédrique avec ses douze proches-voisins de cations tétraédriques.

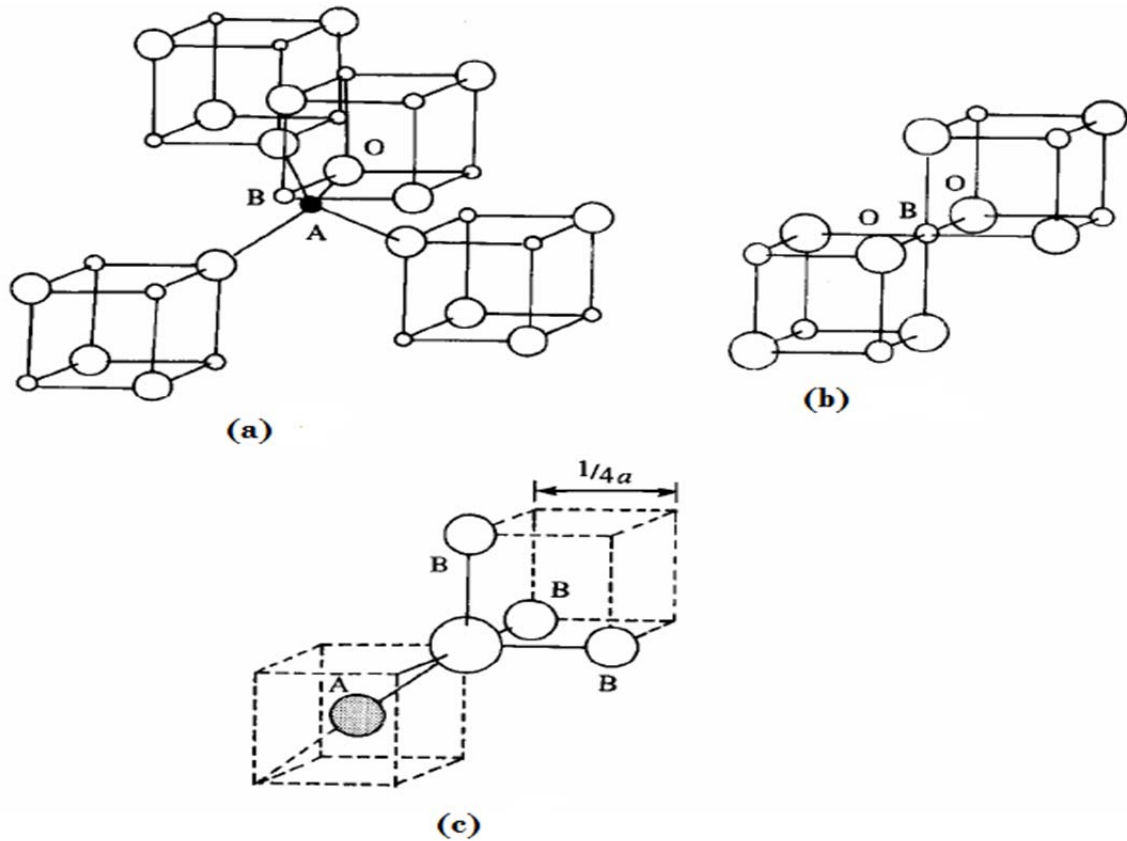


Fig.1.8 : Proches voisins de : (a) site tétraédrique,
 (b) site octaédrique et
 (c) un site d'anion.

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 dans la fig.1.9, et a 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.1.3. Une définition alternative de ce paramètre peut être donnée en employant le centre de symétrie, situé à $(0.125, 0.125, 0.125)$ [1], comme origine de la maille élémentaire. Dans ce cas, la valeur idéale de u est 0.25.

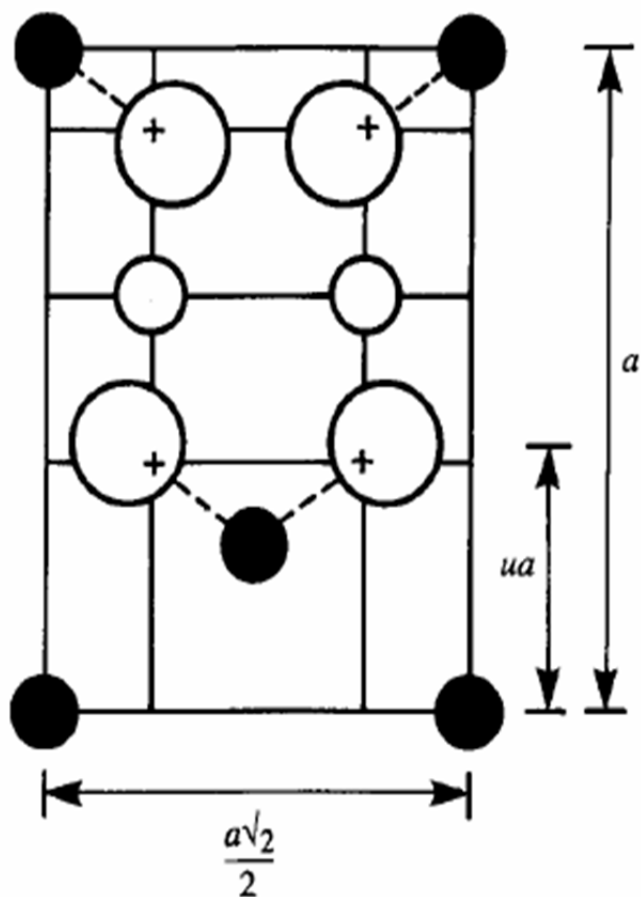


Fig.1.9 : Définition du paramètre de déformation u . 1/2 plan (-110) est montré, les atomes O sont déplacés le long de la direction [111] due à la présence de cations tétraédriques. Dans le cas idéal ; non déformé, $u = 0.375$.

La position idéale n'est jamais presque réalisée, et la valeur de u pour la majorité des spinelles connus situés 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 $\bar{4}3m$. 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 :

$$a_{calc} = \frac{8(tetbond)}{3\sqrt{3}} + \frac{8(octbond)}{3}$$

Cette expression explique 96.7% des variations de paramètre de maille de 149 oxydes spinelles [8].

Tableau 1.1 : 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) [1].

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	$a[3u^2 - 2.75u + \frac{43}{64}]^{1/2} - R_0 \sim a(\frac{5}{8} - u) - R_0$

I.2. Groupes d'espace et symétrie ponctuelle :

Le minéral spinelle est $(Mg^{2+})_A[Al^{3+}_2]BO_4$. Il sert de référence à la description de la structure. Le contenu des sites A est indiqué entre parenthèses et celui des sites B entre

crochets. Le groupe d'espace de MgAl_2O_4 est le groupe numéro 227, $Fd\bar{3}m$. Ce groupe est décrit dans les Tables Internationales avec deux origines. Dans la disposition 1, l'origine est en $\bar{3}m$, c'est-à-dire sur un site B. Dans cette description, les coordonnées des atomes d'oxygène sont (u,u,u) ($3/8$ $3/8$ $3/8$). Dans la disposition 2, l'origine est en $\bar{4}3m$, sur un site A.

Cette disposition se déduit de la première par translation de $(-1/8 -1/8 -1/8)$.

Une vue à trois dimensions de la structure du spinelle minéral MgAl_2O_4 ainsi que sa projection selon $[111]$ sont représentées respectivement dans la fig.1.10 et la fig.1.11.

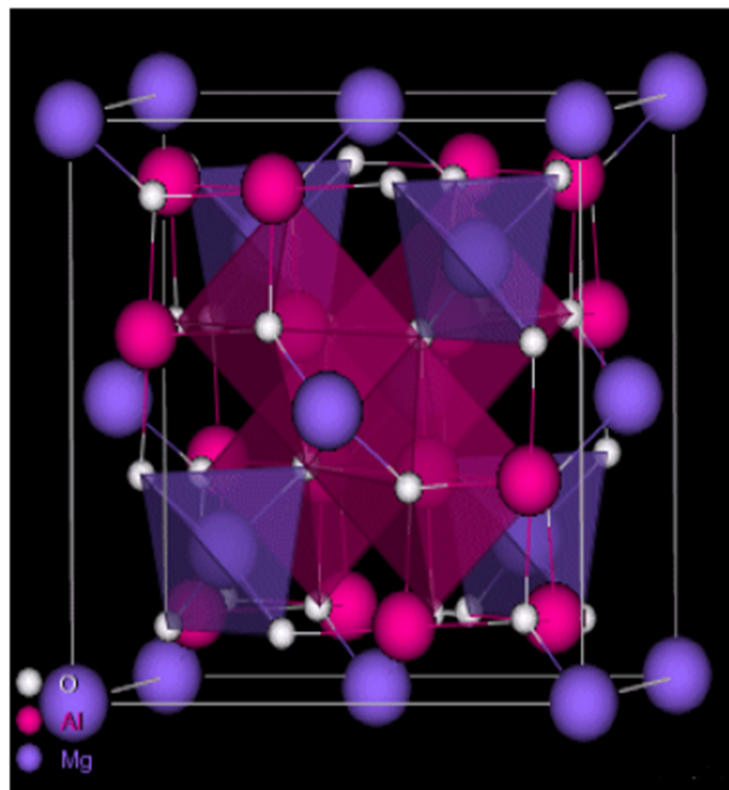


Fig.1.10 : Structure cristalline du spinelle MgAl_2O_4 .

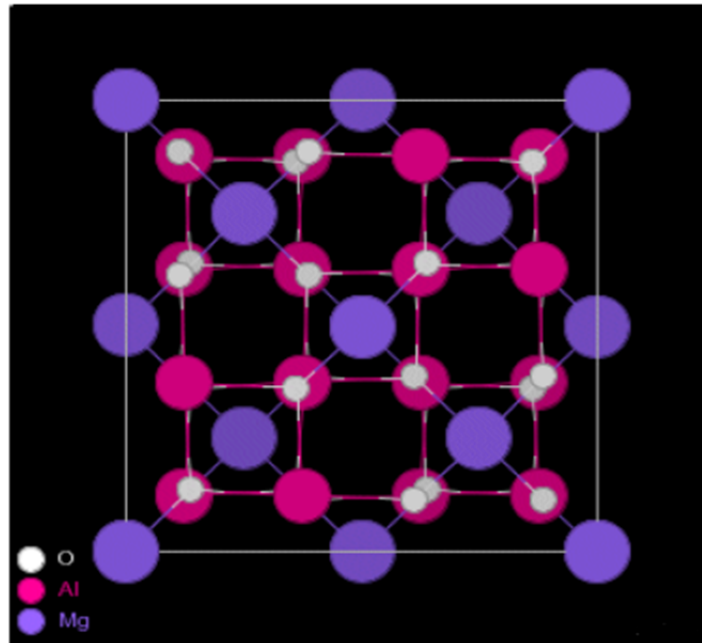


Fig.1.11 : Projection de la structure de MgAl₂O₄ suivant [111].

Sur la fig.1.12 est représentée la structure spinelle avec les octaèdres BO₆ et les tétraèdres AO₄ [9].

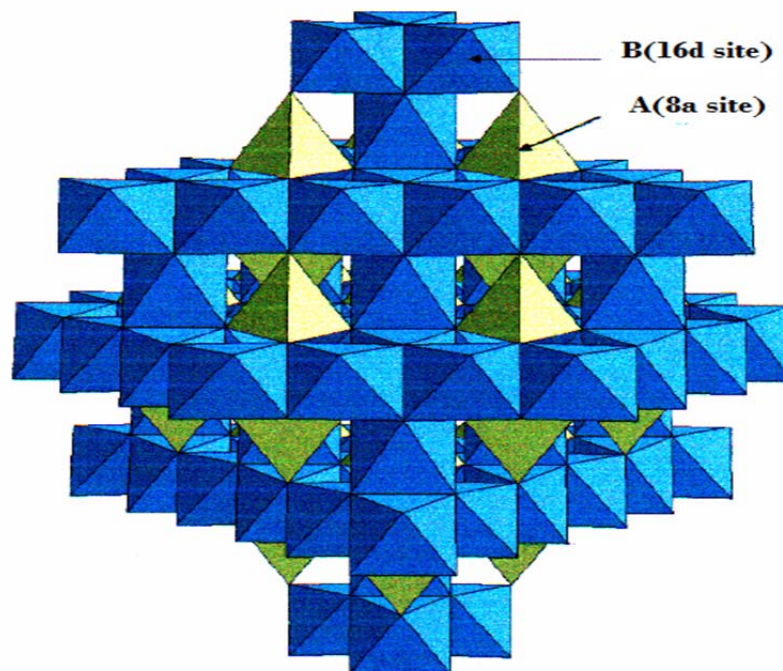


Fig.1.12 : Représentation de la structure spinelle directe AB₂O₄ où les cations A et B occupent respectivement les sites tétraédriques 8a et octaédrique 16d, les atomes d'oxygène occupant les sommets des deux polyèdres (sites 32e) [9].

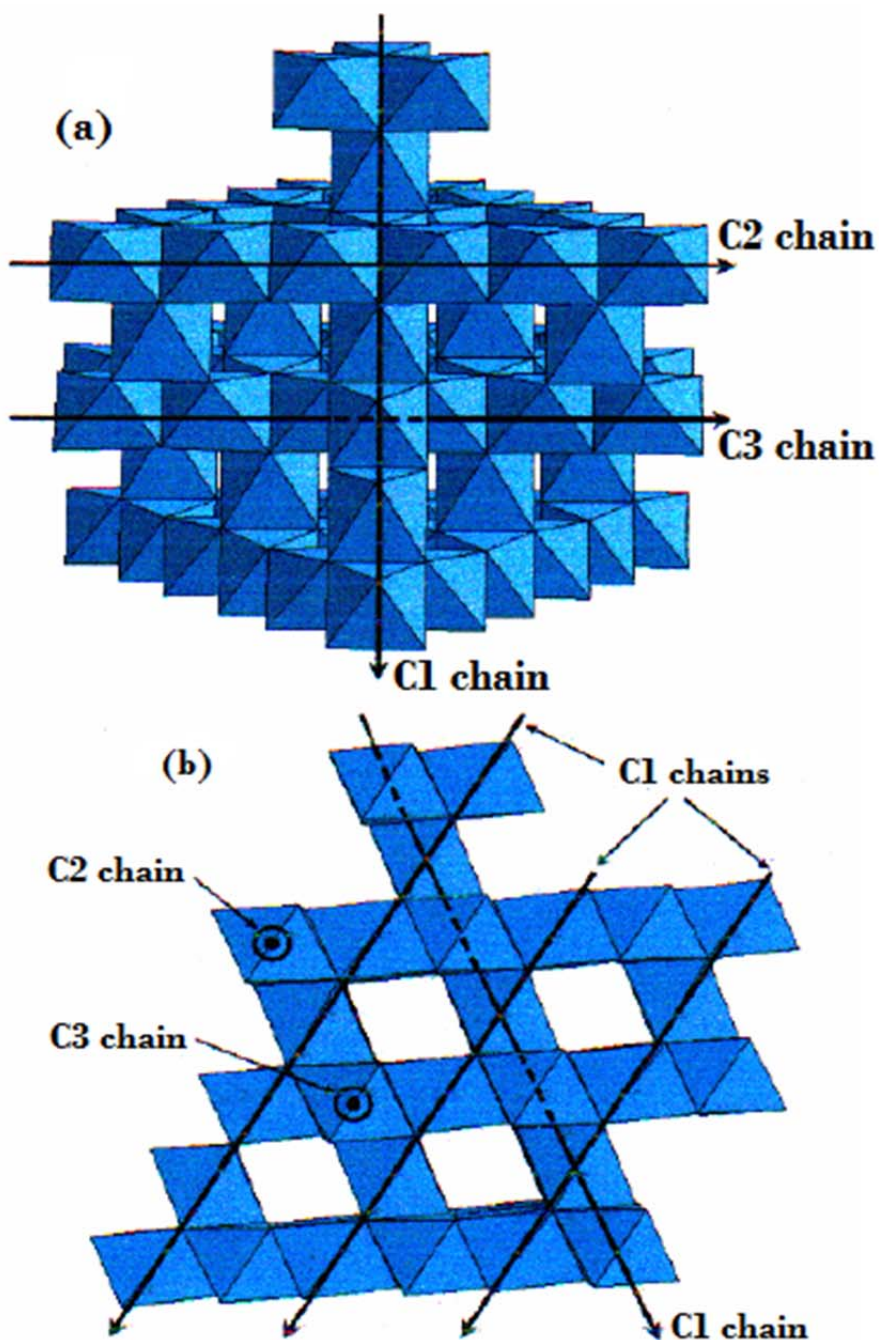


Fig.1.13 : Représentation de l'enchaînement des octaèdres BO6 dans la structure spinelle AB₂O₄ vue sous deux angles différents. Pour une raison de clarté, les octaèdres AO₄ ainsi que certains octaèdres BO₆ ont été supprimés par rapport à la fig. les traits discontinus traversant certains octaèdres signifient que ces derniers n'appartiennent pas à

la chaîne considérée. Les chaînes C2 et C3 perpendiculaires au plan de la feuille en (b) sont représentées par [9].

La fig.1.13 représente seulement les octaèdres la structure BO_6 de la structure vue sous deux angles différents afin de mieux visualiser l'enchaînement de ces derniers. On constate alors que la structure spinelle peut être décrite par des chaînes d'octaèdres à arêtes communes perpendiculaires entre elles (mais non perpendiculaires dans toutes les directions de l'espace comme le montre fig.1.13 (b)) de telle sorte qu'un octaèdre BO_6 partage deux arêtes opposées avec deux autres octaèdres BO_6 pour former la première chaîne d'octaèdre notée C1 ; il partage également deux arêtes non opposées avec deux octaèdres appartenant à la chaîne C2 perpendiculaire à C1 ainsi que deux arêtes opposées entre elles mais opposées aux deux arêtes précédemment évoquées avec deux octaèdres supplémentaires appartenant à une chaîne C3 perpendiculaire à C1 et parallèle à C2. La fig.1.13 (b) montre clairement que la dénomination C2 ou C3 dépend de la chaîne C1 considérée : ainsi, une chaîne d'octaèdres BO_6 peut être à la fois une chaîne de type C2 pour une chaîne C1 donnée et une chaîne C3 vis-à-vis d'une autre chaîne de type C1. Par ailleurs, les octaèdres BO_6 partagent chaque sommet avec un tétraèdre AO_4 . De ce fait, les seules configurations B-O-B possibles sont celles formant un angle de 90° (les cations B n'ayant pas de B voisins à 180°). Les tétraèdres AO_4 partagent chaque sommet avec trois octaèdres BO_6 , formant ainsi douze configurations A-O-B proches de 120° , comme l'illustre la fig.1.14. Les polyèdres de coordination des atomes d'oxygènes sont des pyramides à base triangulaire AB_3

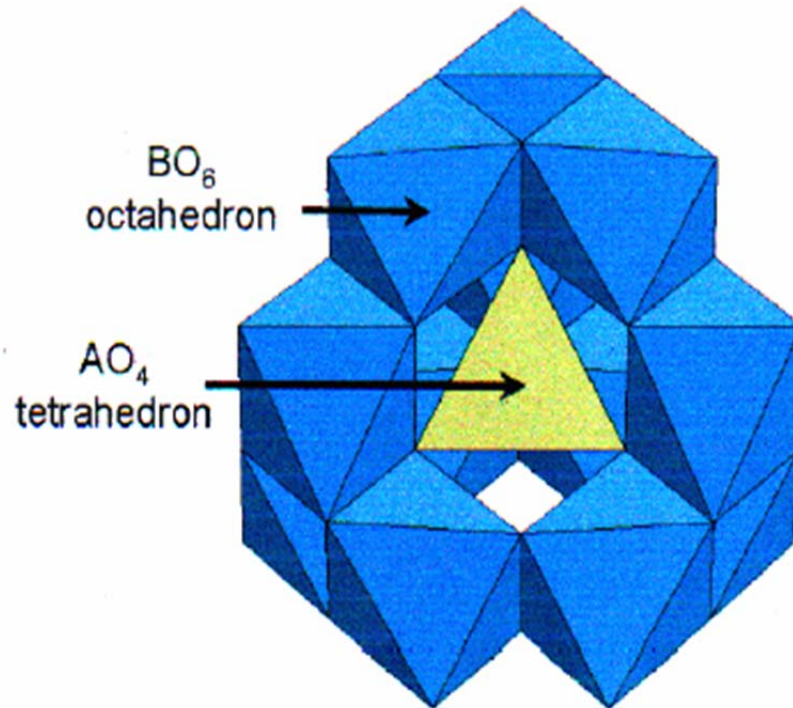


Fig.1.14 : Représentation de l'environnement du tétraèdre AO₄ dans la structure spinelle AB₂O₄ [9].

Au dessus de la température de Verwey (120 K, voir § 1.7), la structure de la magnétite, (Fe³⁺)A[Fe³⁺Fe²⁺]BO₄, appartient également au groupe d'espace $Fd\bar{3}m$.

L'affinement de la structure de Fe₃O₄ au dessus de la température de Verwey est donné dans le tableau 1.2, d'après la référence [7,10]. Les sites B ont une symétrie ponctuelle $\bar{3}m$, compatible avec une distorsion trigonale de symétrie $\bar{3}m$ (D_{3d} en notation de Schönflies).

Cette distorsion existe dans Fe₃O₄ [10, 11, 12].

Tableau 1.2: Coordonnées réduites des atomes dans la maille cubique de Fe₃O₄, d'après [26,28]. Les positions de Wyckoff et les symétries ponctuelles de chaque site sont indiquées.

La symétrie de l'origine est $\bar{4}3m$. Le paramètre de maille vaut $a = 8,3939(2) \text{ \AA}$ à 130 K [13].

Atome	Symetrie ponctuelle	Position de Wyckoff	x	y	z
Fe _A	$\bar{4}3m$	8a	1/8	1/8	1/8
Fe _B	$\bar{3}m$	16d	1/2	1/2	1/2
O	$3m$	32e	0,25490	0,25490	0,25490

Lorsque les sites A ou B sont occupés par plusieurs types d'atomes ou contiennent des lacunes, un ordre sur les sites A ou les sites B peut apparaître, diminuant la symétrie spatiale du spinelle [14, 15]. La maghémite (γ -Fe₂O₃) est la forme totalement oxydée de la magnétite.

C'est un oxyde de fer lacunaire de formule : $(Fe^{3+})_A[Fe^{3+}_{5/3}\square_{1/3}]BO_4$, où \square représente une lacune. Son paramètre de maille vaut $a=8.34\text{\AA}$. Un ordre des lacunes sur les sites B a été mis en évidence dans le matériau massif. Les structures de différents matériaux synthétiques et naturels ont été affinées [16, 17]. Deux groupes d'espace ont été proposés. Le premier est le groupe d'espace du ferrite de lithium, LiFe₅O₈, P₄₃2. Dans ce groupe d'espace, les sites B correspondent à deux positions de Wyckoff. La première, occupée par Li⁺ dans la ferrite de lithium, est occupée par 1 + 1/3 d'ions Fe³⁺ et 2 + 2/3 de lacunes dans γ -Fe₂O₃. La deuxième est occupée par 12 ions Fe³⁺ : $(Fe^{3+})_8[Fe^{3+}1.1/3 \square_{2.2/3}Fe^{3+}_{12}]O_{32}$. Un nombre entier de lacune est obtenu lorsqu'on triple la maille cubique selon l'axe c, menant à la formule $(Fe^{3+})_{24}[Fe^{3+}_{40}\square_8]O_{96}$. Le groupe d'espace correspondant à cet affinement, proposé par Greaves, est P₄₁2₁2 [33]. Le passage du matériau massif à des particules de taille nanométrique supprime généralement l'ordre des lacunes observé sur le matériau massif [18,19].

I.3. Solutions solides des spinelles :

En plus de la variété extrêmement grande des spinelles, il est possible de préparer beaucoup de séries de solutions solides. L'avantage principal de former les solutions solides est que leurs propriétés physiques changent d'une façon continue avec la composition. Les cations formants les solutions solides des spinelles apparaissent dans le

tableau 1.6. Un exemple classique est le Ni-Zn ferrite avec la formule générale : $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, où $0 \leq x \leq 1$.

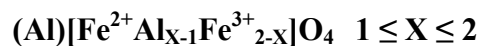
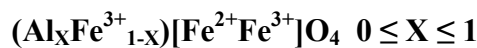
NiFe_2O_4 est un spinelle inverse, et ZnFe_2O_4 est normal.

La distribution de cation est : $(\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x})[\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}]\text{O}_4$. Ces ferrites sont la base de beaucoup d'applications. De part leurs propriétés physiques particulières, les ferrites de structure spinelle et de taille manométrique sont utilisés dans les systèmes d'enregistrement magnétiques et magnéto-optiques. Toutefois, l'optimisation de leurs potentialités dépend largement du contrôle de leur chimie, le paramètre de maille varie linéairement avec la composition x . Le rapport de rayon cationique pour les sites tétraédriques est plus grand (dans la symétrie quadratique, le rayon Zn^{2+} est 0.60\AA , alors que celui de Fe est 0.49\AA), et a l'influence la plus forte sur le paramètre de maille, aussi bien que sur les propriétés magnétiques de ces solutions solides.

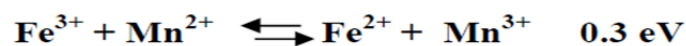
Tableau 1.6: Cations formant les solutions solides dans les spinelles [1].

Valence			
1+	2+	3+	4+
Li	Mg	Al	Ti
Cu	Ca	Ti	V
Ag	Mn	V	Mn
	Fe	Cr	Ge
	Co	Mn	Sn
	Ni	Fe	
	Cu	Ga	
	Zn	Rh	
	Cd	In	

Des distributions de Fe^{3+} ont été également étudiées. Dans le cas de $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$, par exemple, la distribution de cation est :



La substitution de Fe^{3+} par Cr^{3+} , Al^{3+} , et Ti^{4+} a été étudié par Gorter [20]. Les systèmes spinelle contenant Mn offrent une complication additionnelle; la différence d'énergie entre Mn^{2+} et Mn^{3+} est très petite, et l'équation d'équilibre est la suivante :



La tendance est généralement vers la gauche. Cependant, sous des conditions d'oxydation, certains Mn^{2+} peuvent être oxydés pour produire un excès de Mn^{3+} , créant des vacances de cations. L'évidence des sites vacants a été observée simultanément dans Fe et Mn [21].

II. 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 [23].

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 [24].

II.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 de 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 dodécaédriques [25].

II.2. Les Ferrites hexagonales :

Les ferrites hexagonaux sont employées couramment en tant qu'aimants permanents et sont caractérisés par possession d'un coercivité élevé [22]. Leur formule générale est $MO_6Fe_2O_3$ où M peut 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).

II.3. Les Ferrites de spinelles (les ferrites cubiques) :

Les ferrites de spinelle avec la formule générale $MOFe_2O_3$ ou $M^{II}Fe_2^{III}O_4$ où 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 [8.9]. La cellule d'unité de la ferrite de spinelle appartient à la structure cubique (groupe d'espace $O_h-7-F3dm$) 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+} [28].

Pour les interactions, les distances M-O et M-O-M jouent un rôle important, dix triangulaires des configurations de M-O-M sont illustrées dans Figure 2, 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 Table 1, en fonction des variables $\delta = u - 3/8$ et le paramètre de l'oxygène [29].

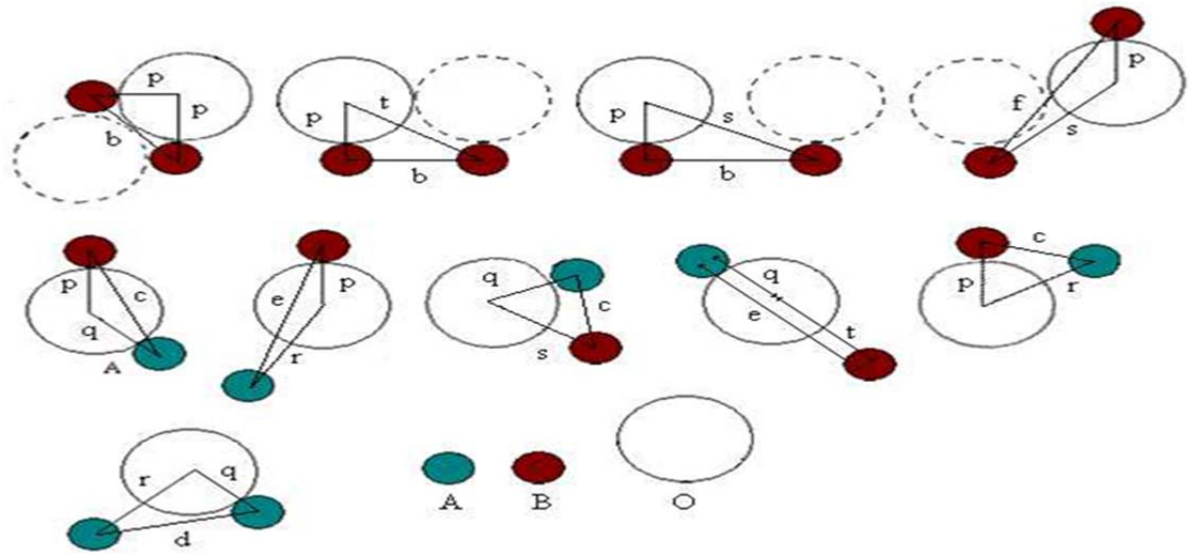


Fig. I.15 : Distances d'Inter ioniques dans la structure ferrite de spinelle pour les différents types d'interactions d'emplacement de treillis.

