

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de L'enseignement Supérieur et de La Recherche

Scientifique

Université Mohamed Khider-Biskra
Faculté des Sciences Exactes et des
Sciences de la Nature et de la Vie
Département: Sciences de la Matière
Réf :



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم الدقيقة وعلوم
الطبيعة والحياة
قسم: علوم المادة
المرجع :

Thèse présentée en vue de l'obtention
du diplôme de

Doctorat en Sciences : Chimie

Option : Chimie des Matériaux

Synthèse et propriétés physicochimiques d'oxydes de structure Spinelle

Présentée par :

DERRADJI SAHNOUNE

Soutenue le : 19/06/2022. Devant la commission d'examen :

Mr. Dibi Amar	Professeur	Univ.Batna	Président
Mr. Omari Mahmoud	Professeur	Univ.Biskra	Rapporteur
Mr. Barkat Djamel	Professeur	Univ.Biskra	Examineur
Mr. Saidi Mokhtar	Professeur	Univ.Ouargla	Examineur

Année universitaire 2021-2022

REMERCIEMENTS

Remercions Dieu le tout puissant de m'avoir donné persévérance et volonté pour mener à bien ce travail de thèse.

*Le travail décrit dans cette thèse s'est déroulé au sein du laboratoire de chimie moléculaire et environnement de l'université Mohamed Khider de Biskra, sous la direction du professeur **Mahmoud Omari**, à qui je témoigne ma sincère reconnaissance pour m'avoir initié sur ce sujet et l'aide précieuse qu'il m'a apporté. Sa rigueur scientifique et sa disponibilité ainsi que ses qualités humaines n'ont cessé de me motiver pour l'accomplissement de ce travail.*

*J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur **Dibi Amar**, professeur à l'université de Batna, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.*

*Je tiens à exprimer ma plus vive reconnaissance à Monsieur, **Barkat Djamel** professeur à L'université de Biskra d'avoir accepté de juger ce travail et de participer à ce jury.*

*Mes vifs remerciements à Messieurs **Saidi Mokhtar** professeur à l'université de Ouargla pour l'intérêt qu'ils ont portés à ce travail et l'honneur qu'ils m'ont fait par leur participation au jury.*

Un grand remerciement à l'ensemble des chercheurs doctorants de l'équipe du laboratoire laboratoire de chimie moléculaire et environnement de l'université Mohamed Khider de Biskra.

Dédicaces

Je dédie ce travail à mes chers parents.

À mes frères. À mes sœurs. À toute ma famille.

À mes amis.

À mes collègues.

Sommaire

Introduction générale

Introduction générale.....	6
Référence.....	8

Chapitre 1 : Etude bibliographique

I. Conceptions et description générale.....	10
I.1. La structure spinelle.....	10
I.2. Défauts dans la structure spinelle.....	18
I.2.1. Description des défauts dans les cristaux.....	18
I.2.2. Défauts ponctuels.....	19
I.2.3. Association des défauts ponctuels.....	19
I.2.4. Mécanisme de la diffusion des défauts.....	20
I.3. Les Ferrites et leurs symétries structurales.....	21
I.3.1. Les Ferrites de spinelles (les ferrites cubiques).....	21
I.3.2. Les Ferrites de spinelles normales.....	22
I.3.3. Les Ferrites de spinelles mélangés	22
I.3.4. Les Ferrites de spinelles d'Inverses.....	23

I.3.5 Les Ferrites de grenats.....	23
I.3.6 Les Ferrites hexagonales.....	24
I.4 Fondement de la théorie du champ cristallin.....	24
I.5. La superstructure des spinelles : Ordre à longue portée des cations	30
I.6. Solutions solides des spinelles.....	31
I.7. Spinelles géométriquement distordus.....	32
I.8. Les oxydes de fer.....	34
I.8.1 Maghémite, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	34
I.8.2 Hématite, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	35
I.8.3 Géothite, $\alpha\text{-FeOOH}$	36
I.9 Propriétés physico-chimiques de la structure spinelle.....	36
I.9.1 Propriétés électriques.....	36
I.9.2 Propriétés diélectriques.....	40
I.9.3. Propriétés magnétiques.....	42
I.10 Processus de stockage de l'énergie électrique.....	44
I.10.1 La double couche électrochimique.....	44
I.10.2 L'adsorption.....	46
I.10.3 L'oxydoréduction et la pseudocapacité.....	47
I.11 Electrodes à base d'oxydes de métaux pour le stockage d'énergie.....	48
I.12 Electrolyse de l'eau	49
Référence.....	51

Chapitre 2 : Techniques expérimentales de synthèse et caractérisations

I. Généralités sur les méthodes de synthèse.....	57
I.1.Méthode Sol-Gel.....	58
I.2.Méthode Sol-Gel hydrothermal.....	61
I.3. La Co-précipitation.....	62
I.4. Synthèse en microémulsion.....	62
I.5. Décomposition thermique.....	63
II. Méthodes de caractérisations.....	63
II.1 Analyses Thermique (ATD) et (ATG).....	63
II.2. Diffraction des rayons X - Méthode des poudres.....	65
II.2.1. Analyse d'un diagramme de diffraction X sur poudre.....	65
II.2.2. Taille moyenne de cristallites.....	66
II.2.3. Paramètre de maille.....	67
II.3. Spectroscopie infrarouge (IR).....	67
II.4. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	68
II.5. Caractérisations électrochimiques.....	69
II.5.1 Matériel électrochimique	69
II.5.2 Procédures électrochimiques.....	71
Références.....	76