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. Dans cette revue, nous étudierons la ferrite de zinc ($ZnFe_2O_4$), les ferrites de manganèse ($MnFe_2O_4$) et la ferrite de nickel ($NiFe_2O_4$) des structures normales, mélangées et inverses respectivement [30].

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

Distances du tableau 1. Dans le treillis à spinelle en fonction de $\delta = u - 3/8$

II.3.1- Les Ferrites de spinelles normales :

La Structure spinelle normale, tous les ions de M^{2+} occupent des emplacements dans le site A ; la formule structurale de telles ferrites est $M^{2+} [Fe_2^{3+}] O_4^{2-}$. Ce type de distribution a lieu en ferrites $Zn^{2+} [Fe^{2+}Fe^{3+}] O_4^{2-}$ de zinc. Ce type ferrite à spinelle sont schématiquement illustrés dans Figure3.

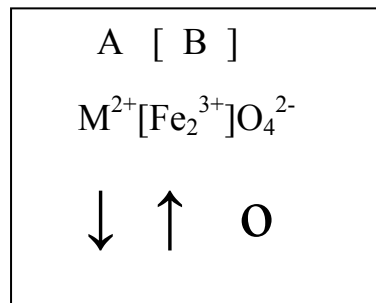


Fig.I.16 : Distribution de cation en ferrites de spinelle normal.

II.3.2. Les Ferrites de spinelles mélangés :

Structure de spinelle mélangée, quand les cations M^{2+} et Fe^{3+} occupent A et B la formule structurale de ce ferrite est $M_{1-\delta}^{2+}Fe_{\delta}^{3+} [M_{\delta}^{2+}Fe_{2-\delta}^{3+}] O_4^{2-}$, δ est le degré d'inversion. $MnFe_2O_4$ représentent ce type de structure et ont un degré d'inversion de $\delta = 0.2$ et sa formule structurale est donc $Mn_{0.8}^{2+}Fe_{0.2}^{3+} [Mn_{0.2}^{2+}Fe_{1.8}^{3+}] O_4^{2-}$. [30]. Ces types de ferrite à spinelle sont schématiquement illustrés dans Figure4.

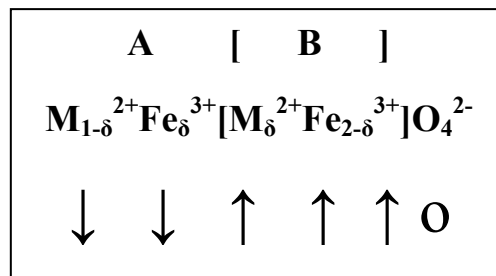


Fig.I.17 : Distribution de cation en ferrites de spinelle mélangé.

II.3.3. Les Ferrites de spinelles d'Inverses :

Dans La structure spinelle d'inverse, tous les M^{2+} sont occupées par B et les ions de Fe^{3+} sont également distribués entre A et B, la formule structurale de ces ferrites sont $Fe^{3+} [M^{2+} Fe^{3+}] O_4^{2-}$.

La magnétite , les ferrites $NiFe_2O_4$ et $CoFe_2O_4$ sont des structures spinelle inverses[30]. Dans les ferrites inverses la moitié de Fe^{3+} est placée dans un emplacements A et l'autre moitié dans les emplacements B. Leur moments magnétiques sont mutuellement compensés et le moment résultant de la ferrite est dû aux moments magnétiques des cations bivalents M^{2+} dans les positions B. Ce type de ferrite spinelle est schématiquement illustrés dans Figure5.

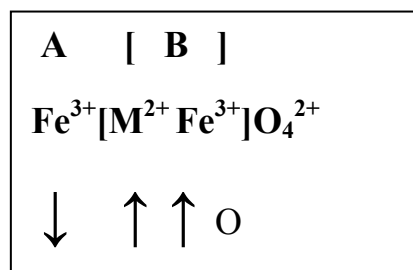


Fig.I.18 : Distribution de cation en ferrites à spinelle inverse.

III. Propriétés des matériaux ferrite de spinelle :

III.1. Propriétés électriques :

Les modes de conduction électrique des oxydes de métaux de transition sont régis par le comportement des électrons externes, c'est-à-dire ceux placés à la périphérie de couches ou sous-couches atomiques complètement remplies. Deux grandes théories [31] peuvent décrire les électrons périphériques dans les solides : la théorie des électrons collectifs (théorie des bandes) et la théorie des électrons localisés. Ces théories permettent donc de décrire les mécanismes de conduction qui peuvent avoir lieu dans ce type d'oxydes.

a- Conduction par saut d'électrons :

Pour un ion de métal de transition isolé, chaque électron a une égale probabilité d'occuper l'une des orbitales "d" disponibles, puisqu'elles sont dégénérées. Lorsque cet ion est placé dans une structure cristalline, un champ électrostatique non-sphérique lève la dégénérescence des orbitales "d" d'une manière qui dépend du type, de la position et de la symétrie des ligands autour de l'ion de transition. Lorsqu'un ion de transition est en coordination octaédrique avec six ligands (anions par exemple), les électrons, qui occupent les orbitales "d", sont repoussés par les charges négatives des ligands et des niveaux énergétiques dégénérés s'élèvent. Ainsi la dégénérescence des 5 orbitales atomiques 3d donnent naissance à deux sous groupes d'orbitales moléculaires, triplement (t_{2g}) et doublement (e_g) dégénérés.

Les orbitales du triplet ont leurs densités électroniques dirigées vers les anions alors que pour celles du doublet t_{2g} , leurs densités électroniques sont situées entre les anions. Ainsi, les orbitales e_g sont moins stables que les orbitales t_{2g} (Figure 14).

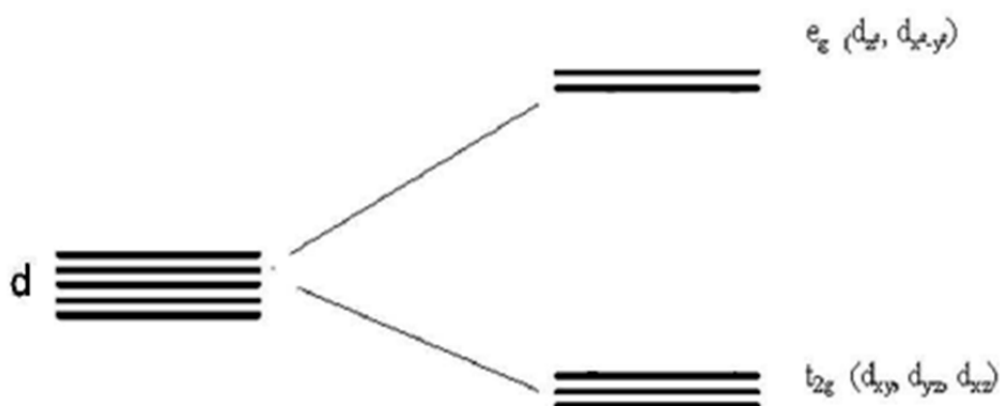


Figure I.19 : Echelle relative des niveaux d'énergie des orbitales d en coordination octaédrique.

Lorsque le nombre d'électrons du niveau d est grand, l'attraction du noyau sur ces électrons est forte et les orbitales d sont alors contractés. Le degré de chevauchement avec les orbitales métalliques voisines est réduit, le comportement électrique est alors décrit par les électrons localisés.

Au contraire, si le nombre d'électrons présents sur le niveau d périphérique devient faible, le degré de chevauchement avec les orbitales métalliques voisines est plus important. Chaque électron se répartit alors identiquement entre tous les noyaux de même nature. On observe une transition des propriétés électriques avec le passage d'un comportement d'électrons localisés à un comportement décrit par les électrons collectifs répartis dans les bandes de valence et de conduction.

Selon le chevauchement des orbitales d et le taux de remplissage des niveaux électroniques, le caractère des électrons de la couche d peut se révéler être intermédiaire entre électrons collectifs et localisés. Une transition entre ces deux mécanismes peut également se produire pour un même composé suivant les conditions de température et de pression. Les caractéristiques électriques (isolant, semi-conducteur ou conducteur) des oxydes de métaux de transition dépendent aussi de l'éclatement des niveaux d et du mode de remplissage des deux niveaux t_{2g} et e_g .

b-Conduction par saut de polaron :

i) Formation d'un polaron

L'introduction d'un électron sur un atome donné dans un réseau provoque une modification de l'équilibre énergétique du système. Celui-ci acquiert une nouvelle stabilité soit en délocalisant le porteur de charge dans une bande créée par le chevauchement des orbitales atomiques, soit en polarisant le réseau environnant le site porteur de charge. La condition pour qu'un porteur de charge soit lié à son atome parent ou appartienne à une bande d'énergie dépend donc du gain d'énergie de stabilisation du système.

Si le gain de stabilité engendré par la polarisation du réseau est supérieur à la diminution d'énergie obtenue par la délocalisation de l'électron dans le réseau environnant, alors l'électron sera piégé dans la distorsion du réseau environnant provoqué par lui-même.

L'électron piégé et la polarisation qui l'accompagne constituent l'entité appelée polaron (Figure 15)

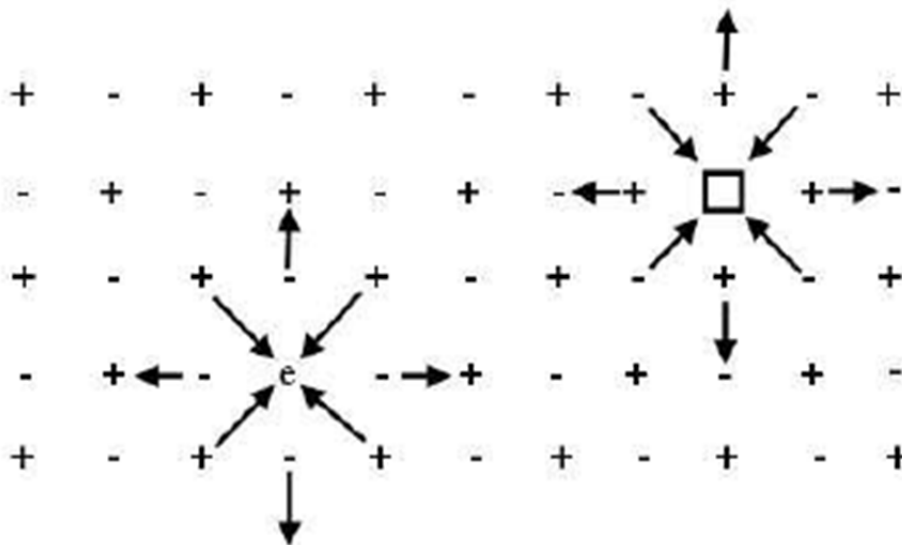


Fig I.20: Formation d'un polaron.

La taille du polaron dépend de l'interaction électron/réseau. Si celle-ci est forte, la fonction d'onde associée à cet électron reste localisée sur un seul site atomique. On parle alors de petit polaron.

ii) Conductivité par saut de polarons (hopping)

L'hypothèse de départ est la présence de deux sites B1 et B2 dont l'un est occupé par un électron.

L'énergie d'activation d'un saut comprend trois termes :

-l'énergie nécessaire pour faire passer l'électron du site B1 au site B2

-l'énergie fournie par la relaxation des ions autour du site B1 après que l'électron l'ait quitté

-l'énergie nécessaire pour creuser un nouveau puits de potentiel de profondeur V_{B2}

Ainsi, dans le domaine des hautes températures, les vibrations thermiques du réseau cristallin (phonons) modifient l'énergie potentielle des deux sites adjacents. Quand ceux-ci se trouvent simultanément à la même hauteur, l'électron peut alors passer d'un site B1 à un site B2 par effet tunnel. La mobilité des électrons dans le matériau est donc conditionnée par la coordination des puits de potentiel et la conductivité est de la forme :

$$\sigma = 1/\rho = N|e|\mu_p \quad (3)$$

où N est la densité des porteurs de charge (cm^{-3}), e la charge électronique élémentaire (C) et μ la mobilité des polarons ($\text{cm}^2/\text{V.s}$).

La mobilité « μ_p » des polarons au sein du réseau cristallin est définie par la relation d'Einstein :

$$\mu = (e.D)/(k.T) \quad (4)$$

T est la température (en Kelvin), k est la constante de Boltzmann et D est le coefficient de diffusion des polarons $D = d^2.P$ où d est la valeur de la distance inter-sites de hopping et P représente la probabilité de saut d'un porteur vers les sites voisins.

La conduction électronique dans les oxydes de métaux de transition n'est possible qu'entre cations d'un même élément possédant des états d'ionisation différents d'une unité, à condition que ces ions occupent des sites cristallographiquement équivalents [32,33].

Dans le cas d'une conduction par hopping au sein de la structure spinelle, les transferts électroniques se font préférentiellement entre cations situés en position octaédrique. En effet, la distance séparant deux sites octaédriques est plus faible que celle séparant deux sites tétraédriques ou deux sites de natures différentes.

La mobilité s'écrit sous la forme :

$$\mu_p = \frac{(1-C) \cdot e \cdot d^2 \cdot \Gamma}{kT} \quad (5)$$

C: fraction des sites porteurs de charge ($C = n/N'$) où n est le nombre de sites porteurs de charge et N' est le nombre de sites par unité de volume ($N' = N/d^3$).

d: distance de saut et Γ : taux de passage d'un électron d'un site à un site voisin. Il peut être exprimé par une loi d'Arrhenius :

$$\Gamma = P v_0 \exp(-E/kT) \quad (6)$$

v_0 est la fréquence des phonons ($v_0 = 10^{13} \text{ s}^{-1}$), E est l'énergie d'activation du hopping et P est la probabilité du transfert de l'électron après que la polarisation soit transférée au site voisin.

Dans le cas dit « adiabatique », cette probabilité est voisine de 1, ce qui signifie que l'électron suit toujours le mouvement du réseau. La conductivité peut alors s'écrire :

$$\sigma = N C (1-C) \cdot \frac{e^2 v_0}{d kT} \exp(-E/kT) \quad (7)$$

Par exemple, dans Fe_3O_4 , les cations participant au hopping sont les cations Fe^{2+} et Fe^{3+} . Dans l'expression de la conductivité, N est le nombre total de porteurs de charge : $N = [\text{Fe}_B^{2+}] + [\text{Fe}_B^{3+}]$

Le nombre de porteurs, $C(1-C)$ s'exprime sous la forme :

$$C(1-C) = \frac{[\text{Fe}_B^{2+}] [\text{Fe}_B^{3+}]}{([\text{Fe}_B^{2+}] + [\text{Fe}_B^{3+}])^2} \quad (8)$$

III.2. Propriétés électromagnétiques des ferrites spinelles :

Les ferrites sont des matériaux magnétiques utilisées dans de nombreuses applications industrielles (aimants permanents, noyaux inducteurs,... etc). En raison de leur faible coût de fabrication et leur résistance élevée, les ferrites magnétiques sont très compétitifs sur le marché des matériaux magnétiques doux. En effet, leur domaine d'application fréquentiel s'étend de quelques centaines de Hz au GHz. De plus, elles possèdent une faible perte diélectrique et magnétique, une faible conductivité, une perméabilité constante sur une large gamme de fréquence, une bonne stabilité avec la température et le temps ainsi qu'une bonne aimantation à saturation.

III.2.1. Moment à saturation des ferrites spinelles :

Le moment magnétique à saturation des ferrites est la différence entre les deux moments magnétiques de deux sous-réseaux à $T \approx 0K$. Le tableau I-4 recense les différents moments à saturation obtenus sur les différentes ferrites lorsque le modèle colinéaire de Néel est considéré. On remarque un accord entre la valeur expérimentale et théorique dans la plupart des ferrites, excepté le cas du cobalt où la contribution orbitale est loin d'être négligeable.

Ferrites	Site A	Site B	μ_A (μ_B)	μ_B (μ_B)	μ_{Th} (μ_B)	μ_{exp} (μ_B)
Fe_3O_4	Fe^{3+}	$Fe^{3+}(Fe^{2+})$	5	5+ (4)	4	4.1
$CoFe_2O_4$	Fe^{3+}	$Fe^{3+}(Co^{2+})$	5	5+ (3)	3	3.7
$NiFe_2O_4$	Fe^{3+}	$Fe^{3+}(Ni^{2+})$	5	5+ (2)	2	2.3
$CuFe_2O_4$	Fe^{3+}	$Fe^{3+}(Cu^{2+})$	5	5+ (1)	1	1.3
$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$	Fe^{3+}	$Fe^{3+}(Li_{0.5})$	5	7.5+ (0)	2.5	2.6
$MgFe_2O_4$	Fe^{3+}	$Fe^{3+}(Mg)$	5	5	0	1.1

Tableau I-4: Valeurs des moments à saturation expérimentales et théoriques de quelques ferrites spinelles.

III.2.2. Température de Curie.

La température de Curie est la température pour laquelle les ferrites passent d'un état ferrimagnétique à un état paramagnétique. Avant d'atteindre cette température, on observe

une décroissance de l'aimantation à saturation. Du point de vue de l'utilisateur, il est préférable d'avoir un matériau ayant une température de Curie élevée pour conserver des aimantations et des perméabilités élevées. Par exemple, les ferrites utilisés actuellement pour les transformateurs des alimentations à découpage doivent pouvoir fonctionner jusqu'à 100°C sans dégradation des performances: leur température de Curie est proche de 250°C. Les températures de Curie des principales ferrites spinelles sont répertoriées dans le tableau I-5.

Notons que dans les ferrites mixtes de zinc, elle décroît lorsque le taux de zinc augmente.

Ainsi pour les ferrites de nickel-zinc utilisées en radiofréquence ($f > 1\text{MHz}$), la température de Curie varie de 585°C (NiFe_2O_4) aux environs de 100°C (ferrite $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$) [37].

Ferrites à structure spinelle	Aimantation à saturation à 0K (T)	Aimantation à saturation à 293K (T)	Température de Curie (°C)
MnFe_2O_4	0.70	0.50	300
FeFe_2O_4	0.64	0.60	585
CoFe_2O_4	0.60	0.53	520
LiFe_5O_4	0.42	0.39	670
NiFe_2O_4	0.38	0.34	585
CuFe_2O_4	0.20	0.17	455

Tableau I-5 : Aimantation à saturation et température de Curie à $T=0\text{K}$ et $T=293\text{K}$ pour les principales ferrites à structure spinelle.

III.2.3. Les différents couplages magnétiques dans une structure spinelle.

Les couplages magnétiques dans les oxydes spinelles sont de type super-échange. Le relais du couplage super-échange est l'anion O^{2-} [34]. Le signe et la force du couplage entre deux ions dépendent des états de cations hybridés avec les états de l'anion ainsi que du nombre d'électrons présents dans la couche 3d selon les règles empiriques de

Goodenough-Kanamori [35,36]. En conséquence, l'intensité du couplage dépend de la nature des deux cations, mais aussi de la longueur et de l'angle de liaison M-O-M. Plus celui-ci est proche de 180° , plus le couplage est fort. Plus les liaisons sont longues, moins le couplage est fort.

L'ordre magnétique résulte de la nature ferro- ou antiferromagnétique des couplages ainsi que de l'intensité des couplages de super-échange entre cations des sites A et B (couplage A-B), entre cations de sites A (couplage A-A) et entre cations de sites B (couplage B-B). Dans le cas où les interactions magnétiques sont limitées aux premiers voisins, les deux couplages AB (toujours antiferromagnétique) et B-B (le plus souvent antiferromagnétique) sont prépondérants. Une illustration de la configuration d'interactions est décrite sur la figure I-4.

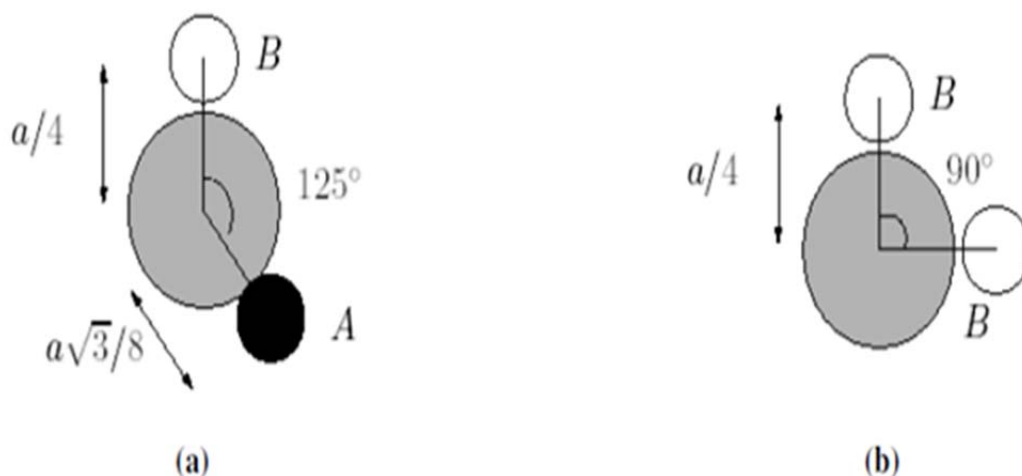


Fig I-21: couplage de super-échange les plus intenses dans une structure spinelle.

(a) Couplage A-B. (b) Couplage B-B

III.2.4. Effet de la dilution magnétique.

Il est maintenant bien établi que dans les ferrites spinelles, l'ordre magnétique est très dépendant de la nature de l'ion diamagnétique occupant l'un des deux sous-réseaux. De plus, L'ordre magnétique est plus complexe lorsqu'un sous-réseau est entièrement occupé par un ion diamagnétique. Un exemple d'illustration concerne la ferrite de zinc $(Zn^{2+})_A[Fe^{3+}]_BO_4$ où

L'interaction dominante et antiferromagnétique A-B est absente car l'ion Zn^{2+} est diamagnétique ($3d^{10}$). Dans ce cas, le couplage B-B est antiferromagnétique. Mais l'ordre observé est un ordre antiferromagnétique non colinéaire complexe, avec une température de Néel de 10K [38, 39]. Aussi, il est probable que des interactions à longue portée impliquant l'ion diamagnétique (A-O-B-O-A ou B-O-A-O-B selon que l'ion diamagnétique occupe le sous-réseau B ou A) existent [40]. Pour corroborer cette hypothèse, des études d'oxydes mixtes de fer et de titane ont montré que les ions de $[Ti^{4+}]_B$ participent aux couplages magnétiques [41]. Ce résultat constitue une originalité car le rôle des ions diamagnétiques dans l'ordre magnétique est souvent négligé. Enfin dans le cas d'un sous-réseau diamagnétique A où l'existence d'une petite inversion de l'ion diamagnétique est avérée, le couplage antiferromagnétique A-B perturbe alors l'arrangement antiferromagnétique du réseau du site B. Ainsi, il apparaît un ordre local au voisinage de quelques cations paramagnétiques présent dans le sous-réseau A. Localement, les cations du réseau présentent un ordre ferromagnétique entre eux. Ce phénomène a été observé pour $(Zn^{2+})_A [Fe^{3+}]_B O_4$, spinelle pour lequel l'inversion dépend du mode de synthèse du matériau [38].

Lorsqu'un sous-réseau A est partiellement occupé par des ions diamagnétiques, la situation est également compliquée et l'ordre magnétique finit par s'éloigner du ferrimagnétisme colinéaire. C'est le cas des ferrites de zinc et de nickel de formule $(Fe_{1-\delta}^{3+}Zn_{\delta}^{2+})_A [Fe_{1+\delta}^{3+}Ni_{1-\delta}^{2+}]_B O_4$. Lorsque le taux de substitution en ions Zn^{2+} augmente, l'aimantation augmente en accord avec un modèle de ferrimagnétisme colinéaire. Les moments des ions du sous-réseau B sont de moins en moins compensés par le couplage antiferromagnétique avec les moments des ions du sous-réseau A. Cependant, à partir d'une certaine valeur de δ ($\delta \approx 0.5$), l'aimantation commence à diminuer lorsque δ augmente. En effet, en considérant la diminution du nombre d'ions $(Fe^{3+})_A$ il y a alors naissance d'une compétition entre les échanges antiferromagnétiques A-B et B-B, l'un tendant à imposer un ordre ferromagnétique entre les moments du sous-réseau B, l'autre tendant à imposer un ordre antiferromagnétique dans le sous-réseau B. Il apparaît alors un canting des spins sur les sous-réseaux A et B qui engendre le modèle dit « modèle de Yafet-Kittel » [37,41]. Pour une grande dilution magnétique ($\delta > 0.8$), l'ordre magnétique à longue distance ne concerne plus que le sous-réseau B, qui se découple alors en deux sous-

réseaux magnétiques couplés antiferromagnétiquement [38]. Où nous considérerons le cas des nanoparticules de ZnFe_2O_4 dans lesquelles une inversion partielle des ions Fe^{3+} des sites B aux sites A est présente.

Le matériau résultant présente alors un comportement ferrimagnétique, mais un canting des ions $(\text{Fe}^{3+})_A$ et $[\text{Fe}^{3+}]_B$ subsiste. La «dilution magnétique» entraîne différentes configurations d'ordre magnétique à courte ou longue distance, incluant l'état «verre de spin».

III.2.5- Le ferrimagnétisme dans la structure spinelle.

Les composés spinelles constituaient les premiers exemples de la théorie de Néel sur le ferrimagnétisme [42]. Dans cette théorie, les propriétés magnétiques peuvent être décrites à partir de deux sous-réseaux non équivalents entre lesquels il existe des interactions d'échange pouvant être approximées par un champ moléculaire de Weiss. A des températures plus basses, les moments magnétiques s'orientent parallèlement dans chaque sous-réseau et antiparallèlement entre sous-réseaux.

Yafet et Kittel ont amélioré le modèle de Néel en supposant qu'un réseau peut-être décomposé en deux sous-réseaux où le moment magnétique de chacun des sous-réseaux n'est pas colinéaire avec le moment global du réseau (figure I-5) [43]. En 1964, les résultats expérimentaux de Geller *et al.* sur YIG (Yttrium Iron Garnet de formule $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) substitués ont conduit les auteurs à affirmer que: (i) les interactions intra-réseaux doivent être prises en considération. (ii) L'hypothèse de l'existence d'un canting local aléatoire non substitué est plausible [44]. Plus tard, Rosenwaig a proposé pour des systèmes YIG avec la présence d'interactions entre plus proches voisins inter et intra-réseaux, une formulation mathématique des conclusions de Geller *et al* [45]. En 1980, Dickof *et al.* ont raffiné le modèle de Rosenwaig et ont suggéré dans le cas de la magnétite avec Zn substitué en site A, l'existence de spins renversés (angles de canting supérieurs à 90°) en site B. Ces spins renversés concernent les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} ayant six voisins en site A [46].

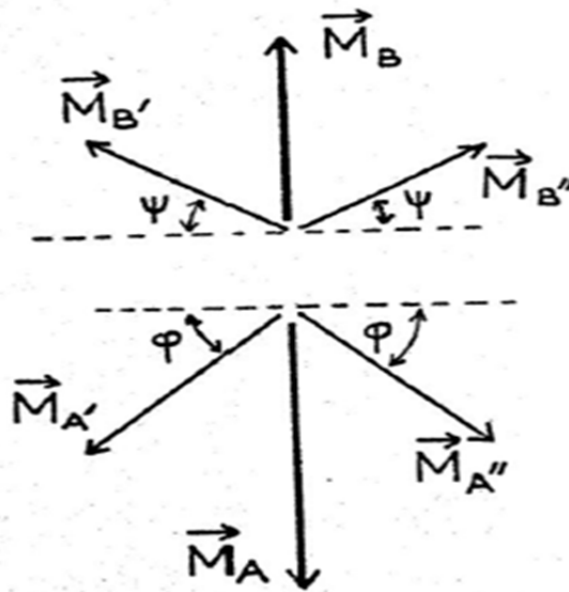


Fig I.22: Orientations des aimantations dans le modèle de Yafet-Kittel.

III.3. Propriétés magnétiques :

Il est établi que les matériaux magnétiques de la taille de quelques microns sont constitués de multitudes de domaines structuraux, qui sont divisés uniformément en domaines magnétiques séparés par des parois appelés parois de Bloch ou de Néel dans le but de minimiser l'énergie magnétique. Cette énergie est la somme de plusieurs contributions : (i) énergies d'anisotropie, (ii) interaction dipolaire et (iii) énergie d'échange. Par conséquent, la structure et la forme du domaine seront déterminées par la balance finale de l'énergie (somme des différentes contributions). Si on diminue la taille de la particule, on rencontre un rayon critique R_C au dessous duquel l'énergie de la paroi de Bloch proportionnelle à R^2 devient supérieure à l'énergie dipolaire proportionnelle à R^3 (R : rayon de la particule). La particule ne peut se former et est alors monodomaine [47]. Pour des particules magnétiques, la limitation de la dimension des grains dépend de l'énergie spontanée, de l'énergie d'échange et de l'anisotropie. Pour une nanoparticule sphérique, le rayon caractéristique est donné par :

$$R_C = 9 \frac{E_\sigma}{\mu_0 M_S^2},$$

où M_S est l'aimantation à saturation, E_σ est l'énergie de la paroi de domaine par unité de surface, $E_\sigma = \sqrt{\frac{K}{A}}$, K décrit la constante d'anisotropie et A représente la densité d'énergie d'échange (pour Fe $R_C=15\text{nm}$. Pour Co, $R_C=35\text{nm}$).

Anisotropie magnétique.

Les propriétés magnétiques des matériaux nanostructurés à zéro et trois dimensions peuvent être décrites, en première approximation, par un modèle constitué d'un ensemble de particules homogènes et monodomaines distribués dans une matrice (magnétique ou non) hôte. Dans un matériau réel, il existe une distribution de taille et de forme de ces particules engendrant différentes formes d'énergie et d'anisotropie qui peuvent-être dénombrées sous forme:

Anisotropie magnétocristalline: résulte de l'interaction spin-orbite est dépendante de la symétrie du cristal. Dans une symétrie axiale, l'énergie associée est :

Où K_1 est la constante d'anisotropie magnétocristalline, V le volume de la particule et θ l'angle entre l'axe de facile aimantation et la direction du vecteur d'aimantation M .

$$E_c(\theta) = K_1 V \sin^2 \theta.$$

Où K_1 est la constante d'anisotropie magnétocristalline, V le volume de la particule et θ l'angle entre l'axe de facile aimantation et la direction du vecteur d'aimantation M .

Anisotropie de forme: dont l'énergie associée, pour une particule de forme ellipsoïdale, est :

$$E_f = \frac{1}{2} V (N_x M_x^2 + N_y M_y^2 + N_z M_z^2).$$

$N_{x,y,z}$ décrivent les coefficients du tenseur de champ démagnétisant.

Anisotropie de surface: elle est liée principalement à la réduction de la symétrie en surface et dont la valeur de l'énergie associée dépend du rapport du nombre d'atomes en surface sur le nombre d'atome en volume (S/V) :

$$E_s = K_s \left(\frac{S}{V} \right) \cos^2 \Psi .$$

K_s est la constante d'anisotropie de surface. Ψ est l'angle que fait l'aimantation avec la normale à la surface.

Anisotropie magnétoélastique induite par des contraintes élastiques internes ou externes.

Pour un matériau à magnétostriction isotrope, l'énergie magnétoélastique associée est :

$$E_\sigma = -\frac{3}{2} \lambda_s \cos^2 \theta .$$

λ_s est la constante de magnétostriction à saturation.

Energie dipolaire: l'énergie d'interaction dipolaire entre deux particules séparées par la distance r est :

$$E_d = \frac{\vec{M}_1 \vec{M}_2}{r^3} - \frac{3(\vec{M}_1 \vec{r})(\vec{M}_2 \vec{r})}{r^5} .$$

M_i est le vecteur d'aimantation de la particule i

Energie d'échange μ l'énergie d'interaction d'échange entre la particule et la matrice où la zone interfaciale est donnée par:

$$E_{ex} = K_{ex} \vec{M}_1 \vec{M}_m .$$

K_{ex} est la constante d'anisotropie d'échange. M_1 et M_m décrivent respectivement les vecteurs aimantation de la particule et de la matrice de joints de grains.

Références :

- [1] R. Valenzuela–Magnetic Ceramics–Instituto de Investigaciones en Materiales,
- [2] H. D. Megaw-Crystal Structures: A Working Approach–Ed. Saunders Company (1973).
- [3] C.A.Jouenne-Traité de ceramiques et Materiaux-Ed.Septima, Paris (1990)

- [4] D. W. Richerson—Modern Ceramic Engineering Properties, Processing, and Use in Design-2nd Ed. The University of Utah (1992).
- [5] W. D. Kingery, H. K. Bowen & D. R. Uhlmann—Introduction To Ceramics- 2nd Ed Cambridge, Massachusetts (1975).
- [6] G. Aliprandi—Matériaux Réfractaires et Céramiques techniques—Ed. Septima, Paris, (1996).
- [7] S. Brice-Profeta, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (2004) National University of Mexico, (1993).
- [8] R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer,—Materials Science and Technology-vol. 3B, Ed. VCH (1994).
- [9] C. Chazel, Thèse de doctorat, Université BORDEAUX 1(2006).
- [10] J. P. Wright, J. P. Atteld, et P. G. Radaelli, Phys. Rev. B, vol. 66, 1-15 (2002).
- [11] V. N. Antonov et B. N. Harmon, Phys. Rev. B, vol. 67, 024417 (2003).
- [12] P. Novak, H. Stepankova, J. English, J. Kohout, et V. A. M. Brabers, Phys. Rev. B, vol. 61, 1256-1260, (2000).
- [13] J. Dong, J. Deslippe, O. F. Sankey, E. Soignard & P. McMillan, Phys. Rev. B.67, 094104 (2004).
- [14] S. Krupicka et P. Novak, Ferromagnetic Materials, vol. 3. Amsterdam: North-Holland, (1982).
- [15] V. A. M. Brabers, Progress in spinel ferrite research, vol. 8, coll. Handbook of Magnetic Materials. Elsevier Science, North Holland, (1995).
- [16] C. Greaves, J. Solid State Chem., vol. 49, 325-333, (1983).
- [17] A. N. Shmakov, G. N. Kryukova, S. V. Tsybulya, A. L. Chuvilin, & L. P. Solovyeva, J. Appl. Cryst., vol. 28, 141-145, (1995).
- [18] T. Belin, N. Guigue-Millot, T. Caillot, D. Aymes, & J. C. Niepce, J. Solid State Chem., vol. 163, 459-465, (2002).
- [19] M. C. Warren, M. T. Dove, & S. A. T Redfern- Mineralogical Magazine- Vol. 64 (2), 311-317 (2000).
- [20] B. Gillot & V. Nivoix, Mat. Res. Bull, vol. 34, N. 10-11, 1735-1747 (1999).
- [21] F. Walz, Phys. Condens. Matter, Vol. 14, R285-R340, (2002).

- [22] Spaldin, N. (2003). *Magnetic materials: Fundamentals and device applications*. Cambridge: Cambridge University press.
- [23] Goldman, A. (1990). *Modern Ferrite Technology*. Van Nostrand Reinhold, New York.
- [24] Tilley, R.J.D (2004). *Understanding solids: the science of materials*. John Wiley and Sons, p 376.
- [25] Winkler, G. (1971). *Crystallography, chemistry and technology of ferrites*; in: *Magnetic properties of Materials*, ed. J Smit, New York, McGraw-Hill.
- [26] Bragg, W. H. (1915 a), *Nature* 95, 561.
- [27] Bragg, W. H. (1915 b), *Phil. Mag.* 30, 305.
- [28] Mehdiye, T.R., Gashimov, A.M., and Habibzade, A.A., (2008). *Electromagnetic Processes in frequency-dependent resistor sheath*. *Fizika Cild Xiv №3* p 80-88.
- [29] Gorter, E. W. (1954), *Philips Res. Rep.* 9, 321.
- [30] Daliya S. M., and Juang, R. S. (2007). *An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions*. *Chemical Engineering Journal*, 129 (1-3): 51–65.
- [31] J.B. Goodenough, "Les oxydes des métaux de transition", *Collection monographies de chimie minérale*, Gauthier-Villars (1971).
- [32] E.J. Verwey, P.W. Haayman, F.C. Romeyn, "Semi-conductors with large negative temperature coefficient of resistance", *Philips technical review.*, 9 (8) (1947/1948) 239.
- [33] E.J.W. Verwey, P.W. Haayman, F.C. Romeyn, G.W. Van Oosterhout, "Controlled-valency semiconductors". *Philips Res. Rep.*, 5 (1950) 173
- [34] D. Givord, *Magnetism and Synchrotron Radiation*, vol. 565, coll. *Lecture Notes in Physics*. Springer (2001).
- [35] J. B. Goodenough, *Phys. Rev.* 171 (1968).
- [36] J. B. Goodenough, *Magnetism and the chemical bond. Interscience monographs on chemistry, Inorganic chemistry section, Interscience Publishers* (1963).
- [37] V. A. M. Brabers, *progress in spinel ferrite research*, Vol 8, Coll. *Handbook of Magnetic Materials*. Elsevier science, North Holland (1995).
- [38] S. Krupicka and P. Novak, *Ferromagnetic Materials*, Vol 3. Amsterdam: North-Holland, (1982).

-
- [39] G. J. Long and F. Grandjean, *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*, Vol.3, Ch 3: *Mössbauer Effects Studies of Oxidic Spinel*s. Plenum Press, New York (1989).
- [40] S. Brice-Profeta, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, (2004).
- [41] W. F. Pong, Y. K. Chang, M. H. Su, P. K. Tseng. *Phys. Rev.* B55, 11409 (1997).
- [42] Y. Yafet and C. Kittel, *Phys. Rev.* 87, 290 (1952).
- [43] S. Geller, H. J. William, G. P. Espinoza. G. P and R. C. Sherwood, *Bell. Syst. Tech. J.* 63, 565 (1964).
- [44] Rosenwaig, *Can. J. Phys.* 48, 2857 (1970).
- [45] P. A. Dickof, P. J. Shurer, A. H. Morrish, *Phys. Rev.* B22, 115 (1980).
- [46] R. S. Tebble and D. J. Craik: *Magnetic Materials*, John Wiley & Sons Ltd (1969).
- [47] C. Kittel, *Phys. Rev.* 70, 965 (1952).

Chapitre 2

Méthode de synthèse
et caractérisation de NiFe_2O_4

I. 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 coûts 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 locales telles que : la microscopie électronique à balayage, la microscopie électronique à haute résolution (HRTEM).

La chimie du solide offre divers modes de préparation physico-chimiques et électrocatalytiques des oxydes mixtes (spinelle, pérovskite, pyrochlore,...). Les propriétés de ces derniers dépendent du mode et des conditions de préparation ainsi que de la température de synthèse.

I.1. Méthode sol gel :

L'appellation sol-gel est une contraction des termes « solution-gélification ». Avant que l'état de gel ne soit atteint, le système est dans l'état liquide: il est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules ainsi que, selon le degré d'avancement de la réaction de polymérisation, de différents monomères partiellement hydrolysés. Cette dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide est appelée « sol ». La taille des particules solides, plus denses que le liquide, doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion ne soient pas surpassées par la gravitation.

Le gel est constitué d'un réseau d'oxyde gonflé par le solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau en lui donnant un caractère rigide, non déformable.

Le gel correspond à la formation d'un réseau tridimensionnel de liaisons de Van der Waals.

Le temps nécessaire au « sol » pour se transformer en « gel » est appelé temps de gel (ou point de gel). La réaction qui entraîne la gélification ne s'arrête pas au point de gel ; elle se poursuit. Il existe deux voies de synthèse sol-gel:

***Voie inorganique** ou **colloïdale**: obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates...) en solution aqueuse. Cette voie est peu onéreuse mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée.

***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.

Dans les deux cas, la réaction est initiée par hydrolyse permettant la formation de groupes M-O-H puis intervient la condensation permettant la formation de liaisons M-O-M.

Les matériaux préparés par cette méthode présentent une grande pureté chimique, une très bonne homogénéité, une haute densité, de grande surface spécifique. La taille de grain peut être inférieure à 10 nm [1] et des températures d'élaboration faibles.

Principe :

Le principe du procédé sol-gel, autrefois appelé «chimie douce», correspond à la transformation d'un système liquide appelé « sol » vers un état colloïdal appelé «gel». Le gel est le résultat d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation, à température modérée, proche de l'ambiante, pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être à leur tour traités thermiquement.

Diverses méthodes de séchage peuvent ensuite être employées (figure II. 1):

(a) Une application déjà un peu ancienne, mais importante, du procédé sol - gel est la fabrication et l'enrobage de fibres de verre, pour réaliser par exemple des fibres optiques. Des xérogels peuvent être étirés sur des fibres, sous forme de dépôts : la fibre est simplement tirée lentement hors du sol, et la gélification se produit simultanément avec l'évaporation du solvant.

(b) Le procédé sol-gel permet de réaliser des couches minces sur des supports très différents: verres, céramiques, métaux, polymères.

Lors de l'étape du sol, il est possible de répandre le sol sur une surface pour former des films de xérogels en couches minces (par exemples en utilisant les techniques de spin-coating ou dipcoating.

(c) L'évaporation du solvant permet la formation d'un xérogel auquel on peut faire subir un traitement thermique à température modérée afin de densifier le matériau.

(d), (f) Le gel peut être séché dans des conditions douces. Les températures de densification dépendent fortement du type de matériau et des propriétés recherchées. Le séchage du gel constitue une étape délicate. Il est important que le solvant s'évapore très lentement afin d'éviter la fragmentation du xérogel. La réalisation d'un matériau solide est donc difficile en raison des tensions internes apparaissant lors du séchage et pouvant entraîner la fissuration du matériau.

(e) Le solvant peut être évaporé dans des conditions supercritiques (vitesse d'évaporation importante et constante) pour former un gel n'ayant subi aucune densification: c'est un aérogel.

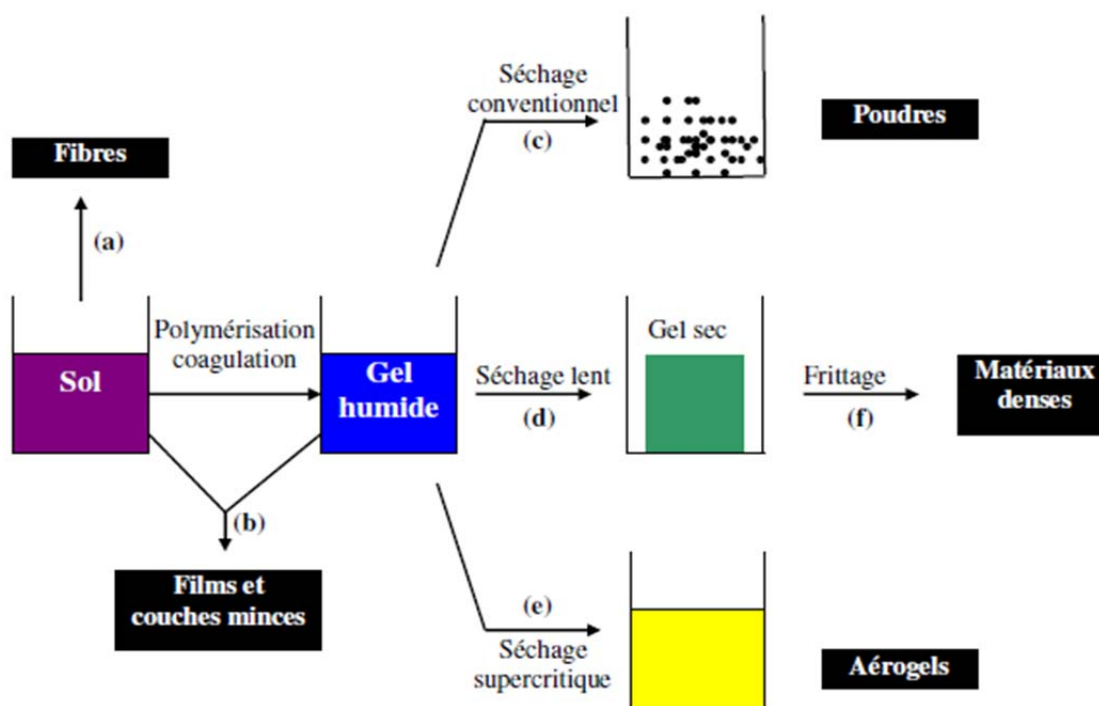


Figure II. 1 Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol gel [2].

Les avantages et les inconvénients du procédé sol gel :

De nombreux avantages sont apportés par cette méthode [3, 4] :

- Obtention des poudres fines.
- Une meilleure homogénéité chimique du système.
- Contrôle de la structure et de la composition à l'échelle moléculaire.
- Les pertes par évaporation sont minimisées, ainsi que la pollution de l'air.

- Formation des films de verre et de céramiques utilisables en microélectronique.
 - 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.
 - Facile à mettre en œuvre et les équipements nécessaires pour la synthèse sont disponibles.
 - Obtention des couches de grandes surfaces et possibilité d'effectuer des dépôts sur des substrats de géométrie complexe et permet de contrôler l'épaisseur et l'homogénéité d'épaisseur [5].
 - Possibilité de réaliser des couches minces d'oxydes minéraux à basse température sur des supports sensibles à la chaleur.
 - Possibilité de réaliser des matériaux hybrides organo-minéraux (véritables nanocomposites dans lesquels les espèces minérales et organiques sont mélangées à l'échelle moléculaire) sous forme de couches minces ou monolithique avec des propriétés spécifiques.
 - Dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération.
 - Réalisation de dépôts multi-composants en une seule opération.
- 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 des précurseurs relativement élevé.

I.2. La co-précipitation :

Parmi les nombreuses méthodes de chimie douce possibles : (décomposition des précurseurs, micro émulsion, sol-gel.....), la coprécipitation peut conduire à l'obtention de plus grandes quantités de poudre et à des tailles de grains nanométriques [6]. fin d'obtenir par chimie douce des poudres de tailles de grains contrôlées, de stoechiométrie déterminée et exemptes d'impuretés, deux étapes sont nécessaires. La première consiste à réaliser la

précipitation de la poudre : c'est la partie chimie douce proprement dite. Elle permet soit l'obtention directe de l'oxyde mixte attendu, soit l'obtention de précurseurs composés des oxydes ou des hydroxydes des métaux entrant dans la composition de l'oxyde mixte attendu. La deuxième étape est, quant à elle, constituée d'un ou plusieurs traitements thermiques. Elle est nécessaire afin d'éliminer les résidus de synthèse adsorbés à la surface des grains et afin d'obtenir le composé voulu.

Afin de maîtriser la morphologie, la taille et la distribution de tailles des particules à l'issue de la coprécipitation, il est nécessaire de maîtriser les vitesses des quatre étapes cinétiques intervenant lors de la coprécipitation d'un solide. Ces étapes sont :

- La génération d'un précurseur apte à se condenser.
- La naissance de germes par condensation.
- La croissance de germes par condensation également.
- Le vieillissement des particules.

Gouverner la cinétique de ces étapes peut se faire en contrôlant les paramètres: pH, concentration, température.

I.3. Synthèse par réaction à l'état solide :

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 limitant. En dépit d'une utilisation très répandue, cette méthode simple présente cependant plusieurs inconvénients [7-8] :

- 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.

II. Méthodes de caractérisations

II.1. Analyse thermique :

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.

L'analyse thermique différentielle et thermogravimétrie permettent l'étude du comportement thermodynamique des matériaux, par la mesure d'une propriété d'un échantillon lorsque sa température croît linéairement.

A- Analyse thermogravimétrique (ATG) :

Elle est utilisée pour étudier les phénomènes chimiques, physiques ou physico-chimiques qui se traduisent sous l'effet de la température, par une variation de masse. Elle permet de mesurer la stabilité thermique de l'échantillon et de déterminer les paramètres cinétiques de la réaction.

B- 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... on utilise l'appareil **Linseis STA PT1600**

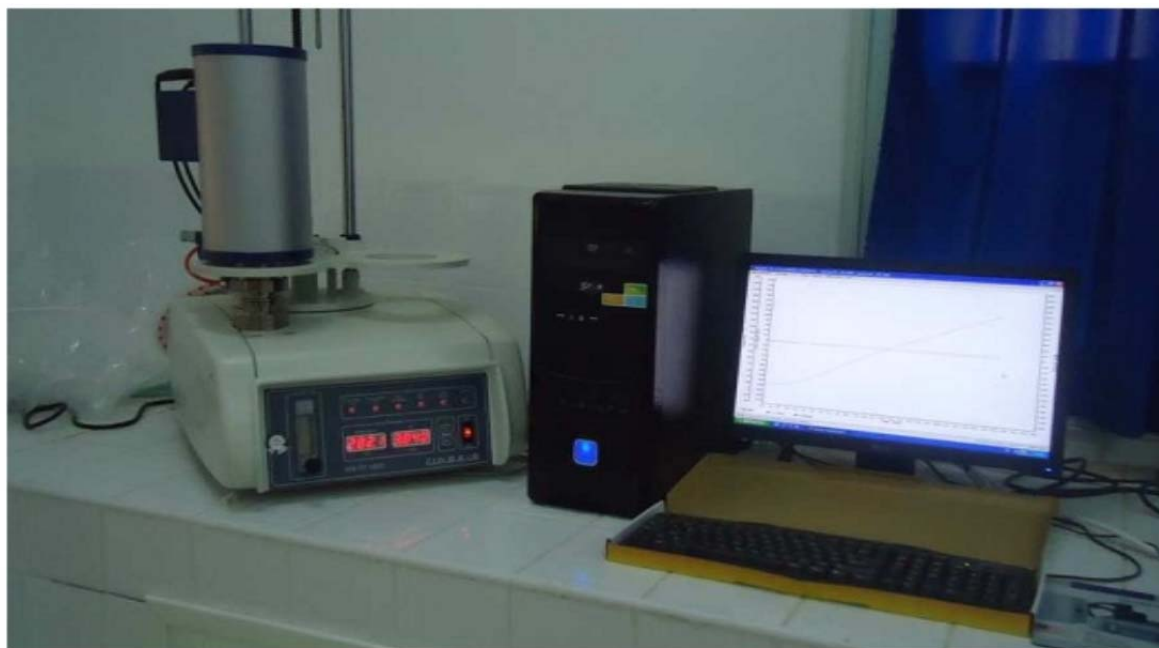


Figure II. 2: Appareil Linseis STA PT1600.

II.2. Diffraction des rayons X - Méthode des poudres :

La diffraction des rayons X par des échantillons polycristallins est probablement la technique de caractérisation la plus utilisée dans le domaine de la science des matériaux. La connaissance des propriétés structurales et microstructurales des échantillons pulvérulents ou polycristallins s'avèrent, en effet, nécessaire dans de nombreuses applications. C'est ainsi que la diffraction par les poudres joue un rôle primordial dans l'étude des propriétés physiques, mécaniques et chimiques des matériaux.

La technique de caractérisation de choix dans notre cas est la diffraction des rayons X sur poudre. Dans un premier temps, celle-ci nous permet de vérifier, dans le cas des poudres, l'état d'avancement de la réaction et la pureté de nos matériaux. L'objectif final étant la détermination structurale, autrement dit la recherche des positions atomiques dans la maille cristalline.

II.2.1. Principe de fonctionnement :

Cette technique de base à toute étude cristallographique repose sur les deux faits suivants:

- Structure périodique du cristal.
- Nature électromagnétique des rayons X.

Dans un cristal, les distances interatomiques sont de l'ordre de l'angström ce qui implique que les rayonnements utilisés dans une expérience de diffraction auront des longueurs d'onde variant de 0.5 à 2Å. Les rayons X qui sont des ondes électromagnétiques vont interagir avec les électrons des atomes de la matière. Seule la diffusion cohérente, sans perte d'énergie, du rayonnement par les atomes est intéressante pour nous.

En effet, chaque atome de numéro atomique Z contient Z électrons qui sont distribués autour du noyau. Chaque électron j a sa propre densité électronique $\rho(r)_j$ et un facteur de forme $f_e \cdot f_a$ est le facteur de forme atomique ou facteur de diffusion atomique qui est la somme des facteurs de forme de chaque électron de l'atome $f_a = \sum f_e(Q) = \sum \rho(r)_j \cdot e^{iQr} dv(r)$

(II.2)

Ce facteur de diffusion atomique est la transformée de Fourier de la densité électronique de l'atome. Pour la valeur nulle de 2θ , le facteur de diffusion atomique est égale au nombre d'électron Z . Seulement, à l'échelle de la maille, le nuage électronique ne peut pas être considéré comme ponctuel ce qui implique que le facteur de diffusion atomique diminue avec l'angle de diffraction (interférences destructives). Ce phénomène est accentué par le fait que les atomes du cristal bougent autour de leur position atomique moyenne (dépend de la température), les rayons X ne voient pas les atomes exactement à la même position dans les différentes mailles du cristal. Cette diminution est prise en compte par le facteur de déplacement atomique isotrope ou anisotrope.

La maille contenant généralement plusieurs atomes, il convient, pour déterminer l'amplitude diffractée dans une direction donnée, d'additionner les amplitudes complexes f_a diffusées par les atomes. Cette amplitude diffractée par tous les atomes du cristal est appelée facteur de structure et s'écrit :

$$F_{hkl} = \sum N_j f_j \exp(-B_j (\sin \theta / \lambda)^2) \cdot \exp(i2\pi (hx_j + ky_j + lz_j)) \quad (\text{II.3})$$

Avec :

N_j : nombre d'atomes dans le réseau

f_j : facteur de diffusion de l'atome j

$\exp(-B_j(\sin\theta/\lambda)^2)$: transformée de Fourier du nuage de probabilité de Gauss remplaçant la position ponctuelle de l'atome avec :

B_j : facteur de déplacement atomique isotrope de l'atome j

$\exp(i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j))$: phase des ondes diffusées avec:

x_j, y_j, z_j coordonnées réduites de l'atome j et hkl indices de Miller repérant une famille de plans réticulaires.

Par définition, l'intensité diffractée n'est autre que $I_{hkl} = |F_{hkl}|^2$. Il s'agit donc de passer de I_{hkl} obtenue par l'expérience aux coordonnées atomiques x_j, y_j, z_j dans la maille. En pratique une difficulté majeure rend la résolution de structure plus laborieuse: seul le module du facteur de structure est accessible par l'expérience, la phase de F_{hkl} reste inconnue, c'est le problème de l'indétermination de phase.

II.2.2. Analyse d'un diagramme de diffraction X sur poudre :

- Pour identifier la phase, dans notre poudre, on compare les valeurs observées aux valeurs classées du fichier ASTM et/ou publiées dans les articles en commençant d'abord par les d_{hkl} correspondant aux intensités les plus élevées.

- L'indexation d'un diagramme de diffraction consiste à définir les plans auxquels correspond chaque réflexion. Après l'indexation du diagramme de poudre, on obtient une liste des valeurs observées d_{hkl} associées à leurs intensités $I(hkl)$.

Problème d'identification :

Généralement, l'identification d'une phase à partir d'un spectre enregistré est relativement difficile. Ceci est dû principalement à :

1- Décalage des pics : le décalage des pics par rapport aux positions calculées crée des problèmes lors de l'identification, ce décalage a deux sources :

a- Zéro du goniomètre : qui résulte d'un mauvais réglage de l'appareil alors que les appareils actuels sont stables et n'ont pas besoin d'être réglés, le décalage résultant étant uniforme.

b- Hauteur de l'échantillon : pour un diffractométrie de Bragg-Brentano si la surface de l'échantillon ne se trouve pas à un niveau bien précis (surface de référence) l'angle de déviation du faisceau diffère de l'angle calculé, les pics seront donc décalés d'un écart qui est fonction de θ (décalage non uniforme).

2- Les contraintes : qui sont des forces internes de la matière, elles induisent des déformations de la maille cristalline et donc un décalage dans la position des pics induits par ces contraintes, on peut déduire l'état de contraintes de l'échantillon.

a- Variation des hauteurs des pics : ce phénomène ne gêne en général l'identification d'une phase que lorsqu'il conduit à la disparition de certains pics.

b- Existence ou formation de phases en très petites quantités : qui conduit à la génération des très petits pics dans le diffractogramme souvent noyés dans le bruit de fond.

II.2.3. Taille moyenne de cristallites

Loi de Debye-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.

$$D_{hkl} = K\lambda / (b \cos\theta) \quad (\text{II.4})$$

D_{hkl} : Taille moyenne des cristaux dans la direction hkl en Å

K : Constante égale à 0,9

b : Largeur angulaire à mi-hauteur du pic de diffraction en radian

θ : Angle de Bragg

λ : Longueur d'onde du rayonnement en Å.

Ainsi, on peut remarquer que plus la taille de la cristallite étudiée diminue, plus le pic de diffraction est large. Il est à noter aussi que cette équation permet d'obtenir le diamètre moyen d'une cristallite, en considérant cette dernière comme sphérique. Cette méthode permet de déterminer la taille des particules dans la gamme de 3 à environ 300 nm. En dessous de 3 nm, l'élargissement devient trop important pour permettre une mesure précise tandis qu'au-dessus de 300 nm, on est dans le domaine de l'élargissement naturel de l'instrument.

Dans notre travail on utilise diffractomètre de type D8 Advance- Brucker



Figure II. 3: diffractomètre de type D8 Advance- Brucker

II.2.4. 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 $d(hkl)$ principaux. Pour ce faire, on utilise la relation pour une maille cubique:

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

Où d représente la distance réticulaire déterminée à partir de la relation de Wulff-Bragg [9].