Chapitre III : Résultats et discussions

I. Introduction	78
II. Préparation de l'oxyde $\text{NiFe}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ par voie sol-gel.....	78
III. Caractérisation structurale des poudres	80
III.1. Analyse thermique (ATG/ATD) du précurseur.....	80
III.2. Analyses par diffraction des rayons X.....	81
III .3. Analyse par spectroscopie infrarouge.....	87
III.4. Analyse microstructurale des oxydes(MEB).....	88
III. 6. Etude électrochimique.....	91
Référence.....	99
Conclusion générale.....	102

Introduction

Générale

Introduction générale

La recherche de nouveaux matériaux stables performants dans le domaine de la catalyse hétérogène est devenue un enjeu économique très important. En effet, la majorité des axes de recherche actuelle visent à rentabiliser les procédés de synthèse et à économiser le temps et surtout le coût, tout en préservant le catalyseur et son efficacité.

Les spinelles représentent une famille très importante de ces matériaux. Ils sont connus par leurs diverses propriétés physicochimiques et les applications technologiques. Ces matériaux sont caractérisés aussi par une grande transmissibilité dans le spectre visible et par d'excellentes propriétés électriques. Ils sont des semi-conducteurs avec un gap d'énergie assez important. Par conséquent, ils sont utilisés dans de nombreux dispositifs tels que les piles à combustibles, et les piles solaires, et bien d'autres.

Les piles à combustible sont des systèmes de génération électrique qui convertissent directement l'énergie chimique en énergie électrique. Il s'agit de systèmes attractifs du fait de leur rendement élevé, de la flexibilité d'utilisation du combustible et de la faible pollution générée lorsqu'ils fonctionnent avec de l'hydrogène comme combustible [1]. Le cœur de pile est constitué de deux électrodes, l'anode et cathode, séparées par une membrane d'électrolyte. L'anode est le centre de la réaction d'oxydation du combustible, et la cathode est l'électrode où se produit la réaction de réduction de l'oxygène.

Pour les piles à combustible à oxyde électrolyte solide, les trois matériaux céramiques sont conducteurs ioniques et/ou électroniques à hautes températures (600–1000 °C). Par rapport aux batteries classiques, les piles à combustible fournissent de plus hautes densités d'énergie et peuvent être "rechargées" plus aisément. En effet, une pile à combustible se différencie des autres piles par le fait que les réactifs sont fournis en permanence au système. Une pile classique se décharge suite à la consommation des matériaux d'électrode, réactifs de la réaction électrochimique qui fournit le courant électrique. Dans une pile à combustible, le cœur de pile (électrodes, électrolyte) ne réagit pas et n'est pas modifié dans le temps.

L'industrie des piles à combustible, qui sont des systèmes électrochimiques servant à convertir l'énergie des réactions chimiques sous forme d'énergie électrique. Cette technologie est plus récente et en progression intensive, utilisant principalement l'hydrogène comme combustible [2]. Le principe de fonctionnement des piles à combustible a été développé par Sir William Grove en 1839, en utilisant l'hydrogène comme carburant. Ce n'est toutefois qu'en 1959 que l'ingénieur Francis Bacon a concrètement développé une pile à combustible de 5kW.

Les spinelles trouvent aussi des applications dans le domaine de la catalyse (Co_3O_4 est présent dans les pots catalytiques), en tant que pigments (CoAl_2O_4 , bleu de cobalt), les aimants naturels (Fe_3O_4) et plus largement les ferrites de formule MFe_2O_4 , M étant un métal divalent.

Les propriétés catalytiques des oxydes spinelles dépendent fondamentalement de la nature des ions et de leur valence. Néanmoins la méthode de synthèse, ainsi que sa cinétique représentent l'étape déterminante pour l'obtention d'oxydes avec des surfaces spécifiques élevées et une bonne homogénéité chimique.

Les effets de la substitution des cations A et B sur les propriétés physicochimiques des spinelle ont été largement étudiés dans la littérature. Leurs propriétés catalytiques, notamment sur la réaction d'évolution d'oxygène et l'oxydation d'hydrocarbures sont toujours d'actualité en raison de l'intérêt de ces catalyseurs dans le domaine industriel. [3]

De ce point de vue, nous nous sommes intéressés dans ce présent travail à l'étude de l'influence de la substitution partielle de fer par le cuivre dans les sites B pour les oxydes spinelle de formule $\text{NiFe}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$) synthétisées par la méthode Sol-Gel et caractériser leurs structure, propriétés électrochimiques en vue de possibles applications de ces matériaux en tant qu'électrodes dans les piles à combustibles ou dans l'électrocatalyse ou comme photocatalyseurs pour la séparation de l'eau.