II.3. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'identification basée sur l'absorption ou la réflexion, par l'échantillon, des radiations électromagnétiques.

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

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

* **Qualitatives**: Les longueurs d'onde que 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.

Les pastilles des poudres à analyser sont formées de 1% en masse du produit préalablement broyé et dispersé dans du KBr. Les pastilles ont été compactées sous une pression de 10 Tonnes par cm² (10 kbars) pendant 15 minutes, de façon à obtenir des pastilles translucides de 13 mm de diamètre.

L'étalonnage de l'appareil est réalisé à l'aide d'une pastille de KBr pur, bien séchée auparavant dans une étuve à 150°C, car il est hygroscopique. L'attribution des bandes aux différents modes de vibration se fait par comparaison avec celles citées dans la littérature.

Tous les échantillons ont été analysés par spectrophotométrie infrarouge transformée fourrier **FTIR- Shimadgu 8400s** (Figure II .5), dont l'étendue est située entre 400 et 4000 cm⁻¹. Tous les échantillons ont été conditionnés sous forme de dispersion dans une pastille de KBr (environ 1 mg d'échantillon et de 200 mg de KBr ont été employés pour la préparation des granules).



Figure II. 4: spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FTIR-Shimadgu 8400S.

II.4. Mesure de la texture:

La connaissance de la texture d'un matériau est importante en catalyse. En effet, les performances catalytiques demeurent étroitement corrélées à la surface active disponible ainsi qu'au nombre, à la forme et aux dimensions des pores du matériau.

Les grandeurs utilisées pour caractériser la texture d'un solide sont :

- la surface spécifique S BET
- la surface microporeuse
- le volume des pores en fonction de leur taille

Selon leur taille les pores ont été classés en trois catégories :

- les micropores dont le diamètre est inférieur à 2 nm
- les mésopores dont le diamètre est compris entre 2 et 50 nm
- les macropores dont le diamètre est supérieur à 50 nm.

Le principe de fonctionnement d'un porosimètre est le suivant. Lorsque dans une enceinte fermée, on soumet un solide à une certaine pression de gaz, on observe une diminution progressive de la pression du gaz et l'augmentation conjointe de la masse du solide jusqu'à établissement d'un équilibre. La quantité (v) de gaz absorbée par gramme de

solide dépend de la pression d'équilibre (P), de la température (T), de la nature du gaz utilisé et du solide étudié. Dans notre cas, la température est de 77°K et le gaz est de l'azote comme précisé ci-dessus.

Les mesures étant réalisées à la température de l'azote liquide, les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat sont dues exclusivement à des forces de physisorption. Il ne faut pas que l'adsorbat interagisse avec le solide, c'est pourquoi on utilise en général des gaz inertes à basse température. Pour avoir une meilleure diffusion de l'adsorbat dans un réseau microporeux, on peut être amené à choisir des molécules plus petites que l'azote.

II.4.1. Mesure de surface spécifique par la méthode BET :

Brunauer, Emmet et Teller [8] ont proposé une théorie de l'adsorption physique en 1938. Ils ont ainsi montré qu'il existe une relation entre la quantité de gaz adsorbée par unité de masse du solide étudié, et la pression d'équilibre, la température, la nature du gaz ainsi que la nature du solide lui-même. Cette relation entre les différents paramètres est la suivante :

$$\frac{P}{v(P_0 - P)} = \frac{1}{v_m C} + \left[\frac{C-1}{v_m C} \right] \times \frac{P}{P_0} \quad (\text{II.4})$$

P : Pression d'équilibre

P₀ : Pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de la mesure

V : Volume de vapeur adsorbée par gramme de solide à la pression P

V_m : Volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche mono moléculaire d'adsorbat

C : Constante caractéristique du système gaz - solide étudié

Le modèle d'adsorption de Brunauer, Emmet et Teller est le plus utilisé. Cependant cette équation présente des limites. En effet, elle n'est valable que pour un domaine de pression relative P/P₀ compris entre 0,05 et 0,35. En dehors de ce domaine, le caractère hétérogène de la surface aux faibles pressions relatives, ainsi que l'apparition d'interactions entre les molécules d'adsorbat lorsque la pression relative atteint une valeur élevée, sont totalement contraires aux hypothèses émises par Brunauer, Emmet et Teller et

ne peuvent plus être négligés si l'on désire obtenir une valeur significative de la surface spécifique du matériau.

Le tracé du premier membre de l'équation 2.3 en fonction de P/P₀ dans le domaine de validité de l'équation, permet d'accéder à la valeur d'une monocouche V_m. La surface spécifique S_{BET} s'obtient alors par l'intermédiaire de la relation suivante :

$$S_{BET} = (\sigma v_m N)/V_m \quad (II.5)$$

σ : Surface occupée par une molécule d'adsorbat : 1,62 nm² à 77K pour l'azote

N : Nombre d'Avogadro

V_m : Volume occupé par une mole de gaz : 22414 cm³/mol.

II.5. Microscopie Electronique à Balayage :

Par l'analyse microstructurale d'un échantillon, on comprend la nature des phases en présence, leurs morphologies, la nature, la densité, la taille des grains et les arrangements des défauts qui sont presque toujours présents dans les phases cristallines.

A- Appareillage :

Le microscope électronique à balayage (MEB) utilise un faisceau électronique très fin émis par un canon thermoélectronique à filament de tungstène et accéléré par un système de lentilles de façon à ce qu'ils acquièrent une énergie cinétique primaire E_p variant entre 0 et 100 keV. Le faisceau électronique primaire traverse ensuite un système de focalisation constitué de deux lentilles magnétiques (le condenseur et l'objectif). Avant de parvenir à la surface de l'échantillon sous forme d'une sonde électronique de taille Φ très réduite, le paramètre Φ est très important dans la mesure où il permet la définition de la résolution spatiale du microscope. Dans des conditions optimales de fonctionnement de l'appareil il peut atteindre quelques nanomètres.

B- Contrastes :

Le microscope électronique à balayage est adapté à l'observation de la topographie des surfaces (contraste topographique) par détection d'électrons secondaires (le contraste topographique d'un échantillon provient des irrégularités de la surface d'origines très diverses), il permet également la distinction d'éléments ou phases présents en surface

(contraste chimique, ou contraste du numéro atomique Z) par détection d'électrons rétrodiffusés.

Par ailleurs, les détecteurs d'électrons secondaires et rétrodiffusés peuvent être utilisés simultanément pour l'acquisition d'images mixtes des surfaces observées.

II.6. 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 de la 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 (Figure 3). 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**. L'analyse permet la détermination de la répartition granulométrique des échantillons dans une gamme allant de 0,3 à 300 μm . Cet appareil est constitué d'une source laser He-Ne qui émet une onde monochromatique de longueur d'onde = 632,8 nm, d'une cellule de mesure transparente à faces parallèles et d'un système d'acquisition.



Figure II. 5: granulomètre laser Malvern Mastersizer 2000/3000.

III. Techniques de caractérisation électrochimique

III.1 La voltamétrie cyclique :

La voltamétrie à balayage linéaire de potentiel est une méthode électrique d'étude dynamique des systèmes électrochimiques. On impose, à l'électrode d'un système électrochimique, une tension $E(t)$ et on étudie l'évolution temporelle du courant $I(t)$ qui la traverse.

Les courbes de polarisation $I = f(E)$ (ou intensité potentiel) ainsi obtenues nous renseignent sur les processus électrochimiques mis en jeu.

En voltamétrie linéaire la tension d'électrode $E(t)$ suit une loi affine de la variable t et des segments de droite affine dans le cas de la voltamétrie cyclique (figure III.1).

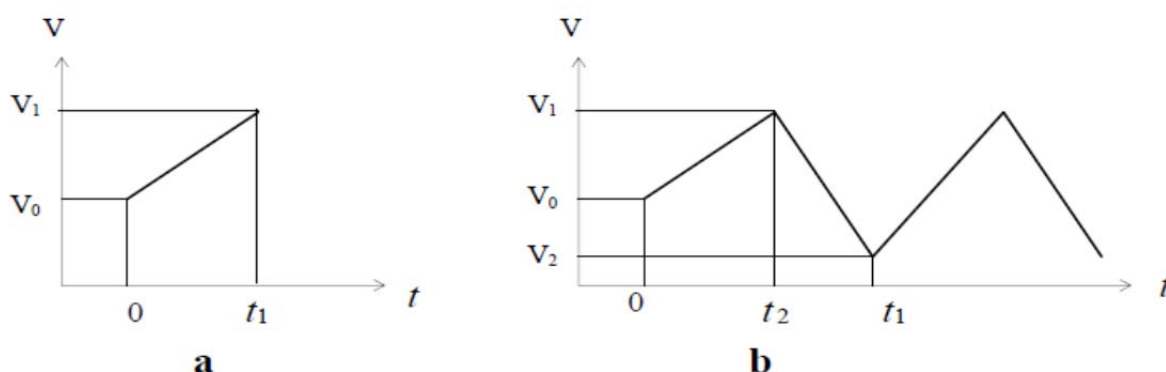


Figure II. 6: Voltamétrie linéaire (a) et voltamétrie cyclique (b).

En voltamétrie, l'évolution de la tension a pour expression [10] :

$$E = E_i + V_b t \quad (\text{III } 2)$$

Avec:

E : Potentiel de l'électrode indicatrice (Volt)

E_i : Potentiel initial appliqué à l'électrode

V_b : Vitesse de balayage

t : Temps (s)

On peut, en particulier, envisager d'effectuer un balayage retour immédiatement à la suite d'un balayage de potentiel en inversant le sens de l'évolution de E (en conservant la même vitesse de balayage qui devient $-V_b$).

Le signe (+) dans l'équation (II-2) correspond à un balayage vers les tensions positives, le signe (-) à un balayage vers les tensions négatives. L'évolution temporelle du courant $I(t)$ qui traverse le système électrochimique au cours de la voltammétrie, représentée sur un graphe en fonction de la valeur $E(t)$, porte le nom de voltammogramme ou voltampérogramme. Dans le cas d'un balayage cyclique en tension on indique par des flèches le sens de balayage (figure III. 2). Les principales grandeurs caractéristiques d'un voltammogramme sont présentées sur la figure III.2 :

I_{pa} , I_{pc} : courants de pic anodique et cathodique.

E_{pa} , E_{pc} : potentiels de pic anodique et cathodique.

$E_{pa1/2}$, $E_{pc1/2}$: potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques.

ΔE : différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc} .

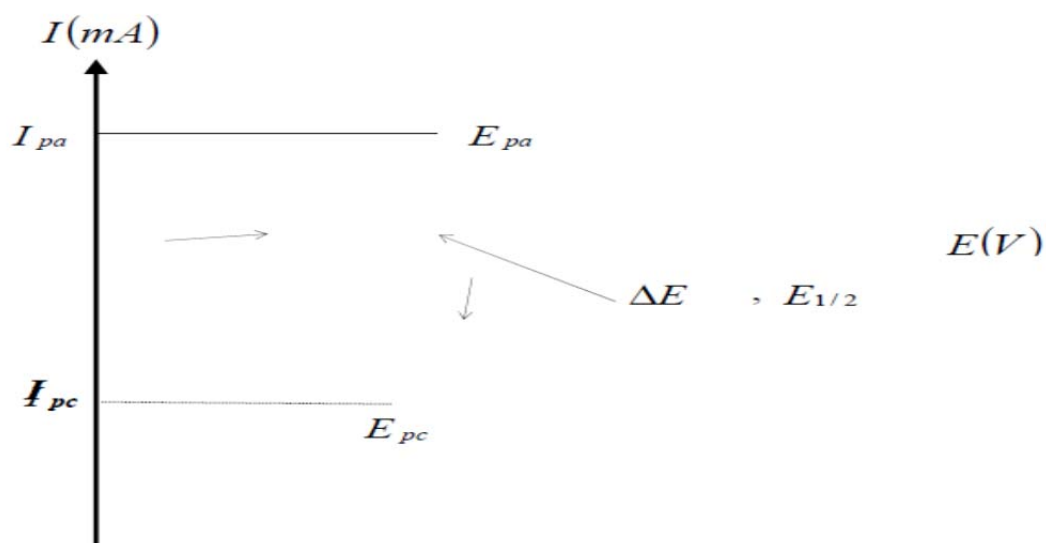


Figure II.7: Allure générale d'un voltamogramme cyclique et ses grandeurs caractéristiques

A cause de sa simplicité la voltamétrie cyclique reste une méthode d'analyse très utilisée pour la caractérisation des électrodes modifiées. On peut étudier, par cette technique, la cinétique d'une réaction électrochimique et le comportement des espèces électroactives présentes à la surface de l'électrode qu'il s'agisse de monocouches ou de polycouches. Cette technique permet également de déterminer les charges électriques sous les pics d'oxydation,

Q_{ox} , et de réduction, Q_{red} , par intégration des pics d'oxydation ou de réduction du système rédox (figure III.3). La surface hachurée présente la charge fournie lors du balayage anodique.

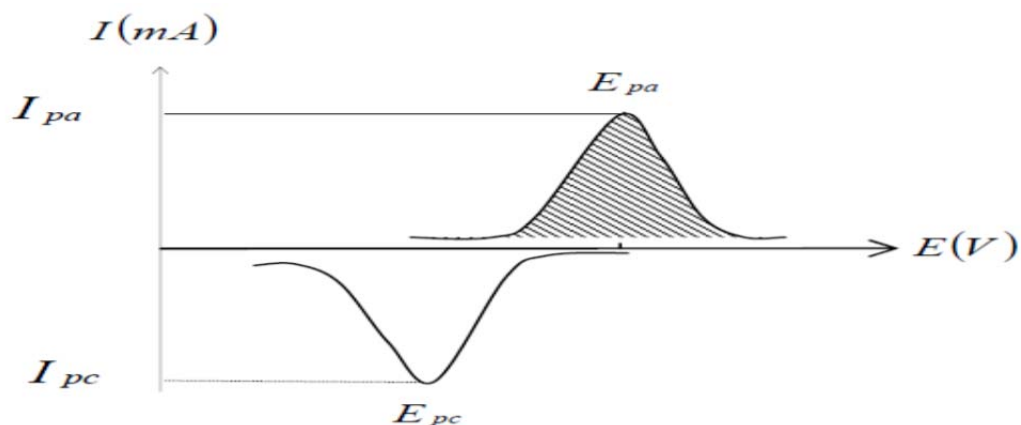


Figure II. 8: Courbe de voltamétrie cyclique pour une réaction rédox.

La charge faradique $Q(C.cm^{-2})$ représente la charge fournie par le générateur de courant pendant le dépôt. Elle est calculée par l'équation suivante :

$$Q_f = \int_{t_0}^{t_f} i(t) dt \quad (III4)$$

$Q(C.cm^{-2})$: la charge faradique calculée sous le pic

$i(A.cm^{-2})$: La densité de courant

t : Temps

Critères de discrimination entre les différents systèmes et mécanismes électrochimiques [11]:

L'étude des variations du courant et du potentiel du pic en fonction de la vitesse de balayage

$I_p = f(V_b^{1/2})$ et $E_p = f(\log V_b)$ peut nous informer sur la nature de l'étape limitante dans un processus électrochimique et sur le mécanisme de la réaction à l'électrode:

-Si $I_p = f(V_b^{1/2})$ est une droite passant par l'origine, la réaction qui se produit à la surface de l'électrode est un transfert de charge contrôlée par la diffusion.

-Si $I_p = f(V_b^{1/2})$ est une courbe de concavité tournée vers l'axe des courants, le processus à l'électrode comporte un transfert de charge accompagné d'une adsorption. Dans le cas où la concavité est tournée vers l'axe des vitesses de balayage, cela signifie qu'une réaction chimique est associée au transfert de charge.

-Si $E_p = f(\log V_b)$ est une droite de pente nulle : la réaction à l'électrode est rapide.

III.2. La Chronopotentiométrie :

La Chronopotentiométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer un courant à l'électrode et enregistrer la variation du potentiel en fonction du temps. Cette méthode présente un intérêt principal dans le cas des processus avec formation d'une phase nouvelle, et notamment dans le cas des dépôts polymériques. Elle permet la préparation des films adhérents avec une épaisseur contrôlée, et des films de stabilité remarquable. L'allure générale d'un chronopotentiogramme est montrée en figure III. 5

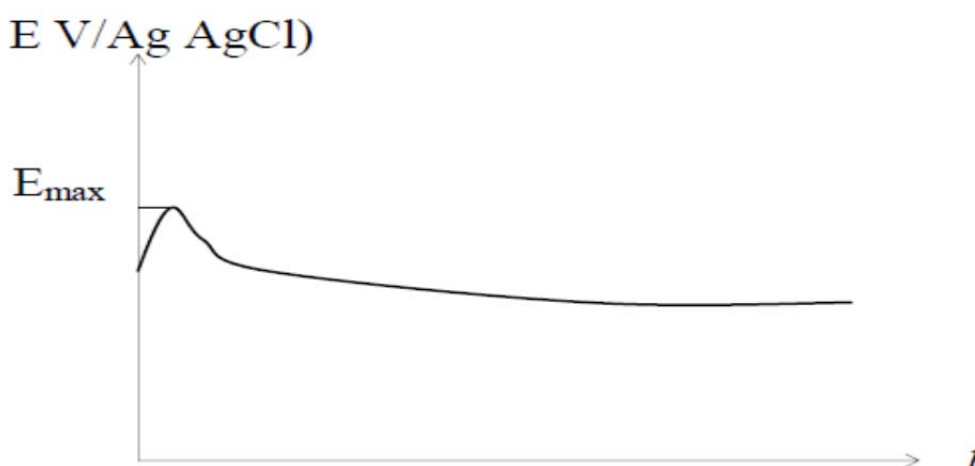


Figure II.9: Chronopotentiogramme de l'électrodéposition d'un film de polymère

Le calcul de charge Faradique nous permet de remonter à l'épaisseur de film déposée. La masse déposée est proportionnelle à la quantité de courant électrique ayant traversé le système, selon la loi de Faraday

$$m = \frac{M.i.t}{n.F} = \frac{M.Q_f}{n.F} = \rho.S.e \text{ d'où}$$

$$e = \frac{M.Q}{n.\rho.F}$$

***e* (cm)** : Epaisseur de la couche du polymère déposée

***M* (g.mol⁻¹)** : La masse molaire du monomère

n : Le nombre d'électrons impliqués dans le processus électrochimique

F : Le nombre de Faraday égal à 96500 C

***S* (cm²)**: La surface géométrique d'électrode

***ρ* (g.cm⁻³)**: La densité du polymère.

Références:

- [1] M. Yoshimura, J. Livage, J. Material Research Society Bulletin, 25 (2000) 12.
- [2] Sébastien Sallard, PhD thesis, Ecole Normale Supérieure de Cachan (2004)
- [3] J. D. Mackenzie. (Ultrastructure Processing of Ceramic Glasses and Composites), edited by L. L. HENCH and ULRICH (Wiley, New York, 1984).
- [4] C. R. CHO, M. S. JANG, S. Y. JEONG, Y. B. KIM. Cryst. Res. Technol.28 (1993) 1085-1092,
- [5] F. SOARES-CARVALHO, Thèse de doctorat, université de Limoges, n°23, 1996.
- [6] M. Muhammed, Y.Zhang, S.Andersson, Applied Catalysis B: Environmental 6 (1995) 325-337.
- [7] L.Smart et E.Moore, Introduction à la Chimie du Solide, Masson Paris (1997)
- [8] C.Boudaren, Thèse de Doctorat, Constantine (Algérie), (2002)
- [9] René DIDIER, Pierre GRECIAS, exercices et problèmes de chimie générale spé. 2^{ème} édition. 1997.
- [10] Claude GABRIELLI. Electrochimie interfaciale, 2004-2005.
- [11] R. NICHOLSON, I. SCHAIN; J. Anal. Chem. 36 (1964) 706.

Chapitre 3

Synthèse et caractérisations de NiFe_2O_4

I. Introduction :

Dans ce chapitre, le travail vise l'étude de l'effet des solvants sur les caractéristiques structurales du spinelle NiFe₂O₄, sa granulométrie et son activité électrochimique pour la réaction d'oxydation du méthanol. À cet effet, nos échantillons préparés par la méthode sol-gel dite (aux-citrates) dans six solvants différents : Ethanol (E) et l'eau distillée (W) et Propanol (P) et les mélanges de solvants (E+W) et (P+W) et (E+P) puis calcinées à différentes températures pour trouver la phase pure de la structure spinelle NiFe₂O₄, ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), analyse granulométrique laser, infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), tandis que l'évolution thermique du précurseur initial a été suivie par ATD-ATG. Par la suite une étude électrochimique sur les six séries d'échantillons respectives E (éthanol), W(eau distillée), P(propanol), les mélanges E+W(ethanol+eau distillée) P+W (propanol+eau distillée) et E+P(ethanol+propanol) a été réalisée. Les résultats seront discutés sur la lumière de ces différentes caractérisations.

II. Préparation de l'oxyde NiFe₂O₄ par voie sol-gel

La méthode sol-gel a été utilisée pour préparer l'oxyde NiFe₂O₄ en plusieurs étapes, comme le montre la figure III.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, en respectant la condition $n_{\text{acide citrique}} = n_{\text{Fe}^{+3}} + n_{\text{Ni}^{+2}}$, et le volume du solvant correspondant à $n_{\text{solvant}} = 2 \cdot n_{\text{Acide citrique}}$. Cette méthode a l'avantage de produire des poudres très fines de grande homogénéité.

Les proportions stœchiométriques de Ni(NO₃)₂.6H₂O (pureté 99.99%), et Fe(NO₃)₃. 9H₂O (pureté 99.0%) et C₆H₈O₇. H₂O (pureté 99.5%) sont dissoutes dans trois solvants appropriés l'éthanol (E) et l'eau distillée (W) et le propanol (P) et les mélanges (E+W) et (P+W) et (E+P). La solution homogène obtenue est mise sous agitation thermique à 80-100°C jusqu'à obtention, après deux heures environ, d'un liquide visqueux (gel). 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 différentes températures de calcination avec une vitesse de chauffage de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

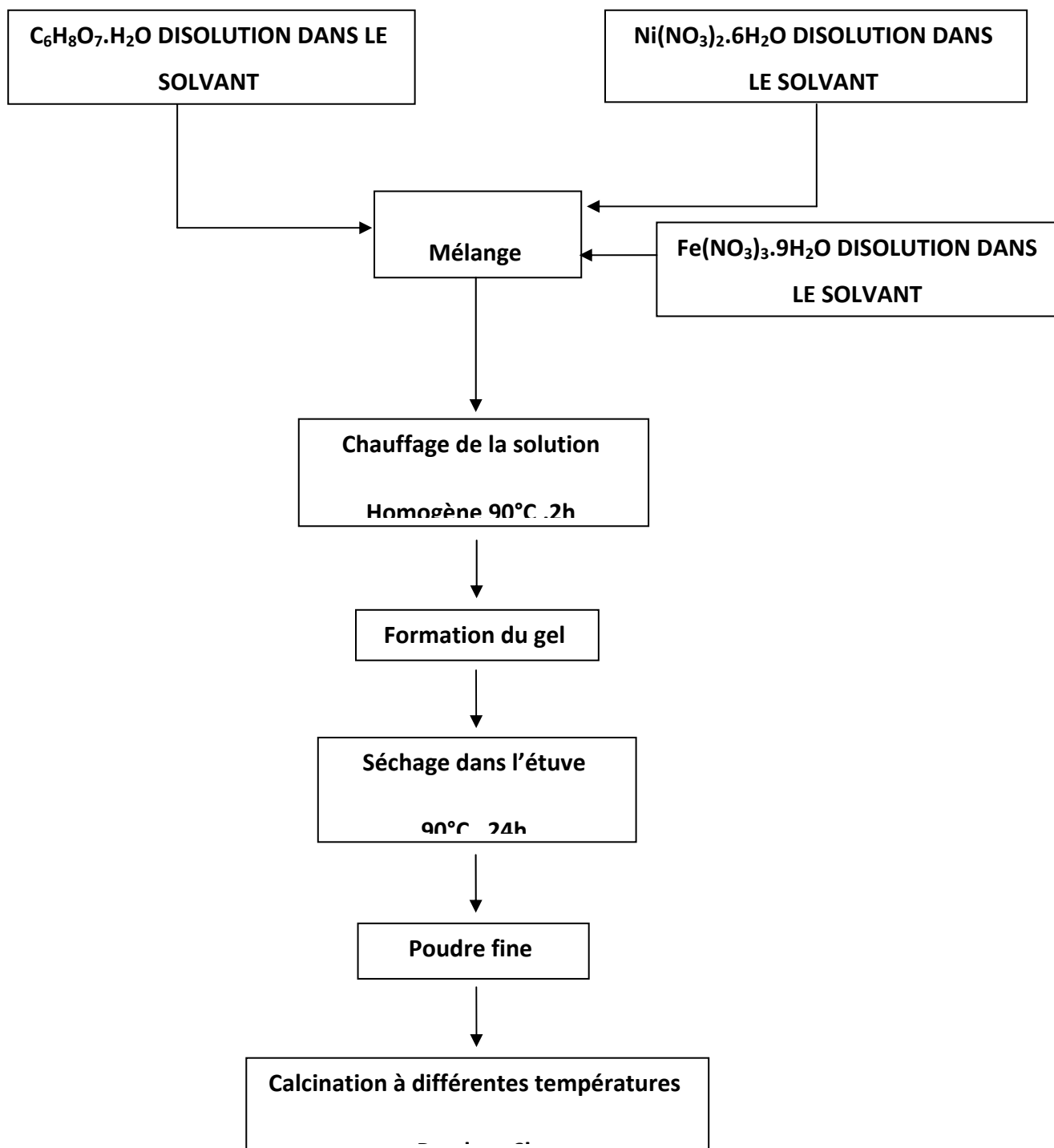


Figure.III.1 : Les différentes étapes de synthèse sol-gel

III. Caractérisation structurale des poudres NiFe_2O_4

III.1. Analyse thermique (A.T.G – A.T.D):

Dans le but d'estimer, préalablement, la température de calcination permettant l'obtention d'un oxyde bien cristallisé, les courbes obtenues en analyse thermogravimétrique et différentielle de la poudre NiFe_2O_4 obtenu après séchage à l'étuve à 110°C , durant de 24h sont superposées sur les figures, sous flux d'air et dans une plage de température qui va de l'ambiante jusqu'à une température de 1000°C et une vitesse de chauffage de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Pour une masse initiale de 50 mg, les résultats obtenus pour le composé précurseur sont représentés sur les figures suivantes :

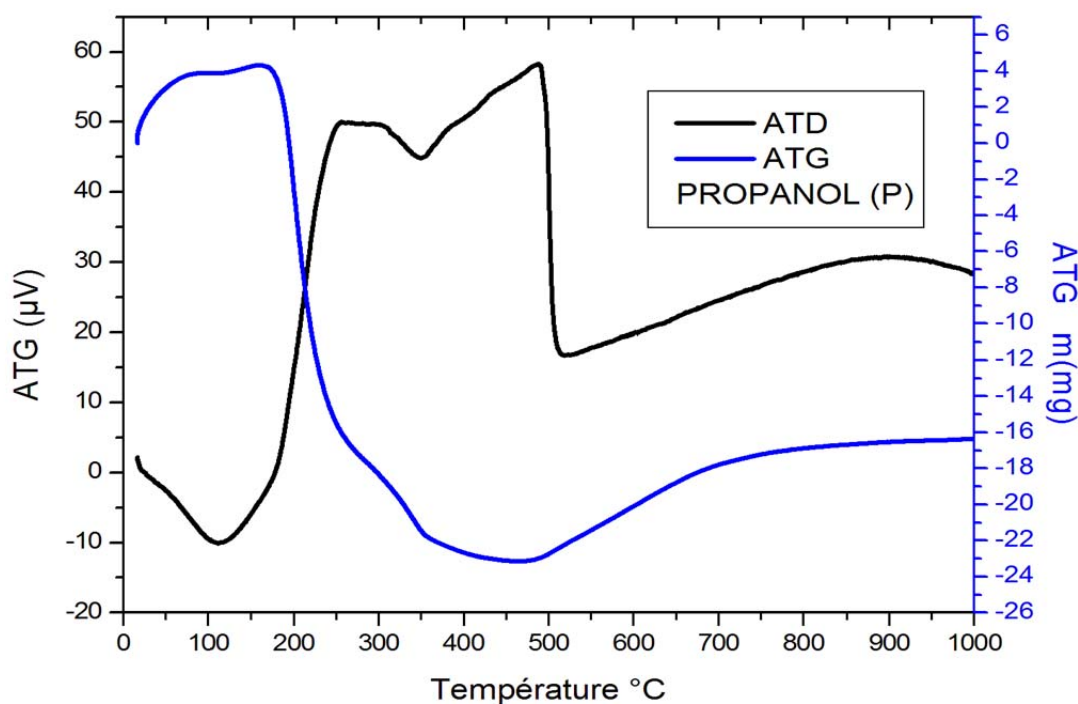


Figure.III.2: Diagramme ATD-ATG à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ du précurseur lors de la synthèse de NiFe_2O_4 par sol-gel dans solvant Ethanol(E).

- La première étape de perte de progressive de poids $20\text{-}210^\circ\text{C}$ est associée à un pic endothermique qui peut être attribuée une perte de l'eau résiduelle dans La seconde étape $250\text{-}310^\circ\text{C}$ on observe un large plateau pic exothermique qui montre une décomposition partielle de la chaîne d'acide citrique, au cours de L'étape $310\text{-}480^\circ\text{C}$ on observe une perte de poids accompagné d'un pic endothermique caractéristiques la disparition de nitrates.

-490-510°C une cassure endothermique caractéristique de la formation de la structure NiFe_2O_4 .

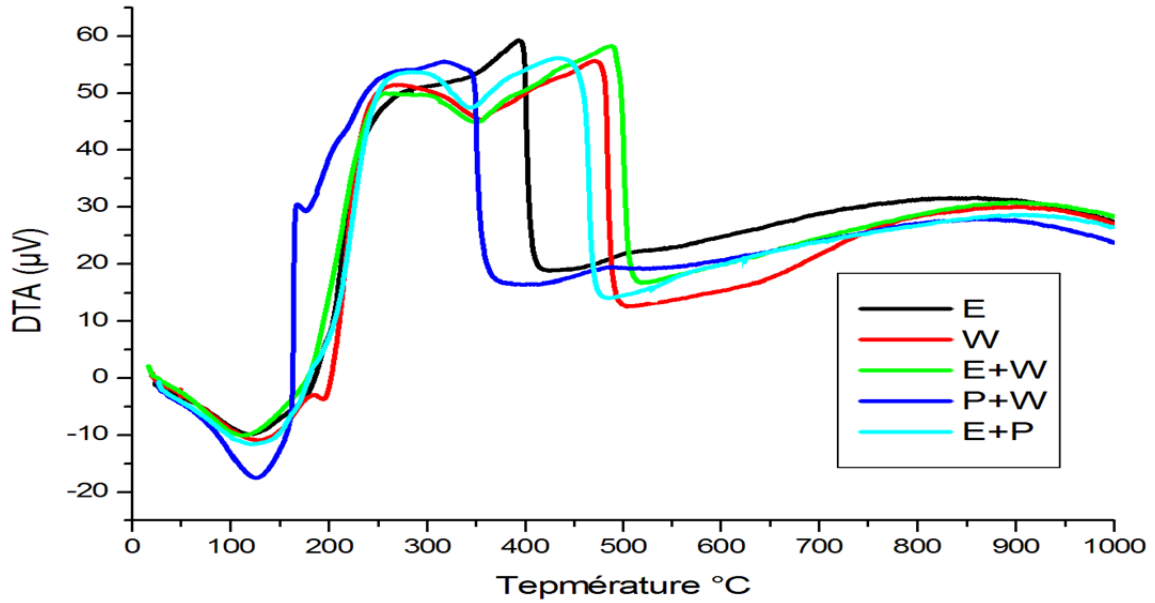


Figure.III.3: Diagramme ATG à 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ du précurseur lors de la synthèse de NiFe_2O_4 par sol-gel dans les solvant (E),(W),(E+W),(P+W),(E+P).

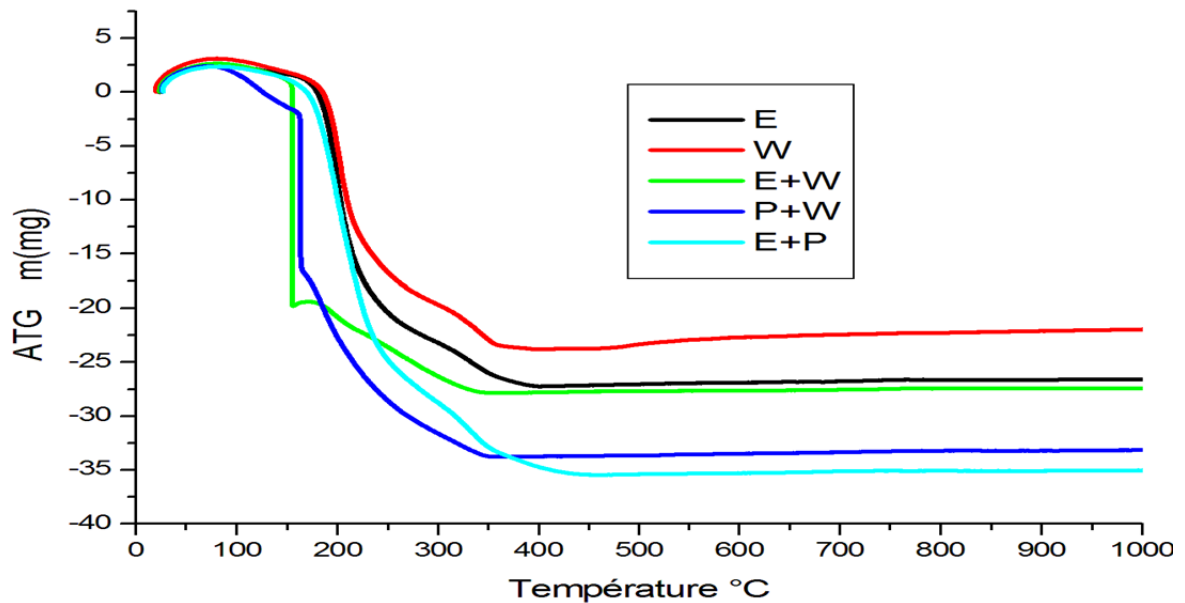


Figure.III.4: Diagramme ATD à 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ du précurseur lors de la synthèse de NiFe_2O_4 par sol-gel dans les solvant (E), (W), (E+W), (P+W), (E+P).

Pour les 5 échantillons, on observe une première perte de masse progressive associée à un pic endothermique, qui peut être attribuée à une perte d'eau résiduelle, le domaine de température correspondant à cette perte d'eau s'étend jusqu'à 20-220°C. [1]

On observe une deuxième perte de masse entre 220-310°C pour les échantillons (W), (E+W), (P+W), (E+P) qui se prolonge jusqu'à 390°C pour l'échantillon (E), cette perte de masse est associée cette fois à un large pic exothermique pour les échantillons (W), (E+W), (E+P) qui montre une décomposition partielle de la chaîne d'acide citrique, et un faible pic endothermique pour les échantillons (E), (P+W) suivre un faible pic exothermique qui montre une décomposition partielle de la chaîne d'acide citrique. [2]

L'étape 310-440°C on observe une perte de poids accompagné d'un pic endothermique caractéristique la disparition de nitrate pour les échantillons (W), (E+W), (E+P). [3]

Une cassure endothermique entre 350-380°C pour l'échantillon (P+W), et entre 390-420°C pour l'échantillon (E), et entre 440-520°C pour les échantillons (W), (E+W), (E+P) caractéristique de la formation de la structure NiFe_2O_4 . [4]

III.2. Analyse radio-cristallographique :

La technique de caractérisation de choix dans notre cas est la diffraction des rayons X sur poudre. Dans un premier temps, celle-ci nous permet de vérifier, dans le cas des poudres, l'état d'avancement de la réaction et la pureté de nos matériaux.

III.2.1. Effet sur la taille moyenne des cristallites :

Afin de mettre en évidence l'effet du mode de synthèse du système NiFe_2O_4 sur la taille moyenne des cristallites, une étude par DRX a été réalisée avec un temps de comptage de 10 secondes, un pas de 0.030° (2théta) et dans un domaine de 10 à 90 degrés (2théta). Les figures ci-dessous représentent les diffractogrammes obtenus pour le système NiFe_2O_4 synthétisée par sol-gel pour les six séries (E) et (W) et (P) et (E+W) et (P+W) et (E+P).

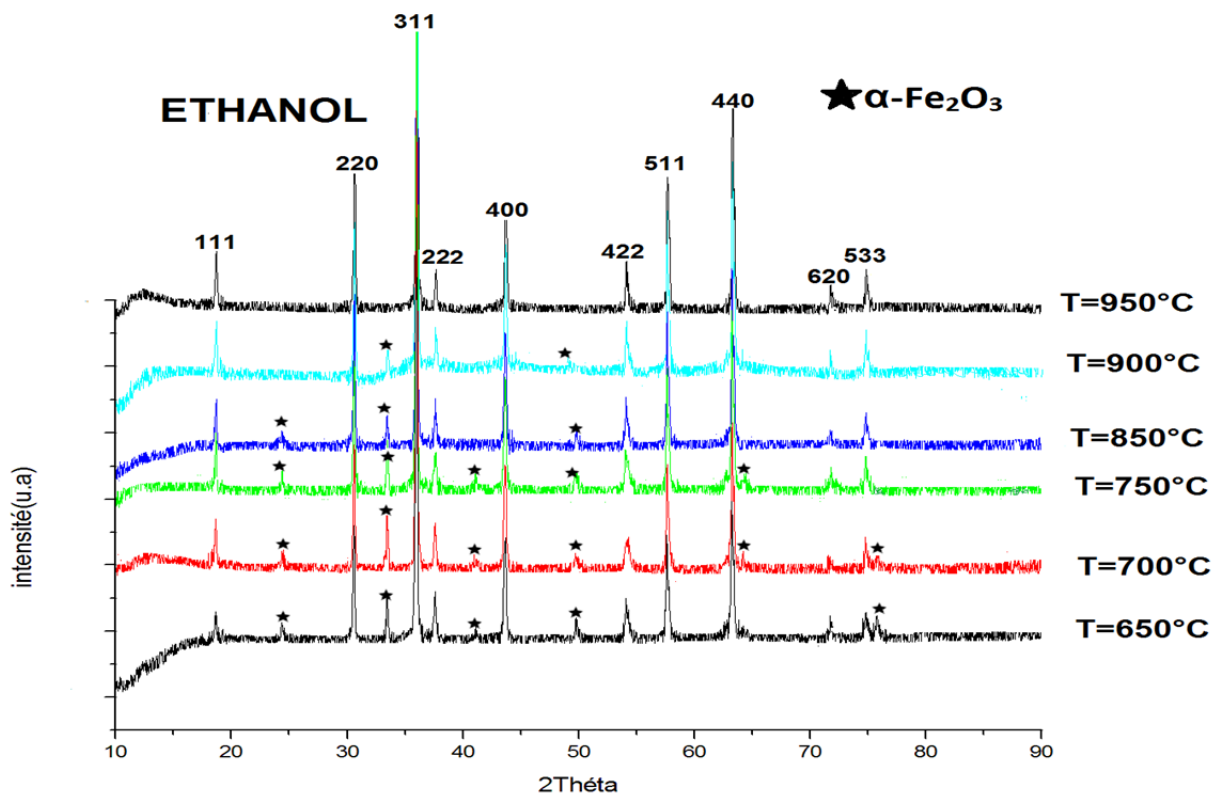


Figure.III.5 : Diagrammes de diffraction des rayons X pour la série ETHANOL (E).

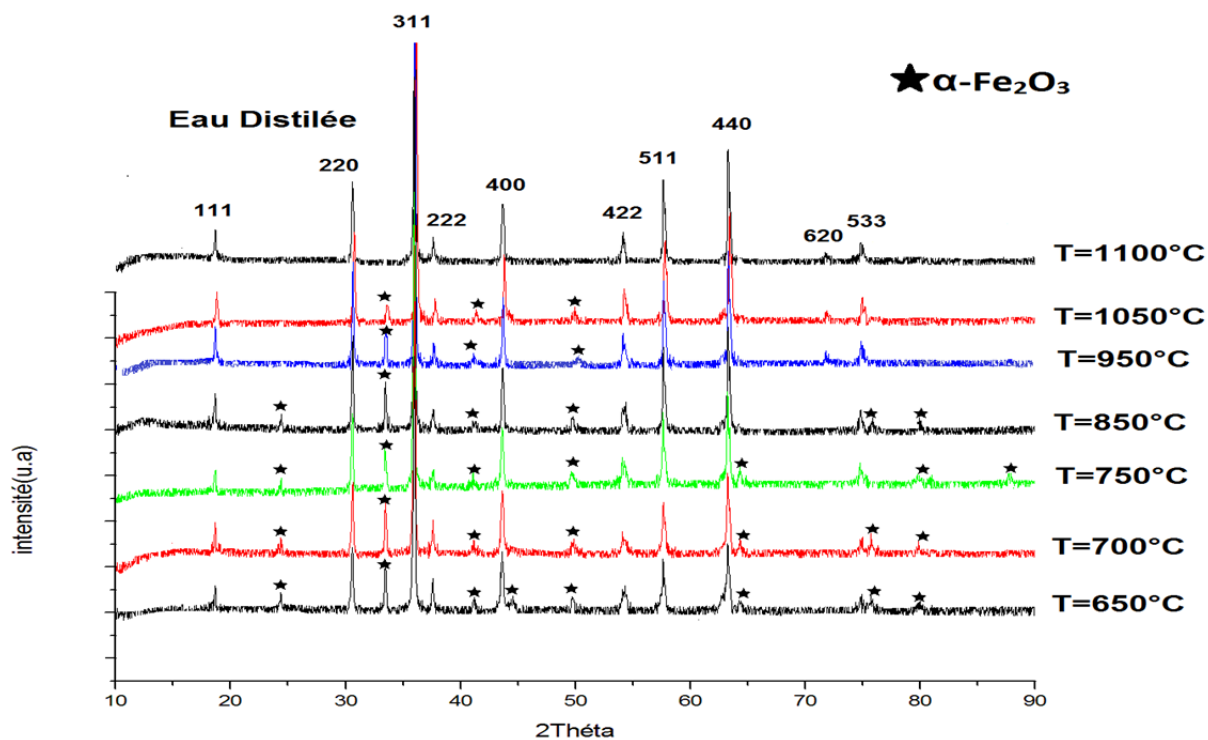


Figure.III.6 : Diagrammes de diffraction des rayons X pour la série EAU DISTILÉE (W)

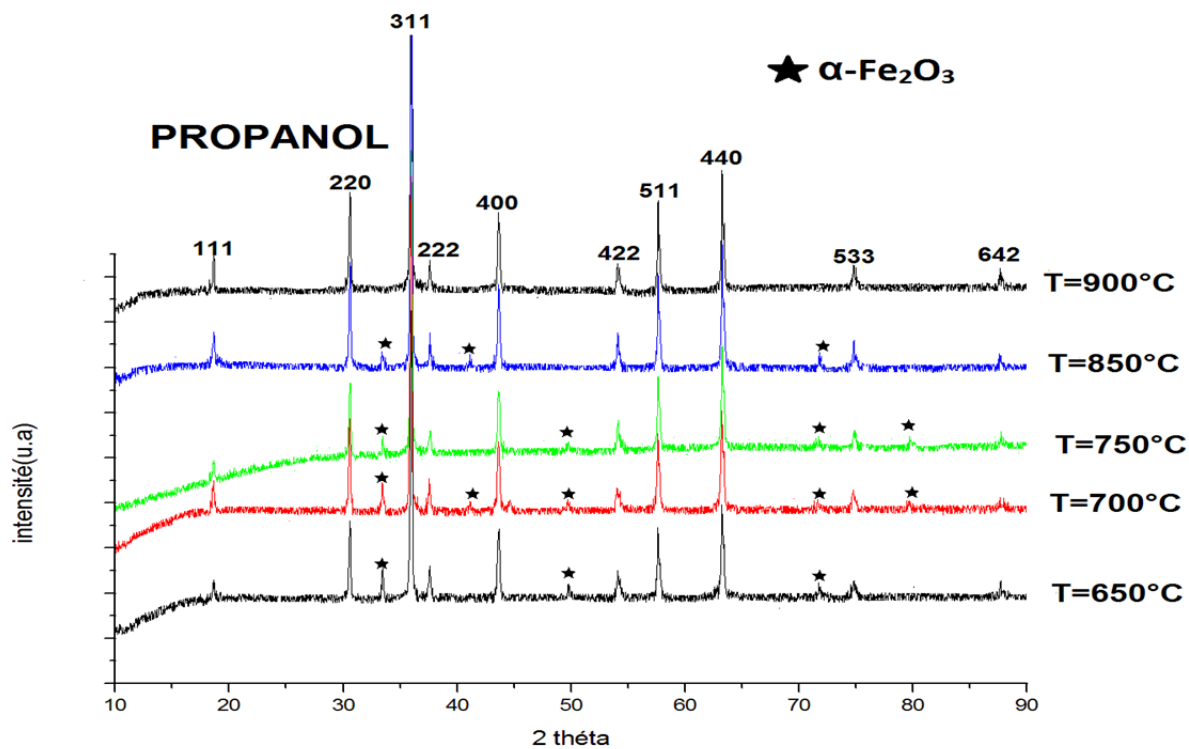


Figure.III.7 : Diagrammes de diffraction des rayons X pour la série PROPANOL(P).

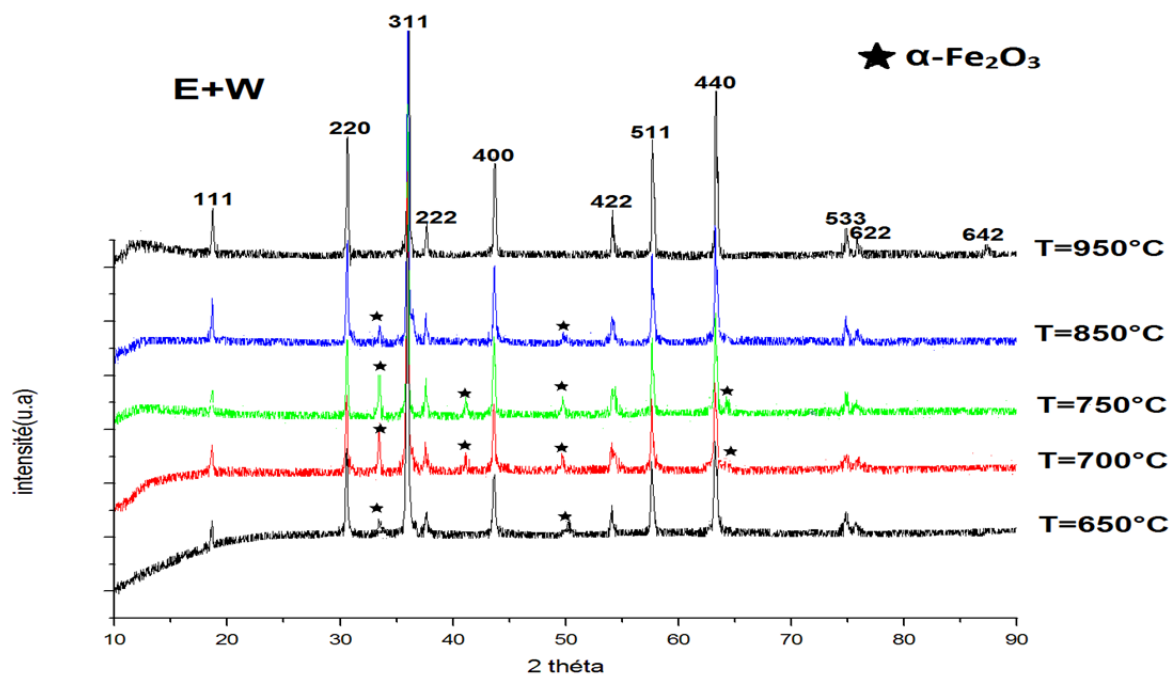


Figure.III.8 : Diagrammes de diffraction des rayons X pour la série ETHANOL+EAU DISTILLE(E+W).

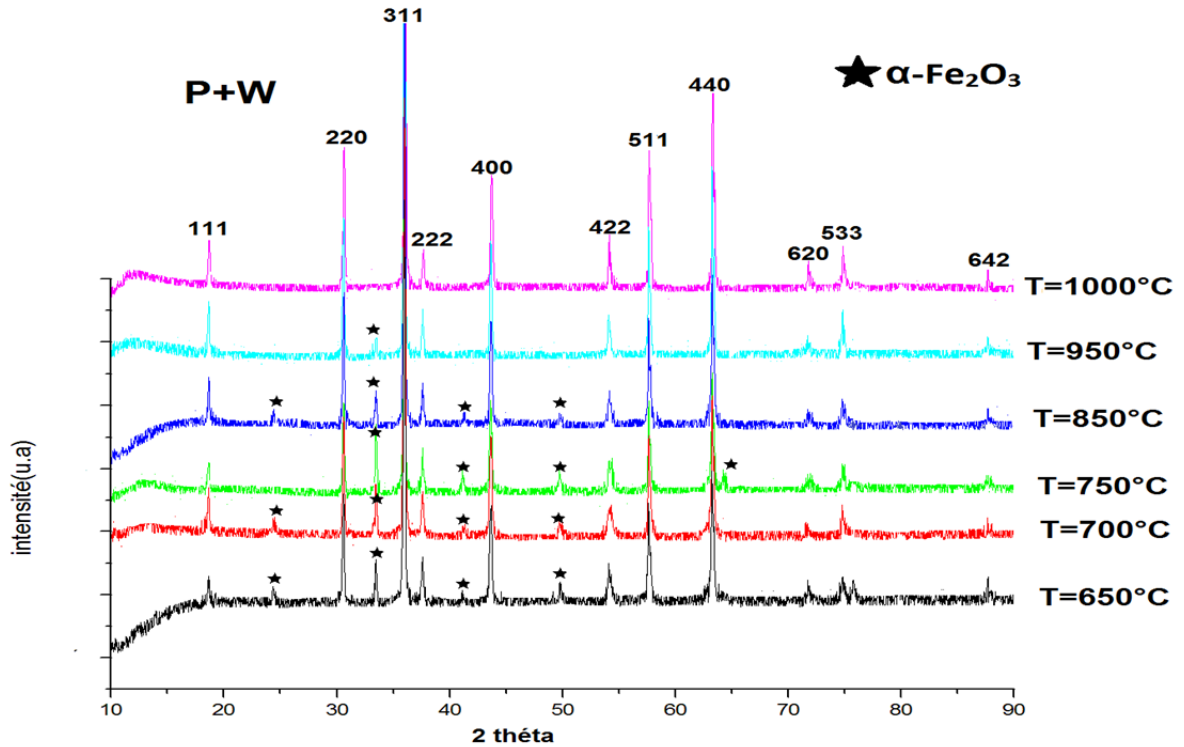


Figure.III.9 : Diagrammes de diffraction des rayons X pour la série PROPANOL+EAU DISTILLEE (P+W).

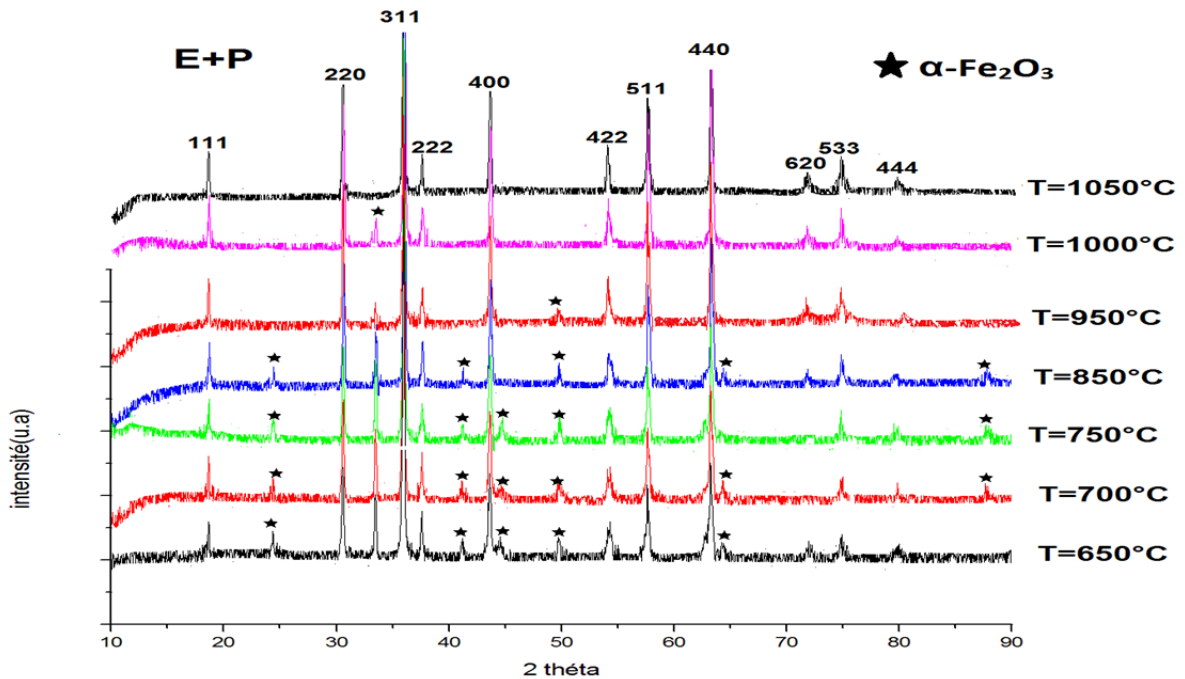


Figure.III.10 : Diagrammes de diffraction des rayons X pour la série ETHANOL+PROPANOL (E+P).

En analysant les spectres obtenus, on remarque la présence de plusieurs raies bien définies, ce qui prouve que les échantillons sont bien cristallisés. L'identification des raies pour chaque série élaborée par la méthode sol-gel, se fait en comparant les données expérimentales aux données de référence qui constituent le fichier ASTM. Cette étude montre que les raies de diffraction sont celles caractéristiques de la phase du système NiFe_2O_4 conformément au fichier ASTM référence (01-086-2267) pour tous les échantillons. On observe presque aucune variation de la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction entre les six dernières échantillons forment la phase pure du système NiFe_2O_4 .

Les séries	La température T d'obtention de la phase pure
E	950°C
W	1100°C
P	900°C
E+W	950°C
P+W	1000°C
E+P	1050°C

Tableau: la température d'obtention de la phase pure pour chaque solvant

Dans notre travail on trouve la température de la phase pure pour chaque solvant différant cette résultat montre l'effet des solvants (conditions de synthèse) sur la structure spinelle NiFe_2O_4 .

La représentation de l'indexation des pics les plus intenses relativement, et caractéristiques de la structure spinelle NiFe_2O_4 pour les échantillons forment la phase pure des six séries (E) et (W) et (P) et (E+W) et (P+W) et (E+P) sont regroupée dans les tableaux suivants :

Echantillon	position 2θ (°)	d (hkl) Å°	intensité relative %	largeur à mi-hauteur (°)	h k l
ETHANOL (E)	18,7729	4,727	7,62	0,0974	1 1 1
	30,6386	2,91803	25,91	0,1299	2 2 0
	36,0421	2,49199	100	0,1624	3 1 1
	37,6734	2,38775	9,12	0,1299	2 2 2
	3,725	2,0703	2,55	0,1299	4 0 0
	54,2187	1,6918	6,97	0,3897	4 2 2
	57,703	0,59766	26,21	0,0974	5 1 1
	63,3472	1,46823	36,9	0,0974	4 4 0
	71,8705	1,31364	3,58	0,3897	6 2 0
EUA DISTILLEE (W)	74,8878	1,26697	8,33	0,1188	5 3 3
	18,6837	4,74395	7,69	0,0974	1 1 0
	30,5743	292402	28,92	0,1299	2 2 0
	35,9636	2,49724	100	0,1624	3 1 1
	37,6307	2,39036	4,83	0,1299	2 2 2
	43,6384	2,07442	17,51	0,1299	4 0 0
	54,1487	1,6938	5,61	0,2598	4 2 2
	57,6414	1,59922	24,26	0,0974	5 1 1
	63,286	1,46829	32,71	0,1188	4 4 0
	71,8913	1,31222	1,9	0,4752	6 2 0
74,8551	1,26744	6,81	0,1188	5 3 3	
PROPANOL (P)	18,663	4,75457	10,3	0,0974	1 1 1
	30,5552	2,9258	26,78	0,1299	2 2 2
	35,9353	2,49915	100	0,1624	3 1 1
	37,5495	2,39534	8,19	0,1624	2 2 2
	43,595	2,07616	19,46	0,1948	4 0 0
	54,0542	1,69656	7,94	0,0974	4 2 2
	57,6099	1,5987	24,45	0,0792	5 1 1
	63,2527	1,46898	33,12	0,118	4 4 0
	74,4458	1,26789	5,73	0,1188	5 3 3
	87,7587	1,11131	2,91	0,4752	6 4 2

Echantillon	position 2θ (°)	d (hkl) Å°	intensité relative %	largeur à mi-hauteur (°)	h k l
ETHANOL+ EAU DISTIEE (E+W)	18,7544	4,73161	10,5	0,0974	1 1 1
	30,6384	2,91804	27,48	0,1624	2 2 0
	36,022	2,49333	100	0,1624	3 1 1
	37,6929	2,38656	5,86	0,1948	2 2 2
	43,7136	2,07081	20,87	0,1299	4 0 0
	54,1382	1,69413	6,74	0,1299	4 2 2
	57,6875	1,59805	22,73	0,0974	5 1 1
	63,3262	1,46867	32,26	0,0974	4 4 0
	74,9447	1,2672	4,07	0,2598	5 3 3
	75,9177	1,25336	1,69	0,3897	6 2 2
87,3665	1,11529	1,55	0,9504	6 4 2	
PROPANOL+ EAU DISTILEE (P+W)	18,7078	4,7433	8,79	0,1299	1 1 1
	30,6138	2,92033	27,38	0,1299	2 2 0
	35,9921	2,49534	100	0,1624	3 1 1
	37,659	2,38863	6,31	0,1299	2 2 2
	43,663	2,07309	19,28	0,1948	4 0 0
	54,0867	1,69562	6,89	0,1299	4 2 2
	57,6712	1,59847	26,18	0,1299	5 1 1
	63,3057	1,46909	38,68	0,0974	4 4 0
	71,7533	1,3155	2,91	0,2598	6 2 0
	74,8654	1,2673	6,29	0,0792	5 3 3
87,7488	1,11141	3,19	0,2376	6 4 2	
ETHANOL+ PROPANOL (E+P)	18,6714	4,75244	7,6	0,1948	1 1 1
	30,5676	2,92465	28,55	0,1299	2 2 0
	35,9447	2,49852	100	0,1299	3 1 1
	37,5837	2,39324	6,13	0,0974	2 2 2
	43,6458	2,07387	19,74	0,1624	4 0 0
	54,0686	1,69614	7,95	0,1294	4 2 2
	57,6293	1,4684	25,68	0,0792	5 1 1
	63,456	1,4684	32,92	0,1186	4 4 0
	71,7846	1,31391	3,84	0,2376	6 2 0
	74,822	1,26792	6,68	0,1188	5 3 3
79,9526	1,19896	1,4	0,6336	4 4 4	

Tableau.1 : Indexation des pics des échantillons forment la phase pure de NiFe₂O₄

La largeur à mi-hauteur ainsi que la taille moyenne des cristallites calculée en utilisant la formule de Debye-Scherrer [5]. La détermination de la largeur à mi-hauteur des raies a été réalisée par le logiciel « X'pert High Scor ».

Echantillons	Position de la raie la plus intense 2θ(°)	largeur à mi-hauteur B(rad)	taille moyenne des cristallites D(nm)
E	36,0421	0,00283226	51,48
W	35,9636	0,00283226	51,47
P	35,9353	0,00283226	51,51
E+W	36,022	0,00283226	51,47
P+W	35,9921	0,00283226	51,47
E+P	35,9447	0,0026546	51,8

Tableau.2 : Taille moyenne des cristallites des échantillons forment la phase pure de NiFe₂O₄.

On observe presque les mêmes valeurs de la taille moyenne des cristallites (aucune variation) pour les échantillons forment la phase pure de NiFe₂O₄.

III.2.2. Effet sur les paramètres de maille :

Pour identifier la phase, dans notre poudre, on compare les valeurs observées aux valeurs classées du fichier ASTM référence (01-086-2267) en commençant d'abord par les d_{hkl} correspondant aux intensités les plus élevées. L'indexation d'un diagramme de diffraction consiste à définir les plans aux quels correspond chaque réflexion. Après l'indexation du diagramme de poudre, on obtient une liste des valeurs observées d_{hkl} associées à leurs intensités $I(hkl)$, qui nous a permet d'évaluer les paramètres et le volume de la maille. On constate que le composé cristallise dans le système cubique dans le groupe spacial **Fd-3m**, avec les paramètres angulaires $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$.

Les paramètres linéaires **a, b, c (a=b=c)** de maille du système cubique peuvent être calculés à l'aide de la formule suivante :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$$

dhkl : la distance inter-réticulaire.

a , b , c : les paramètres linéaires de maille.

h , k , l : les indices de Miller.

Le calcul des paramètres linéaires **a,b,c** et le volume **V (axbxc)** de la maille à différentes températures on donne sur le tableau suivant :

Echantillons	a=b=c(°A)	Volume (°A) V(a,b,c)	Position (2th)	distance d _{hkl} (°A)	h k L
E	8,3056	572,945	63,3472	1,4682	4 4 0
W	8,3059	573	63,286	1,46829	4 4 0
P	8,3098	573,82	63,2527	1,46898	4 4 0
E+W	8,308	573,44	63,3262	1,46867	4 4 0
P+W	8,304	573,94	63,3057	1,46909	4 4 0
E+P	8,3095	573,75	63,2549	1,46893	4 4 0

Pratiquement aucun changement remarquable de volume et des paramètres linéaires n'est observée. Il est clair que les valeurs des paramètres de maille des différents échantillons dans les six solvants sont très proches de celle des paramètres de maille de NiFe₂O₄ de référence (**a = b = C = 8.3370 A°**, [Volume] = **579.47** fichier ASTM référence **01-086-2267**).

Conclusion :

Dans notre travail, on remarque bien l'influence des solvants pour obtenir la phase pure de la structure NiFe₂O₄ à différents températures. l'échantillon préparé dans le solvant propanol correspond a la plus basse temperature de reaction pour obtenir la phase pure .ceci reflète bien le role important du solvant dans la synthese des oxydes.

Dans nos résultats pratiques on remarque aucune variation sur les valeurs de taille moyenne de cristallite et aucun changement remarquable sur les valeurs des paramètres et le volume de la structure NiFe₂O₄ pour le six solvants.

III.3. Spectroscopie Infrarouge :

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

Les spectres infrarouges relative à l'oxyde spinelle NiFe_2O_4 sont représentés sur la figure III.14.

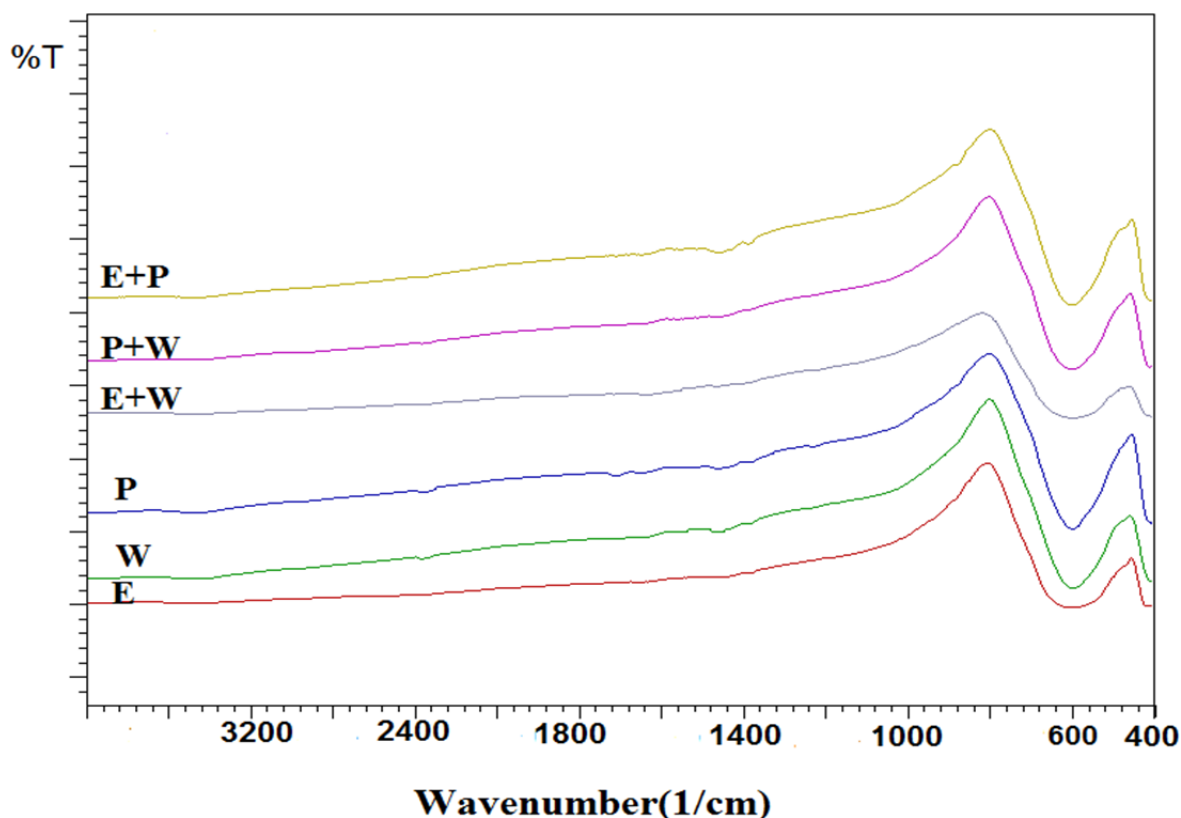


Figure III.11: Les spectres d'absorption infrarouge de l'oxyde spinelle NiFe_2O_4

A partir des spectres: Dans la gamme de $400\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ on observe deux large bandes principale du métal-oxygène pour la première bande d'absorption ($430\text{-}470\text{ cm}^{-1}$) généralement observe la vibration de la liaison Ni-O octaédrique et pour la deuxième bande d'absorption ($740\text{-}800\text{ cm}^{-1}$) on observe la vibration de liaison Fe-O tétraédrique.[6,7]

III.4. Analyse granulométrique de l'oxyde NiFe_2O_4

L'analyse de la distribution de la taille des grains du NiFe_2O_4 de six solvants E, W, P, E+W et P+W et E+P dans le but de montrer l'influence de solvant sur la taille des particules, a été réalisée par granulométrie laser. Celle montre l'existence de deux populations des tailles moyennes, représentée aux figures.III .15, qui représentent la distribution des tailles des grains dans une gamme de tailles comprises entre 0.02 et 2000 μm .

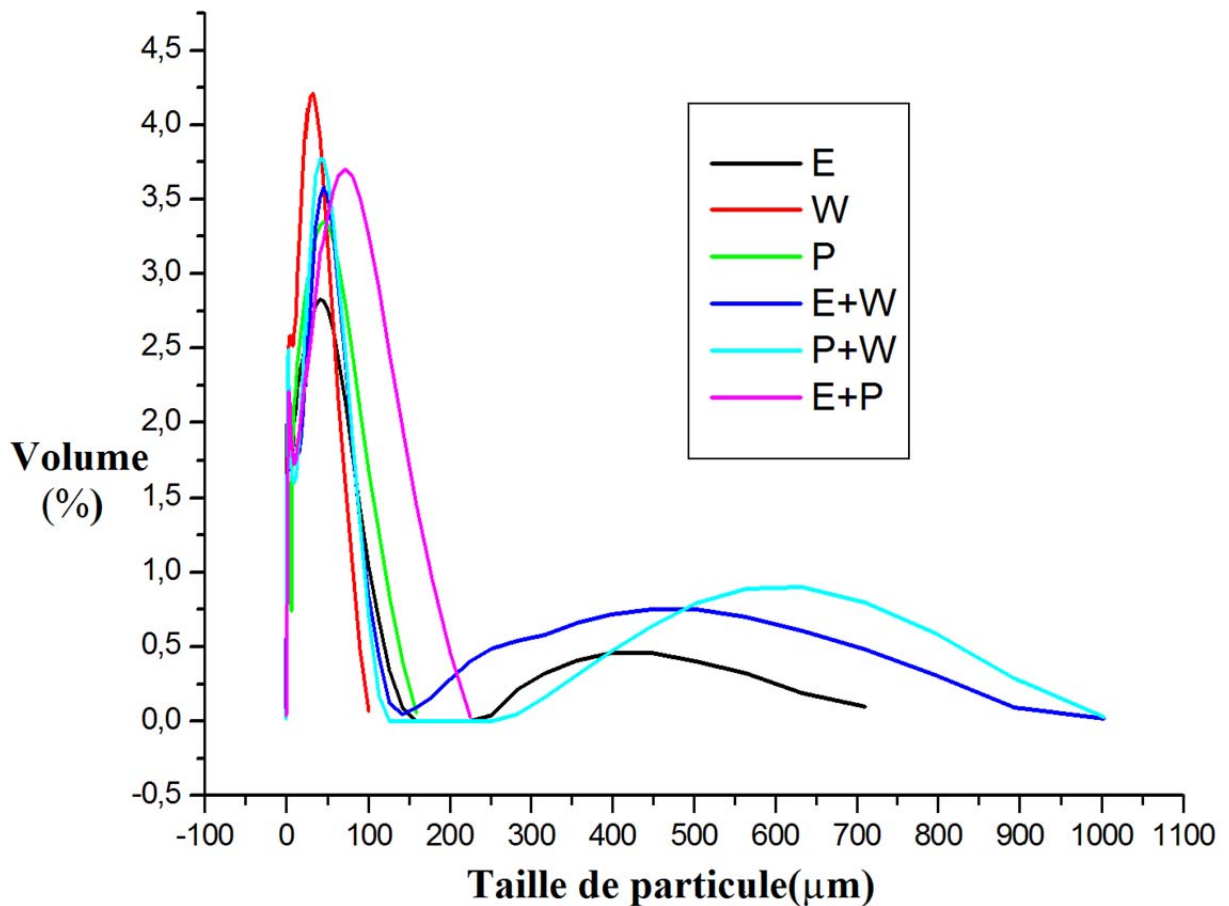


Figure.III.12 : Distribution de la taille des particules du NiFe_2O_4 .

Les distributions des diamètres moyens des grains du NiFe_2O_4 présentent deux populations :

ETHANOL (E) : Le premier mode de population représente le pic est centré à 2.37 % de la distribution volumique de diamètre des particules de taille 2.244 μm et le

deuxième mode représente le pic à 2.83 % de la distribution volumique de taille 44.774 μm .

EAU DISTILLEE (W) : Le premier mode de population représente le pic centré à 2.58% de la distribution volumique de diamètre des particules de taille 4.477 μm et la deuxième mode représente le pic à 4.21 % de la distribution volumique de taille 31.69 μm .

PROPANOL (P):Le premier mode de population représente le pic centré à 1.6% de la distribution volumique de diamètre des particules de taille 2.518 μm et le deuxième mode représente le pic à 3.35 % de la distribution volumique de taille 44.774 μm .

MELANGE (E+W) : Le premier mode de population représente le pic centré à 1.7 % de la distribution volumique de diamètre des particules de taille 2.825 μm et le deuxième mode représente le pic à 3.58 % de la distribution volumique de taille 44.774 μm .

MELANGE (P+W) : Le premier mode de population représente le pic centré à 2.49% de la distribution volumique de diamètre des particules de taille 2.825 μm et le deuxième mode représente le pic à 44.774 % de la distribution volumique de taille 44.774 μm .

MELANGE (E+P) : Le premier mode de population représente le pic centré à 2.21% de la distribution volumique de diamètre des particules de taille 3.991 μm et le deuxième mode représente le pic à 3.7% de la distribution volumique de taille 79.621 μm .

-La représentation de la distribution granulométrique des particules en fonction du diamètre des grains, et la surface spécifique à chaque solvant :

solvants	d(0,1) μm	d(0,5) μm	d(0,9) μm	surface spécifique m^2/g
E	1,035	10,45	64,736	1,98
W	2,31	13,958	46,699	1,04
P	1,33	14,745	67,435	1,8
E+W	0,982	15,234	82,163	1,9
P+W	1,552	16,076	71,208	1,37
E+P	2,411	24,34	101,06	0,882

Conclusion : On observe pour les solvants (E) , (W), (P), (E+P), (P+W) aucune variation remarquable de surface spécifique et l'effet sur l'homogénéité et la dispersion des poudres est bien clair par rapport à celui du solvant (E+P).

III.5. Etude électrochimique du système NiFe_2O_4

III.5.1. Introduction :

Une étude électrochimique a été réalisée en reposant sur les méthodes électrochimiques décrites au chapitre II. L'étude de l'influence de multiples paramètres physicochimiques a permis d'appréhender les caractéristiques de la réaction d'électrode (vitesse de transfert électronique, phénomène de diffusion, transport de matière,.....).

Les résultats de cette étude ont permis de préciser le comportement électrochimique de l'oxyde, lors de l'oxydation d'électrolyte méthanol sur une électrode de travail recouverte d'oxyde. Afin d'obtenir une détection électrochimique plus spécifique, plusieurs protocoles de modification de surface d'électrode ont été développés [8; 9] Dans l'étude présentée ici, un matériau d'électrode du système NiFe_2O_4 a été choisi afin d'étudier ses propriétés électrochimiques dans différents milieux (KOH seul, KOH + méthanol).

III.5.2. Dispositif expérimental :

L'étude électrochimique a été réalisée avec des électrodes de travail d'oxydes NiFe_2O_4 préparées par peinture sur un support de nickel de dimensions 1cm^2 .

Des études électrochimiques ont été effectuées dans une cellule électrochimique en verre de petite capacité. Le couvercle de la cellule comporte cinq orifices dont deux pour l'entrée de gaz pour désaérer la solution et pour sa sortie. Les trois autres orifices permettent de fixer les trois électrodes nécessaires : le potentiel de l'électrode de travail, l'électrode auxiliaire assure le passage du courant dans la pile et sa mesure et l'électrode de référence c'est une électrode de mercure $\text{Hg}/\text{HgO}/1\text{M KOH}$ ($E=0.098\text{ V}$) Cette électrode possède un potentiel spécifique et constant ce qui permet d'imposer un potentiel. Les manipulations électrochimiques sont réalisées à température ambiante dans une cellule Metro hm à l'aide d'un potentiostat Voltalab 40 de marque PGZ.301. L'interface est piloté par ordinateur, utilisant logiciel voltaMaster4.

Les solutions électrolytiques sont constituées d'une solution de KOH (1M) et d'un mélange équimolaire de KOH (1M) et CH_3OH (1M). Avant chaque mesure les solutions

sont désaérées par barbotage d'azote pendant quelques minutes. Pour chaque courbe intensité-potentiel, le domaine de potentiel est choisi entre -1.5V et +1.5V, les voltammogrammes cycliques sont effectués dans les deux milieux à différents vitesses de balayage de potentiels à savoir : 5 ; 10 ; 20 ; 50 et 100 mV/s.

III.5.3. Etude par voltamétrie cyclique :

III.5.3.1. Influence de la vitesse de balayage des potentiels

sur la densité de courant:

Pour voir l'influence de la vitesse de balayage sur le transfert de charge à travers le film d'oxyde NiFe₂O₄ nous avons réalisé une étude par voltamétrie cyclique à différentes vitesses de balayage 5,10 et 20,50, 100 mV/s dans les deux milieux KOH et KOH + CH₃OH.

* Les Voltammogrammes cycliques dans la solution KOH (1M).

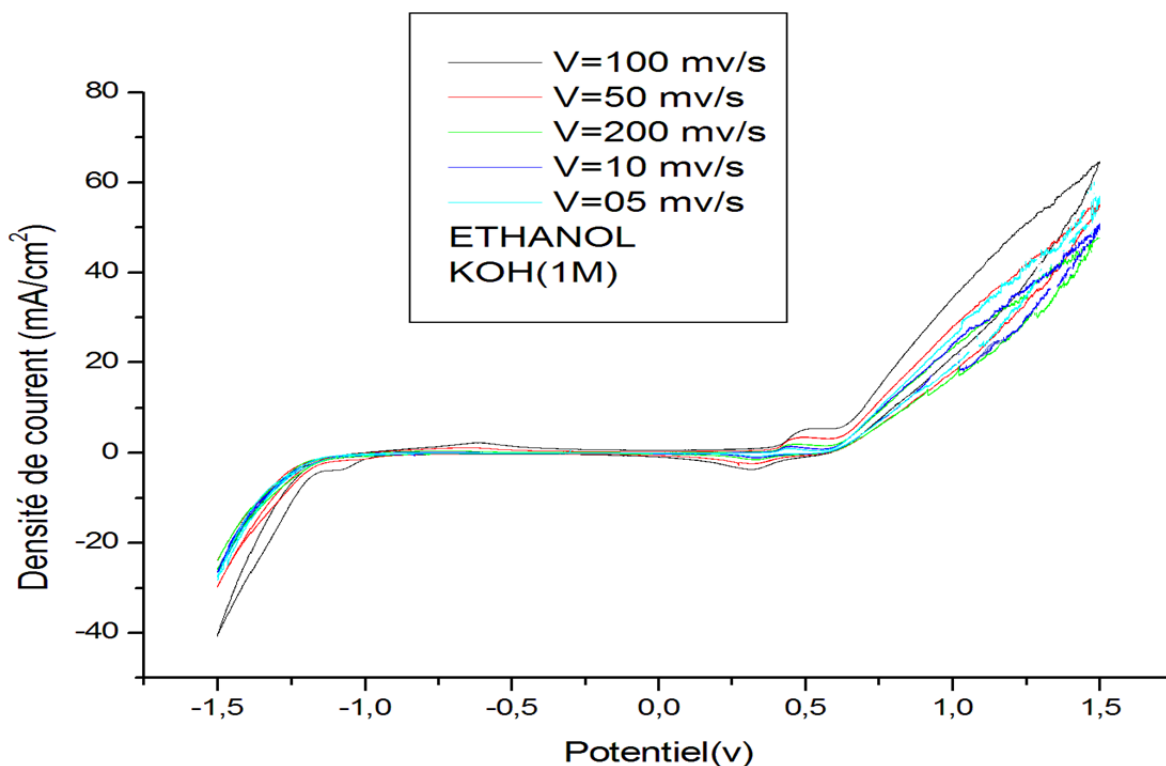


Figure III.13: voltammogrammes de l'oxyde NiFe₂O₄ à différentes vitesses dans

[KOH] =1M, T=25°C pour le solvant (E).

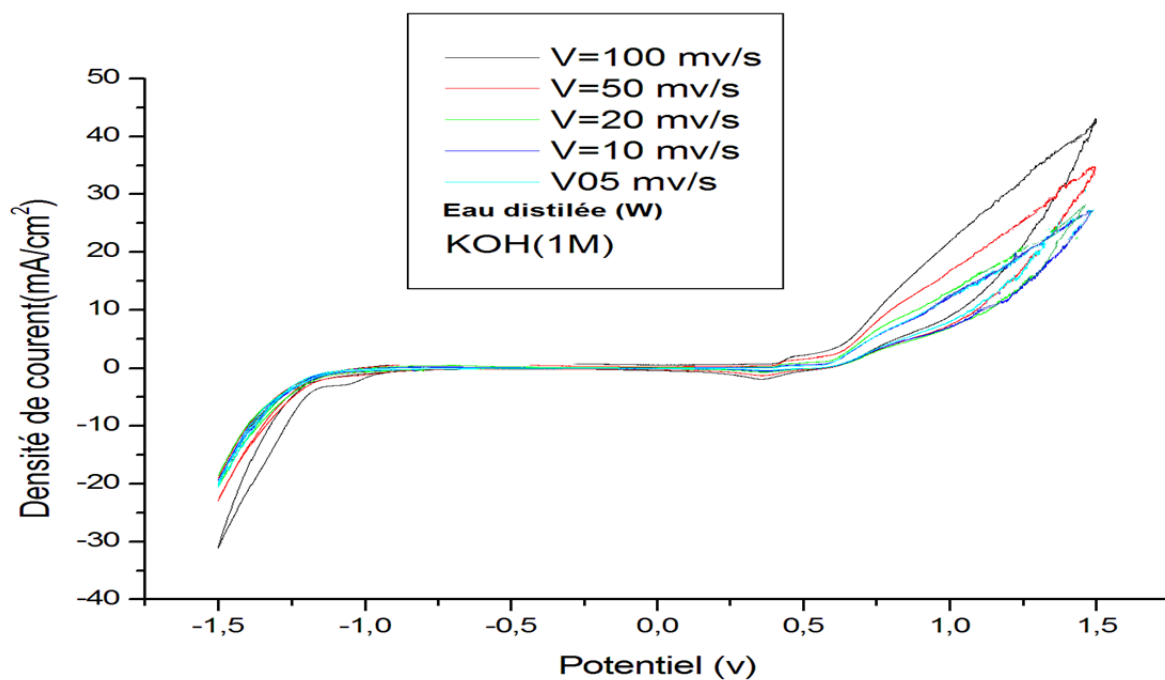


Figure III.14: voltammogrammes de l'oxyde NiFe_2O_4 à différentes vitesses dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$, $T = 25^\circ\text{C}$ pour le solvant (W).

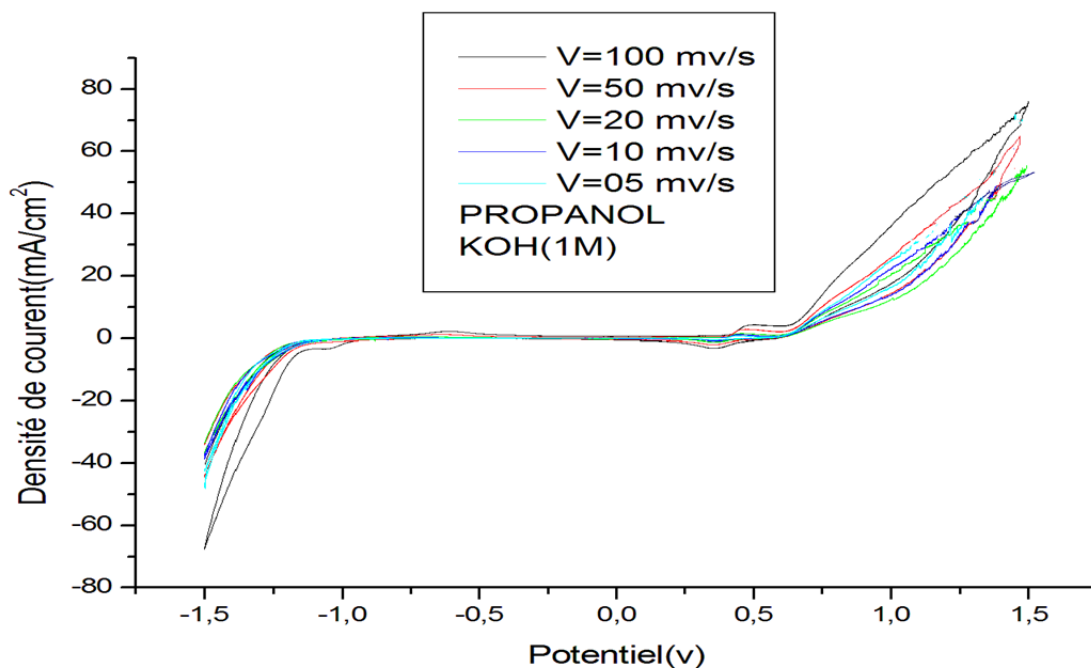


Figure III.15: voltammogrammes de l'oxyde NiFe_2O_4 à différentes vitesses dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$, $T = 25^\circ\text{C}$ pour le solvant (P).

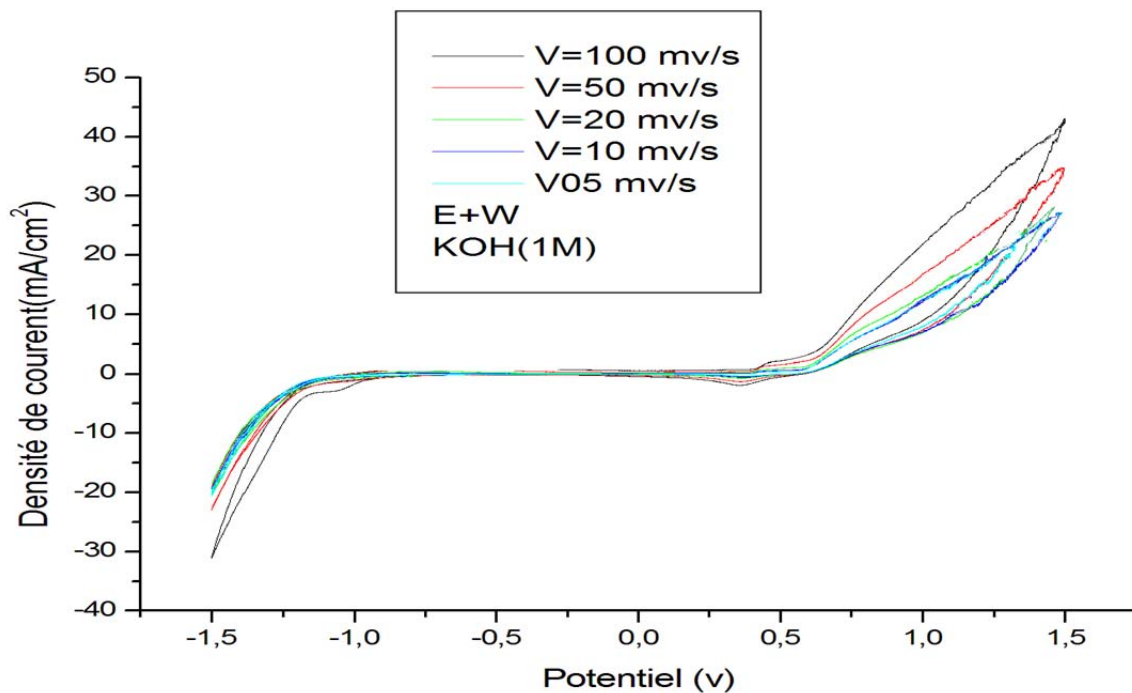


Figure III.16: voltammogrammes de l'oxyde NiFe_2O_4 à différentes vitesses dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$, $T=25^\circ\text{C}$ pour le solvant (E+W).

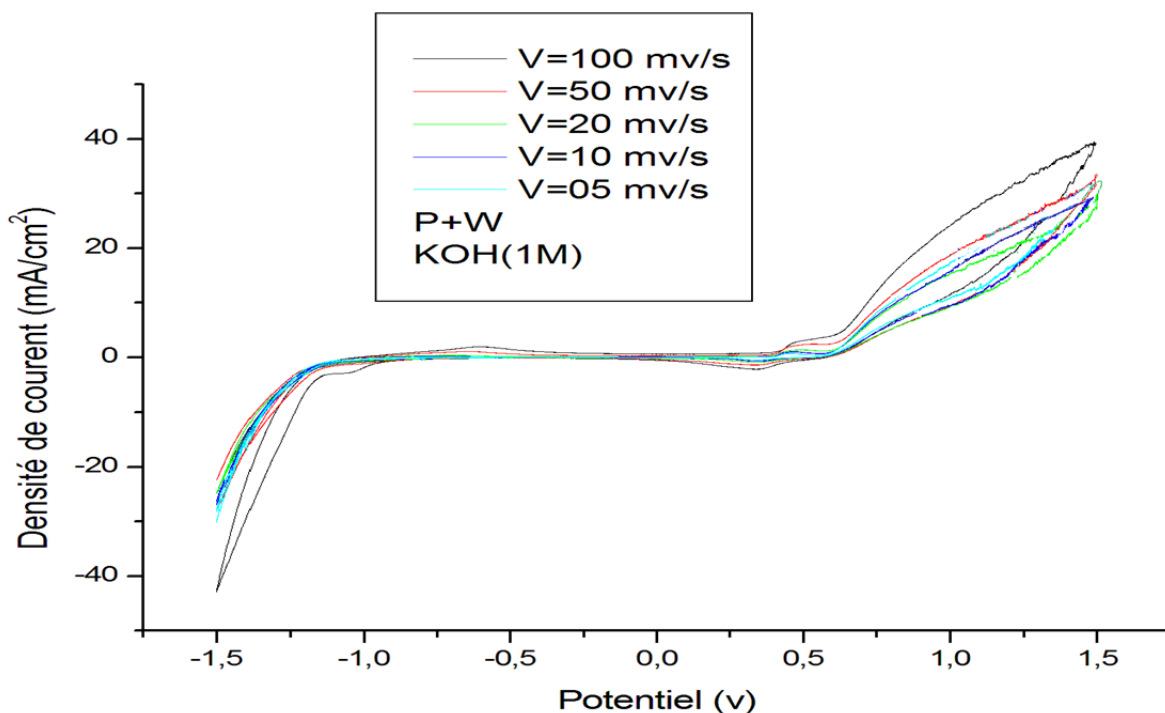


Figure III.17: voltammogrammes de l'oxyde NiFe_2O_4 à différentes vitesses dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$, $T=25^\circ\text{C}$ pour le solvant (P+W).

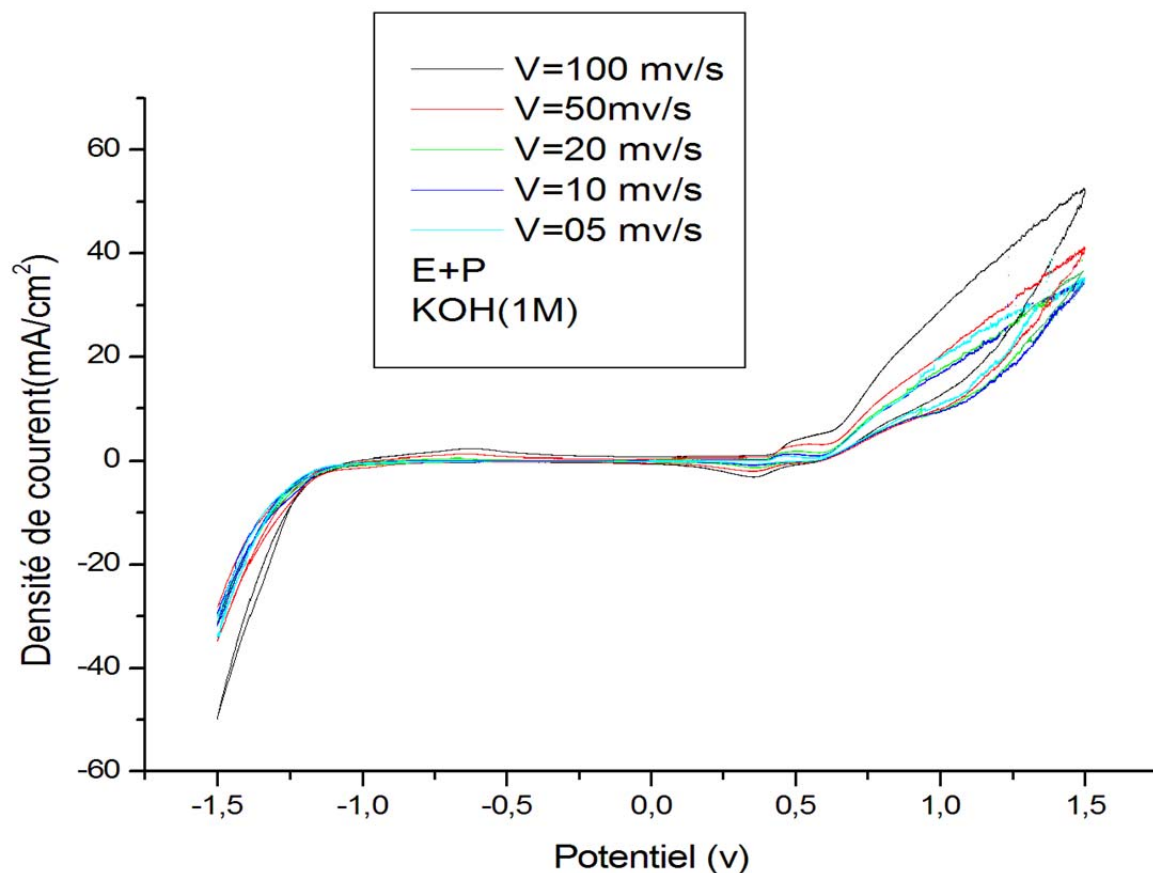


Figure III.18: voltammogrammes de l'oxyde NiFe_2O_4 à différentes vitesses dans $[\text{KOH}] = 1\text{M}$, $T=25^\circ\text{C}$ pour le solvant (E+P).

On remarque en général que ces électrodes ont un comportement qualitativement similaire. Les voltammogrammes présentent deux pics redox, l'un anodique à $550 \leq E_P \leq 750$ mV et l'autre cathodique correspondant à $350 \leq E_P \leq 500$ mV, avant l'initiation de la réaction d'évolution de l'oxygène.

Dans tous les cas le pic de réduction est observé à un potentiel inférieur. Ces pics sont probablement dû au couple $\text{Ni}(\text{II}) / \text{Ni}(\text{III})$ du support nickel. Ceci signifie que dans la branche anodique les ions OH^- sont électro-adsorbés sur les sites actifs $\text{Ni}(\text{III})$ de l'oxyde avant l'évolution de l'oxygène.

Les voltamogrammes cycliques dans le mélange des solutions

KOH (1M) et CH₃OH (1M)

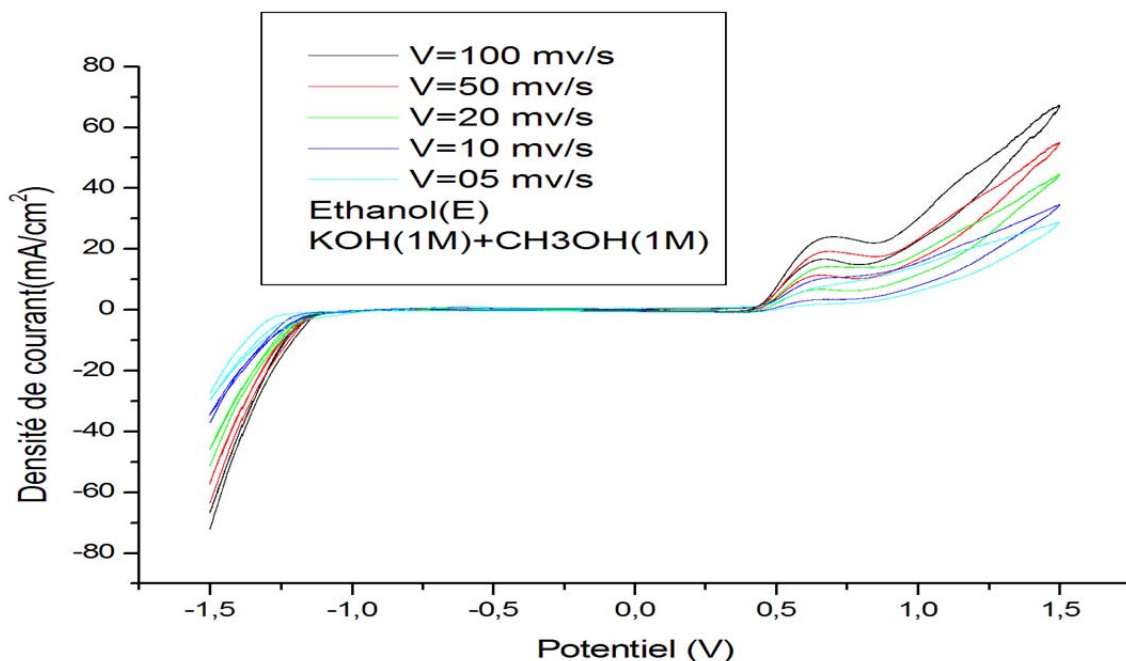


Figure III. 19: voltamogrammes de l'oxyde NiFe_2O_4 dans le mélange $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1$, $T = 25^\circ\text{C}$, pour le solvant (E).

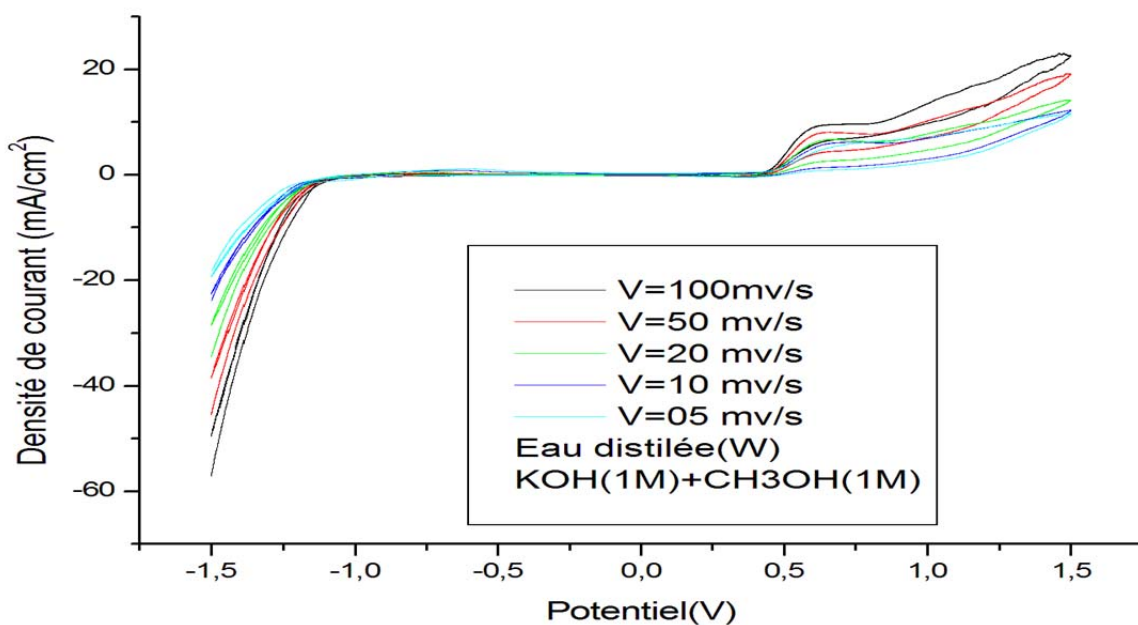


Figure III. 20: voltamogrammes de l'oxyde NiFe_2O_4 dans le mélange $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1$, $T = 25^\circ\text{C}$, pour le solvant (W).

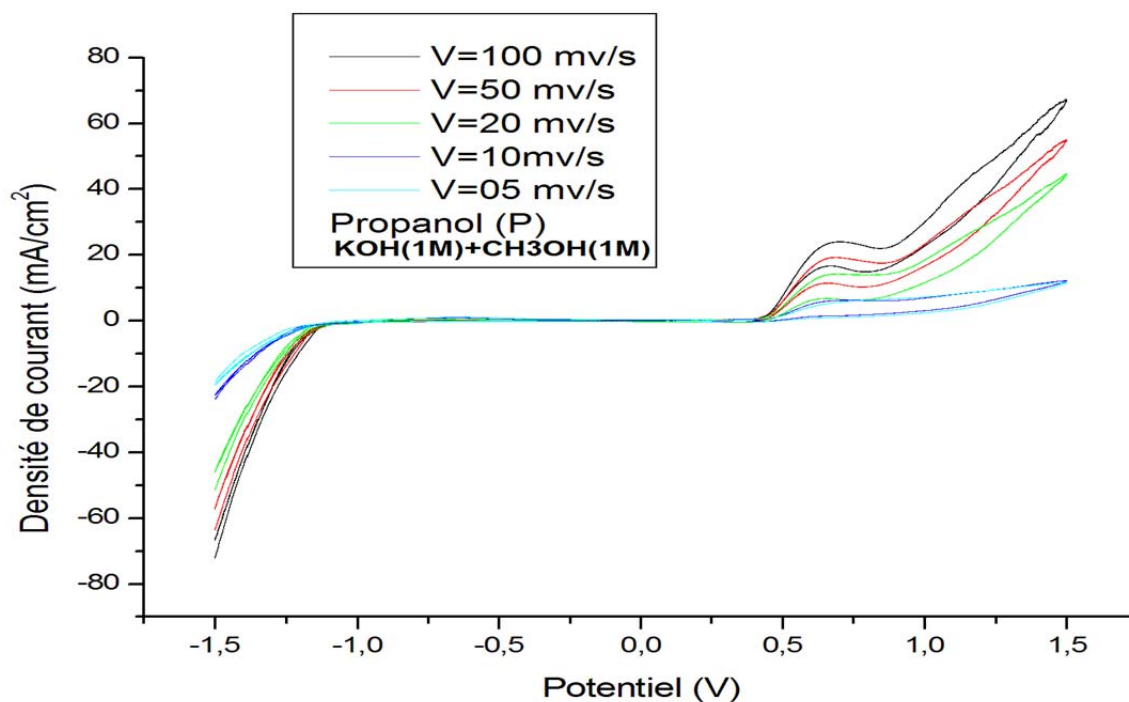


Figure III. 21: voltammogrammes de l'oxyde NiFe_2O_4 dans le mélange $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1$, $T = 25^\circ\text{C}$, pour le solvant (P).

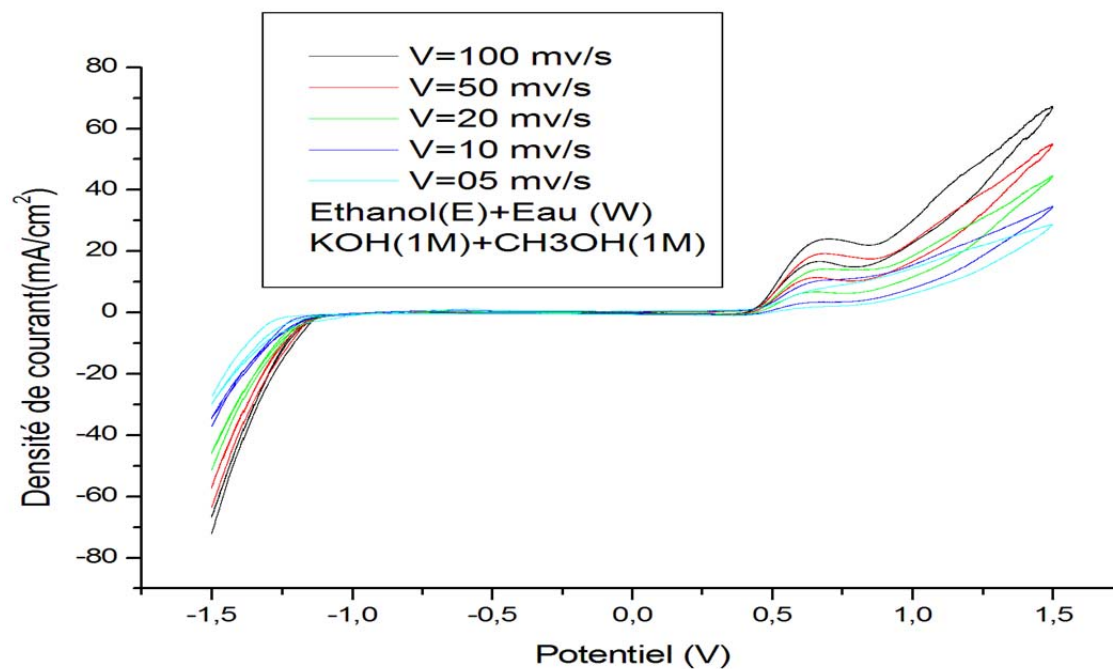


Figure III. 22: voltammogrammes de l'oxyde NiFe_2O_4 dans le mélange $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1$, $T = 25^\circ\text{C}$, pour le solvant (E+W).

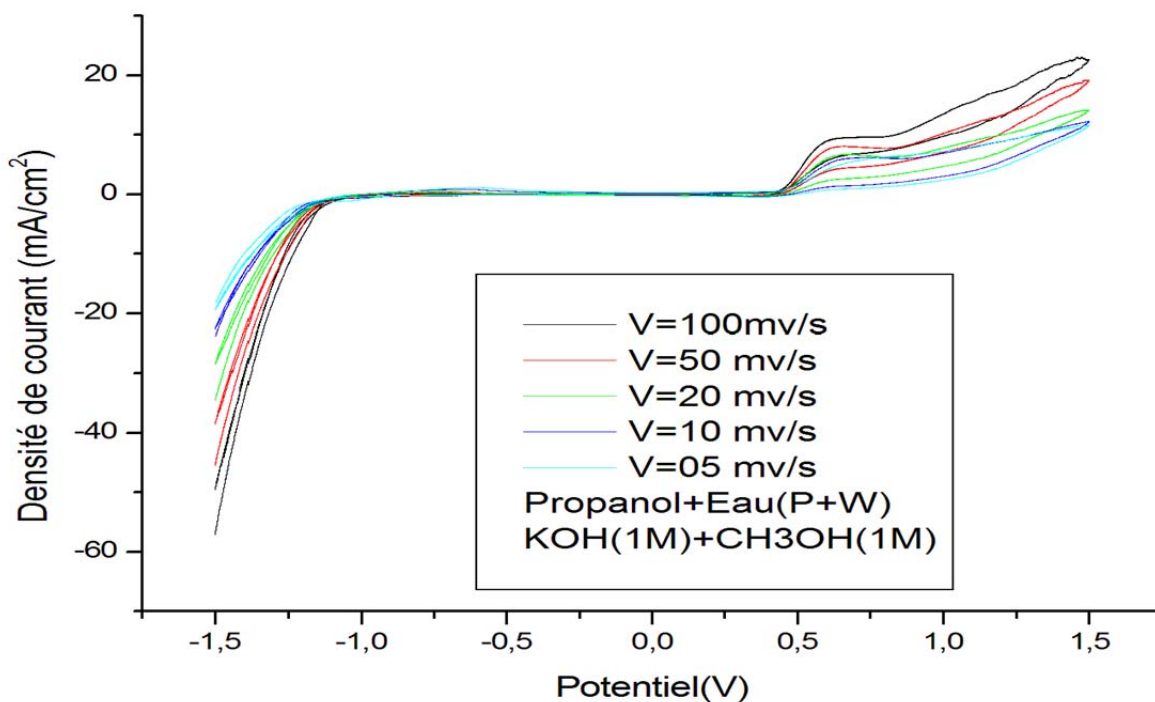


Figure III.23: voltammogrammes de l'oxyde NiFe_2O_4 dans le mélange $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1$, $T = 25^\circ\text{C}$, pour le solvant (P+W).

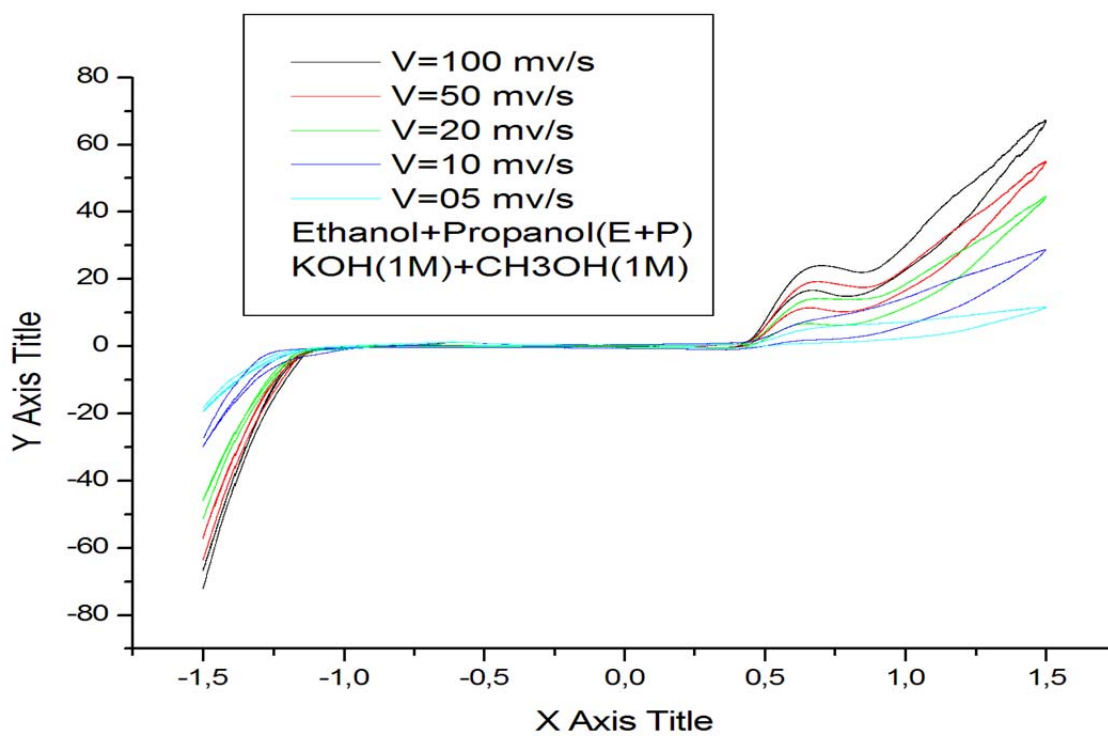


Figure III. 24: voltammogrammes de l'oxyde NiFe_2O_4 dans le mélange $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1$, $T = 25^\circ\text{C}$, pour le solvant (E+P).

Les voltammogrammes obtenus l'oxydation du méthanol produit seulement deux pics dans les balayages anodiques et cathodiques. Le premier obtenu dans la branche anodique que l'on indique par (A) apparait aux environs de 0.45 — 0.65 V.

Après la formation du pic, le courant anodique remonte immédiatement de nouveau correspondant à l'évolution de l'oxygène.

Dans le balayage cathodique, l'oxydation du méthanol recommence à un potentiel plus bas et produit un pic anodique (B) plus faible environs 0.25-0.45 V.

Tableaux.1 : Effet de la vitesse de balayage sur l'intensité de courant et le potentiel d'oxydation.

Ethanol	KOH(1M)		KOH(1M)+CH ₃ OH(1M)		
	Vitesse (mv/s)	E initiation (v)	I app (mA) E=0,8v	E initiation	Ep (v)
5	0,735	11,884	0,51	0,587	4,016
10	0,729	12,595	0,526	0,604	4,083
20	0,727	12,956	0,534	0,62	4,79
50	0,702	14,628	538	0,665	4,824
100	0,602	18,778	0,485	0,69	5,349

Eau distillée	KOH(1M)		KOH(1M)+CH ₃ OH(1M)		
	Vitesse (mv/s)	E initiation (v)	I app (mA) E=0,8v	E initiation	Ep (v)
5	0,698	11,053	0,55	0,624	4,194
10	0,692	11,437	0,55	0,641	4,21
20	0,686	12,043	0,55	0,674	4,32
50	0,677	14,79	0,571	0,71	5,11
100	0,656	20,312	0,608	0,727	5,349

Propanol	KOH(1M)		KOH(1M)+CH3OH(1M)		
Vitesse (mv/s)	E initiation (v)	I app (mA) E=0,8v	E initiation	Ep (v)	Ip (mA)
5	0,735	9,734	0,525	0,633	3,938
10	0,715	10,559	0,53	0,63	3,984
20	0,715	11,321	0,536	0,637	4,44
50	0,686	13,387	0,542	0,665	4,647
100	0,677	18,943	0,571	0,694	5,252

E+W	KOH(1M)		KOH(1M)+CH3OH(1M)		
Vitesse (mv/s)	E initiation (v)	I app (mA) E=0,8v	E initiation	Ep (v)	Ip (mA)
5	0,694	6,715	0,529	0,641	3,293
10	0,669	6,868	0,538	0,66	3,319
20	0,652	7,94	0,556	0,663	3,337
50	0,637	9,99	0,602	0,778	4,813
100	0,61	12,5	0,611	0,827	6,315

P+W	KOH(1M)		KOH(1M)+CH3OH(1M)		
Vitesse (mv/s)	E initiation (v)	I app (mA) E=0,8v	E initiation	Ep (v)	Ip (mA)
5	0,678	9,09	0,514	0,614	3,03
10	0,675	9,446	0,514	0,602	3,18
20	0,666	10,018	0,517	0,614	3,328
50	0,652	11,303	0,529	0,626	3,368
100	0,612	15,084	0,547	0,657	3,348

E+P	KOH(1M)		KOH(1M)+CH₃OH(1M)		
	E initiation(v)	I app (mA) E=0,8v	E initiation	Ep (v)	Ip (mA)
5	0,708	9,556	0,51	0,631	4,081
10	0,696	9,643	0,511	0,635	4,119
20	0,693	10,015	0,523	0,653	4,486
50	0,678	12,059	0,538	0,681	4,715
100	0,669	17,49	0,541	0,71	5,747

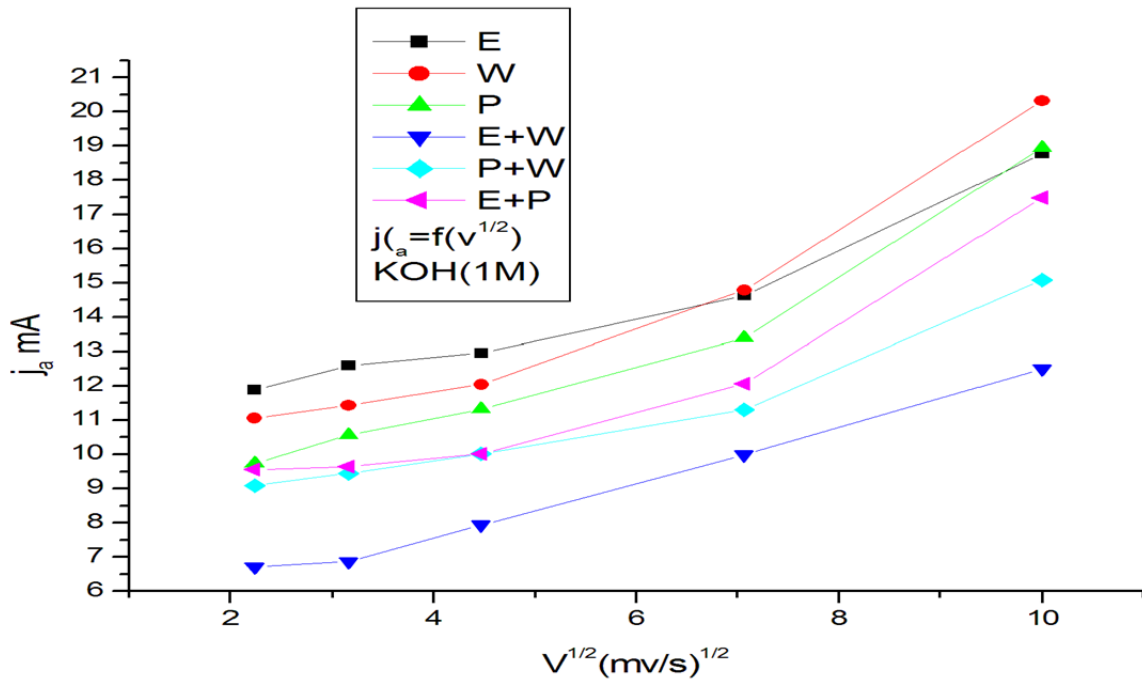


Figure III.25: Evolution de la densité de courant avec la racine carrée de la vitesse de balayage des potentiels, pour (E = 0.8 V) dans KOH (1M).

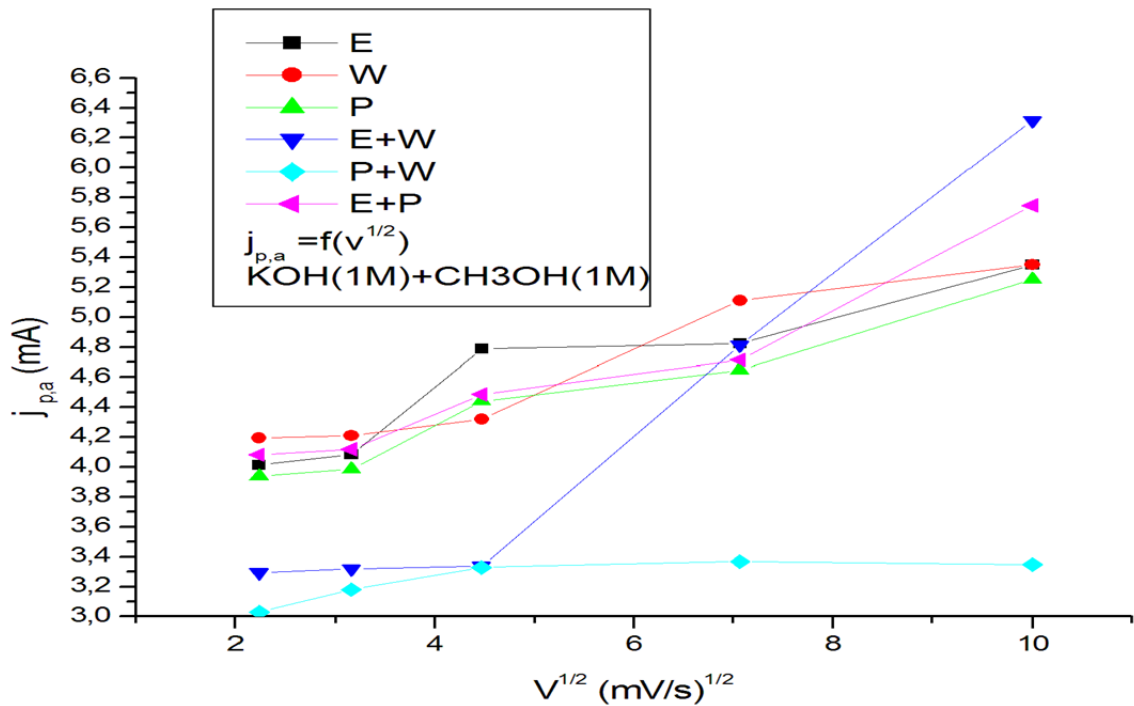


Figure III.26 : Evolution de la densité de courant (pic anodique) avec la racine carrée de la vitesse de balayage des potentiels, dans le mélange [KOH(1M) et CH3OH(1M)].

Les résultats obtenus pour les six solvants sont similaires et montrent une variation presque linéaire entre la racine carrée de la vitesse de balayage et la densité de courant est obtenue pour le pic (aller). Donc La densité de courant de pic (j_p , a) est proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de balayage pour le pic anodique (aller) dans les six solvants. Cette linéarité indique que la réaction redox à la surface est contrôlée par le processus de diffusion des ions dans le matériau.

III.5.3.2. Effet de la nature des solvants sur la densité de courant:

Les courbes montrent les voltamogrammes cycliques dans le milieu de KOH (1M) et dans le mélange équimolaire de KOH (1M) et CH_3OH (1M), pour les vitesses de balayage des potentiels constantes ($V = 20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$) :

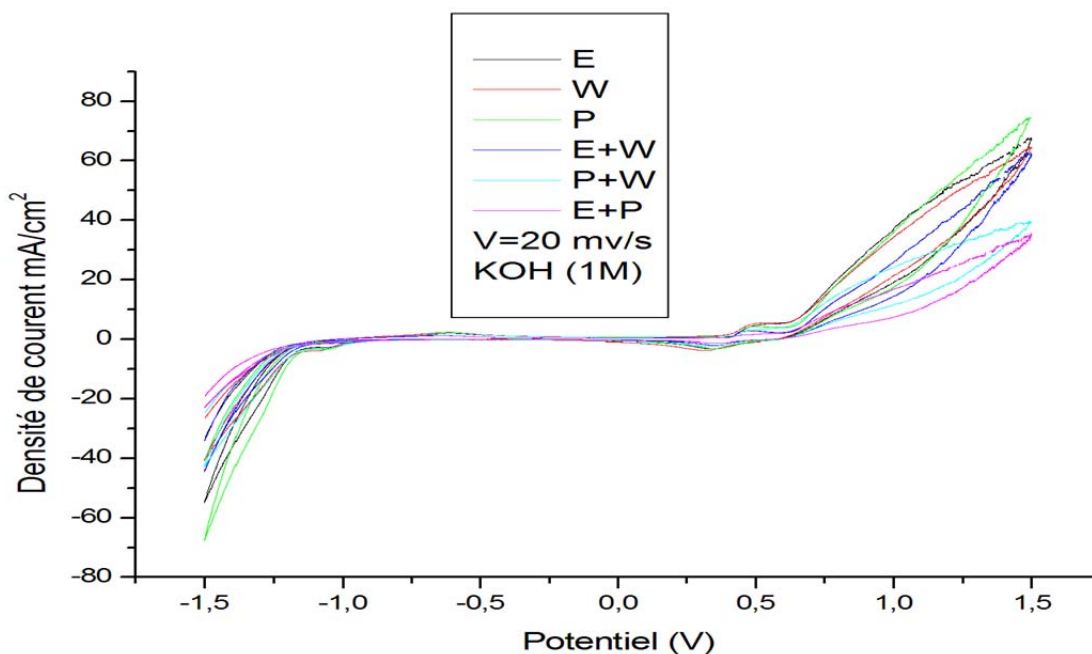


Figure III.27: voltamogrammes cycliques de l'oxyde NiFe_2O_4 , à différentes solvants à vitesses de balayage des potentiels: $V=20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ dans $\text{KOH}(1\text{M})$

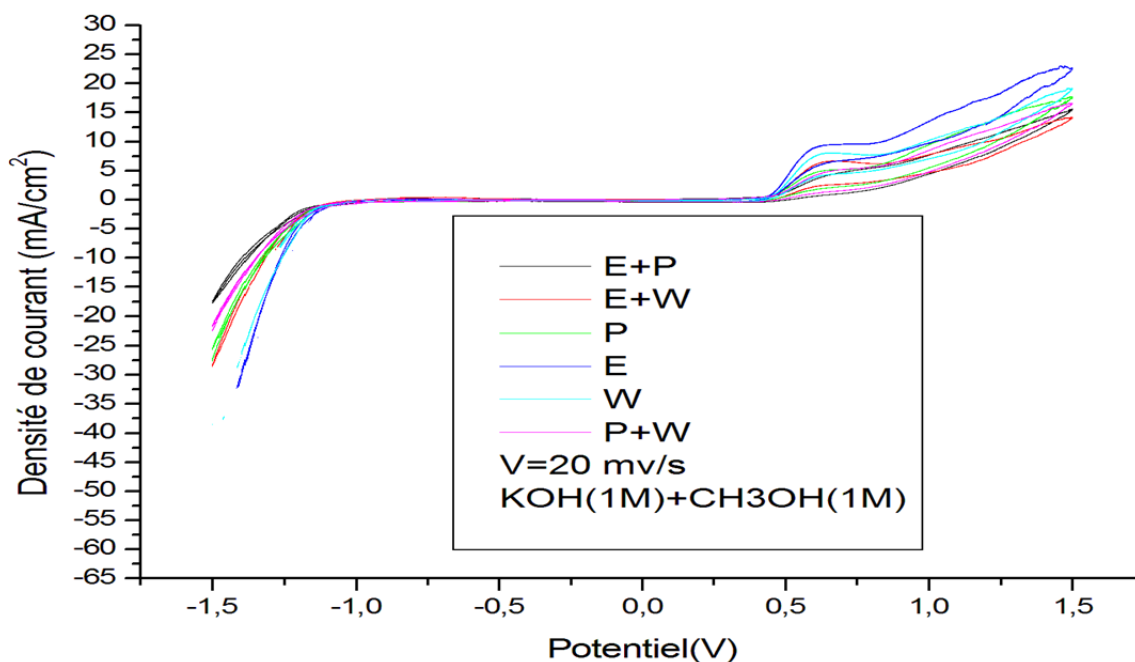


Figure III.28 : voltammogrammes cycliques de l'oxyde NiFe₂O₄, à différentes solvants à vitesses de balayage des potentiels: $V=20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ dans le mélange KOH(1M)+CH₃OH(1M).

Vitesse	solvants	KOH(1M)		KOH(1M)+CH ₃ OH(1M)		
		E initiation (v)	I app (mA) E=0,8v	E initiation	Ep (v)	Ip (mA)
20 mv/s	E	0,727	12,956	0,534	0,62	4,79
	W	0,686	12,043	0,55	0,674	4,32
	P	0,715	11,321	0,536	0,637	4,44
	E+W	0,652	7,94	0,556	0,663	3,337
	P+W	0,666	10,018	0,517	0,614	3,328
	E+P	0,693	10,015	0,523	0,653	4,486

Les voltammogrammes cycliques intensité-potential obtenus, pour les six solvants dans les deux milieux pour les vitesses de balayage des potentiels choisies ($20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$), montrent que la densité de courant j croit avec les solvants (E), (W), (P), (E+P) de l'oxyde donne un meilleur comportement électrochimique par rapport les solvants (P+W) et (E+W).

Concernant l'effet de solvants, la taille des grains obtenue pour certains solvants influe positivement sur la densité du courant.

III.5.4. Etude par chronoampérométrie :

La chronoampérométrie à potentiel constant est préférée pour cette étude. Cette technique offre une fenêtre de temps de manipulation beaucoup plus grande que la voltamétrie cyclique, et permettrait d'observer l'oxydation de molécules diffusant très lentement. Les électrolytes sont effectuées durant 60 minutes au même potentiel 600 mV, pour l'ensemble des six séries E, W, Pet E+W, P+W, E+P ce qui permet une comparaison des différents résultats obtenus. Ce potentiel permet l'oxydation de l'électrolyte électroactive utilisée dans cette étude.

Avec les mêmes conditions expérimentales que celles décrites au chapitre II, les chronoampérogrammes obtenus pour le système NiFe_2O_4 , dans les milieux considérés sont présentés sur la figure ci-dessous.

Le potentiel imposé pour les électrolyses, déduit des voltamogrammes cycliques précédents correspond au potentiel proche du pic d'oxydation anodique est de 0.6 V environ.

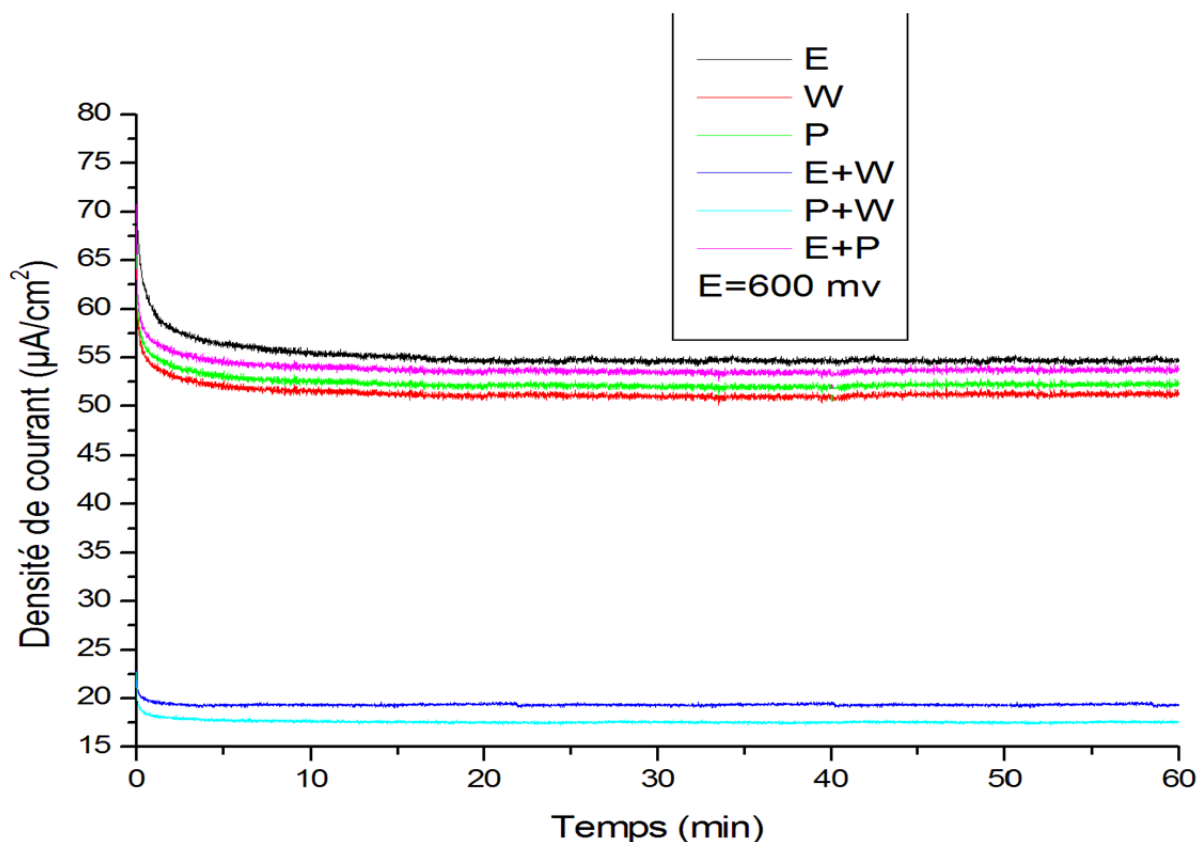


Figure.III.29 : Chronoampérogrammes de l'oxyde NiFe_2O_4 immergée dans le milieu équimolaire [KOH (1M)+ CH_3OH (1M)], ($E_{\text{imposé}} = 0.6 \text{ V} / \text{ECS}$) pour la série E.

Sur les figures ci- dessus, les courbes sont obtenues pour le système composé uniquement d'électrolyte correspondant à l'oxydation du méthanol.

Dans tous les cas, on observe chute importante dans la première minute puis une diminution progressive de la densité de courant résultante de la désactivation de l'électrode donc de la réaction chimique d'oxydation formant une couche d'oxyde empêchant les sites d'interagir avec les substances actives. Au-delà de deuxième minute on observe une stabilité relative. La densité de courant des électrodes des solvants E,W,P,E+P est plus élevée que celle des solvants E+W ,P+W. l'activité de les échantillons E,W,P,E+P est la plus performante, ce qui est en accord avec les résultats précédents trouvés par votammétrie cyclique.

III.6. Cinétique des courbes de polarisation :

Afin d'étudier les propriétés électrocatalytiques des matériaux étudiés nous avons tracé des courbes de polarisation courant-potentiel qui donnent en outre accès aux paramètres cinétiques des réactions d'oxydo-réduction à savoir la pente de Tafel (coefficient de Tafel βA), le coefficient de transfert α , et la densité de courant d'échange j_0 .

La relation de Tafel n'est valable que pour un système dont le transfert de charge, soit les réactions d'oxydo-réduction constituent l'étape limitant [10].

Les paramètres cinétiques sont déduits des courbes de polarisation en considérant un comportement de Tafel des matériaux dans le domaine d'application de la loi de Butler-Volmer. Une telle droite de Tafel associée à une réaction d'oxydation est représentée dans les figures ci-dessous des deux séries W et E.

*Les courbes de polarisation anodique des séries W et E pour la vitesse de balayage 20 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

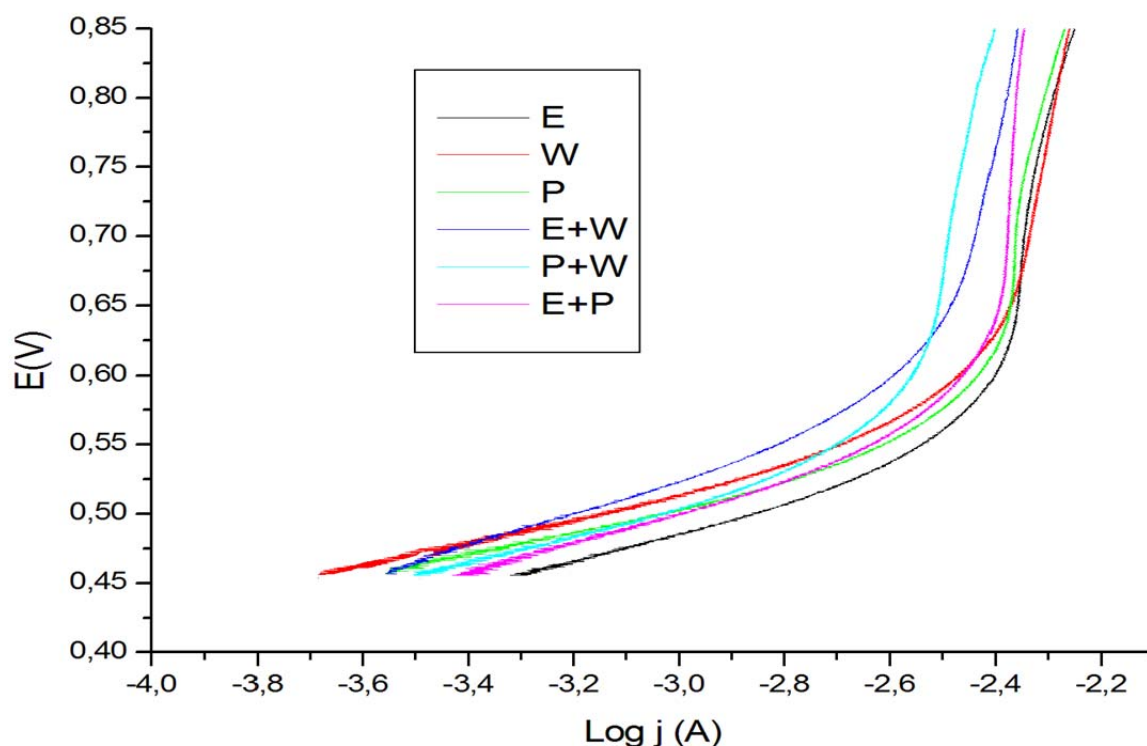


Figure.III.30 : Tracé $E = f(\log j)$ à $V = 20 \text{ mV/s}$ à différents solvants dans le mélange $[\text{KOH}(1\text{M}) \text{ et } \text{CH}_3\text{OH}(1\text{M})]$.

Les paramètres cinétiques pour l'évolution d'oxygène sur électrode d'oxyde sont rassemblés dans le Tableau suivant :

Echantillon	E	W	P	E+W	P+W	E+P
Pente (coefficient de Tafel) $\beta_A = 2.3 RT / \alpha F$	0,113	0,11907	0,11882	0,1264	0,13119	0,11761
L'ordonné à l'origine a (V) $a = -2.3 RT / \alpha F$	0,51425	0,50325	0,486	0,50075	0,523	0,50275
Coefficient de transfert de charge anodique : $\alpha=0.059/\beta_A$	0,52212	0,4955	0,49654	0,46677	0,44973	0,501658
Densité du courant d'échange $J_0 = 10^{-a/\beta_A} (\mu A.cm^{-2})$	28,152	59,375	81,25	109,375	103,125	13,0002

Tableau.2: paramètres cinétiques pour l'évolution d'oxygène sur l'électrode d'oxyde, pour la vitesse de balayage ($V = 20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$), pour la série E dans

le mélange de KOH(1M) et CH₃OH(1M).

On observe, pour l'ensemble des électrodes, une évolution de l'électroactivité vis-à-vis de l'oxydation du méthanol. Les résultats démontrent dans les six solvants que les échantillons E ,W,P,E+P présentent le plus d'activité électro catalytique. Ceci est confirmé par les pentes de Tafel obtenues selon la nature du solvant. Ces résultats sont en accord avec la littérature qui montrent qu'un le solvant génère des lacunes anioniques de manière intrinsèque. Ces derniers jouent probablement de nouveaux sites actifs agissant favorablement sur les performances catalytiques de cet oxyde.

De même l'activité électrocatalytique des électrodes du solvant E,W,P,E+P est supérieure à celle des électrodes du solvant E+W, P+W.

Références:

- [1] Ch. Turquat, Ch. Leroux, A. Gloter, V.Serin and G. Nihoul, International Journal of Inorganic Materials, 3, 1025 (2001).
- [2] Z.Marcos, L.David.chem.Mater.12(2000)2763.
- [3] P.Irena.M.Darko, D.Miha, chem..Mater, 17(2005)2953.
- [4] N.Serpone, E.Pellizzeui, photocatalytique: Fundamental and applications, wiley publisher 1989.
- [5] P.Navard, J.-M. Haudin, J. Therm. Anal. Calorim, 29, 405 (1984)
- [6]. Adam, A; Ali, Z; Abdeltwab, E; Abbasa, Y. J. Ovonic Research 2009, 5, 157 - 165.
- [7]. Hankare, P.P; Sankpal, U.B; Patil, R.P; MullaI, S; Sasikala, R; Tripathi, A.K; Garadkar, K.M.; J. Alloys & Comp. 2010, 496, 256-260
- [8] H.Han,H.Tachikawa; Electrochemical of thiols at single-wall carbon nanotubes and PQQ modified electrodes.Front.Biosci, 10 (2005) 931.939.
- [9] W.T.Suarez,L.H.Marcolino Jr.,O.Fatibello-Filho, voltammetric determination of Nacetyl cystéine using a carbon poste electrode modified with copper (II) Hexacyano ferrate (III) Microchem.J.82(2006)163-167.
- [10] Bard A J. , Faulker L.R. ,Electrochemical methods, 2e ed , J.Wiley. New York, 2001, p.669.

CONCLUSION GENERALE



CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans notre travail, l'élaboration de nos matériaux par la méthode de synthèse dite sol-gel ou (aux-citrates) à différents solvants et la caractérisation physicochimique du système NiFe_2O_4 ; ont été caractérisés par plusieurs techniques (ATD/ATG, FTIR, DRX, et granulométrie laser, voltamétrie cyclique, chronoampérométrie), nous ont permis d'arriver aux conclusions suivantes :

* L'étude par diffraction des rayons X, a permis d'identifier la phase du système NiFe_2O_4 à partir d'une température de calcination 900°C , l'influence du solvant à différentes température sur la formation de la phase pure, a été confirmée.

- Les températures de formation la phase pure pour chaque solvant, ont été déterminés (E : $T=950^\circ\text{C}$) (W : $T=1100^\circ\text{C}$) , (P : $T=900^\circ\text{C}$), (E+W : $T=950^\circ\text{C}$) , (P+W : $T=1000^\circ\text{C}$), (P+W : 1050°C). Les paramètres de maille a, b, c et le volume (V) et La taille moyenne des cristallites pour les différents solvants, sont proches

* L'analyse thermogravimétrique et différentielle (ATG/ATD) nous a permis de d'identifier les différentes transformations qui ont lieu au cours d'un cycle de chauffage et la température de calcination correspondante au passage du précurseur à la forme oxyde qui commence à partir de 500°C pour les solvants E , W, E+P et 410°C pour le solvant P, et 360°C pour le solvant E+W , et 480°C pour le solvant P+W , et de déterminer le domaine de stabilité de la phase spinelle pure.

* Les spectres infrarouges (IR) relative à l'oxyde NiFe_2O_4 montrent que deux bandes sont observées, la première bande d'absorption 460 cm^{-1} vibration de la liaison Ni-O octaédrique, et la deuxième bande d'absorption 760 cm^{-1} vibration de la liaison Fe-O tétraédrique.

* L'analyse par granulométrie laser, a permis que les distributions des diamètres moyens des grains présentent deux populations pour l'oxyde NiFe_2O_4 .

* D'autre part, l'étude du comportement électrochimique sur des électrodes à base d'oxyde NiFe_2O_4 élaborée à différentes solvants, caractérisés par deux techniques montrent que:

- La voltammétrie cyclique, nous a permis de caractériser l'interface des électrodes étudiées en deux milieux : dans la solution de KOH (1M); et dans le mélange équimolaire formée par KOH (1M) et le méthanol CH_3OH (1M). L'étude du comportement électrochimique de ces échantillons de l'oxyde vis-à-vis de la réduction et l'oxydation du méthanol montre que les densités de courants cathodique et anodique donne les meilleurs valeurs de densités de courant dans les solvant E,W,P,E+P.

- La chronoampérométrie, confirme elle aussi que pour les solvant E,W,P,E+P donne la meilleure activité catalytique.

Résumé:

Ce travail de recherche s'intéresse l'étude de l'effet des conditions de synthèse (solvant) sur les propriétés de l'oxyde mixte NiFe_2O_4 . les échantillons d'oxyde ont été préparé par voie sol-gel. les résultats de l'analyse thermique différentielles(ATD) et l'analyse thermogravimétrique (TGA) indiquent que la formation de l'oxyde commence a 550°C .les spectres de diffraction de rayon X confirme la formation de la phase spinelle(la température de la phase pure pour chaque solvant : éthanol E($T=950^\circ\text{C}$) ; eau distillée W($T=1100^\circ\text{C}$) ; propanol P($T=900^\circ\text{C}$) et mélange de solvants : E+W($T=950^\circ\text{C}$) ; E+P($T=1050^\circ\text{C}$) ; P+W($T=1000^\circ\text{C}$)). L'analyse par spectroscopie IR montre que les échantillons présente deux modes de vibration actif a 450cm^{-1} pour la liaison Ni-O octaédrique et 770cm^{-1} pour la liaison Fe-O tétraédrique .l'analyse par granulométrie laser donné même taille et même surface spécifique pour tout les solvants. L'étude électrochimique par voltamètre cyclique et chronoamperométrie montre que les échantillons E,W ,P ,E+P présente la meilleur activité catalytique par apport les échantillons E+W,P+W pour l'évolution d'oxygène et l'oxydation de méthanol.

Mots de clés : NiFe_2O_4 ;spinelle ;diffraction X ;analyse thermique ;propriété électrochimiques.

Abstract :

This research is deling with the study of the effect of synthesis conditions (solvent) on the properties of the mixed oxide NiFe_2O_4 . Samples were prepared by sol-gel. the results of the thermal analysis differentials (TDA) and the thermogravimetric analysis (TGA) indicate that the formation of oxide starts at 550°C . spectra of diffraction of x-ray confirms the formation of the phase spinel (the temperature of the pure phase for each solvent: ethanol E ($T=950^\circ\text{C}$); distilled water W ($T=1100^\circ\text{C}$); propanol P ($T=900^\circ\text{C}$) and mixes solvents: E+W ($T=950^\circ\text{C}$); E+P ($T=1050^\circ\text{C}$); P+W ($T=1000^\circ\text{C}$)). The analysis by IR spectroscopy shows that the samples presents two moods of vibration credit has 450cm^{-1} for the octahedral N-O and 770cm^{-1} for the tetrahedral Fe-O. the given analisis by laser granunometry either in size or in specific surface for all solvents. The electrochemical study by cyclic voltameter and chrono-amperometry shows that samples E, W, P, E+P presents the best catalytic activity in comparaison to the samples E+W, P+W for the oxygen evolution and the methanol oxidation.

keywords: NiFe_2O_4 , spinel, X-rays diffraction ,analyzes thermal, electrochemical.

ملخص

هذا العمل يركز إلى دراسة تأثير شروط التحضير (المذيبات) على خصائص الأكسيد NiFe_2O_4 . لقد تم تحضير عينات منه عن طريق صول-جل. التحليل الحراري(ATG/ATD) يشير إلى أن تكوين الأكسيد يبدأ في 550°C و أطيف الأشعة السينية(RX) تؤكد تشكيل طور السبينل(درجة حرارة تشكيل طور الأكسيد لكل مذيب: ethanol E($T=950^\circ\text{C}$) ; eau distillée W($T=1100^\circ\text{C}$) ; PROPANOL P($T=900^\circ\text{C}$) et mélange de solvants : E+W($T=950^\circ\text{C}$) ; E+P($T=1050^\circ\text{C}$) ; P+W($T=1000^\circ\text{C}$)). بواسطة مطيافية تحت الحمراء IR تبين ان جميع العينات تظهر نوعين من الذبذبات النشطة 450سم^{-1} للرابطة(Ni-O) ثمانية الأوجه و 770سم^{-1} للرابطة (Fe-O) رباعية الأوجه. تبين الدراسة الكهروكيميائية باستخدام طريقتي سيكلوفولتامترية و كرونوامبيرومترية أن العينات(E,W ,P ,E+P) لها أفضل نشاط التحفيز بالنسبة للعينات (E+W,P+W) لتطور الأكسجين و أكسدة الميثانول..
الكلمات المفتاحية : NiFe_2O_4 , سبينل , الأشعة السينية , التحليل الحراري , الخصائص الكهروكيميائية.