Notre présent travail se présentera comme suit:

-Le premier chapitre présente un rappel bibliographique sur les oxydes spinelle : structure, propriétés physico-chimique, électrochimiques, ainsi que les applications des oxydes de type spinelle.

-Le deuxième chapitre fait l'objet des techniques expérimentales: méthodes de préparation, techniques de caractérisation physico-chimiques.

-Le troisième chapitre est consacré à la caractérisation des échantillons $\text{NiFe}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$) synthétisés par la méthode Sol-Gel, Elle a été menée par analyse thermique (ATD-ATG), analyse structurale par des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge, analyse par microscopie à balayage (MEB).

Enfin, dans la dernière partie de ce chapitre nous présenterons la caractérisation des composés $\text{NiFe}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($x = 0-0.5$), à l'aide de la mesure de comportement électrochimique des oxydes synthétisées par voltamètre linéaire.

Une conclusion générale regroupera à la fin, les principaux résultats de ce travail et présentera des perspectives éventuelles pour de travaux futurs.

Références :

1. V.V. Kharton, A.P. Viskup, I.P. Mazorau, E.N. Naumovich, *Materials Letters*. 57, 3017 (2003).
2. C. Baudouin, S. His, J. Jonchere, (2004-2005). Comment produire l'hydrogène? La production à partir de combustibles fossiles. *Clefs C.E.A.*, numéro 50-51, p. 31.
3. F. Negrier, É. Marceau, M. Che, D. de Caro, *Comptes Rendus Chim.* 26(2), 231(2003).

Chapitre I :

Etude

Bibliographique

Plan du chapitre 1

I. Conceptions et description générale.....	10
I.1. La structure spinelle.....	10
I.2. Défauts dans la structure spinelle.....	18
I.3 Les Ferrites et leurs symétries structurales	21
I.4 Fondement de la théorie du champ cristallin.....	24
I.5. La superstructure des spinelles : Ordre à longue portée des cations... ..	30
I.6. Solutions solides des spinelles.....	31
I.7. Spinelles géométriquement distordus.....	32
I.8 Les oxydes de fer.....	34
I.9 Propriétés physico-chimiques de la structure spinelle.....	36
I.9.1 Propriétés électriques.....	36
I.9.2 Propriétés diélectriques.....	40
I.9.3. Propriétés magnétiques	42
I.10 Processus de stockage de l'énergie électrique.....	44
I.11 Electrodes à base d'oxydes de métaux pour le stockage d'énergie...	48
I.12 Electrolyse de l'eau	49

I. Conceptions et 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

formulaire 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 formulaire 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 translattés 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 $a/4$.

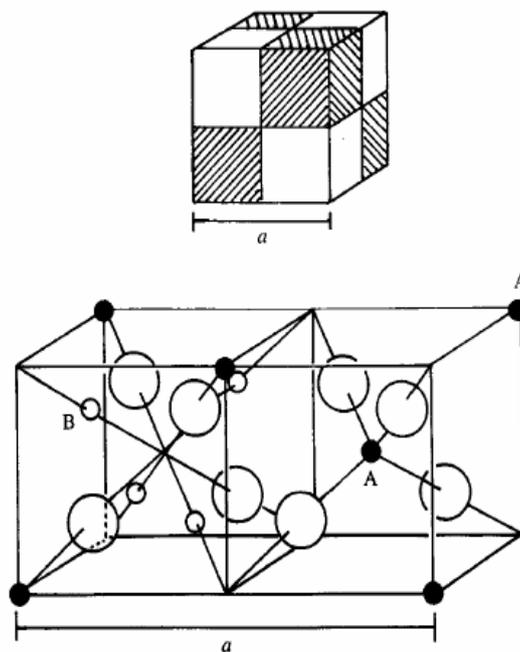


Fig.1.1 : La structure spinelle. La maille élémentaire peut être divisée en petits cubes; site A, sites B, et les atomes O (grands cercles) sont montrés en deux cubes.

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.

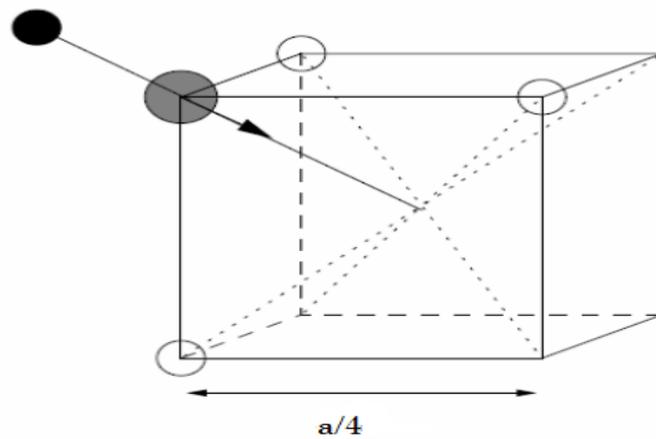
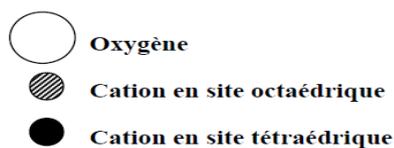
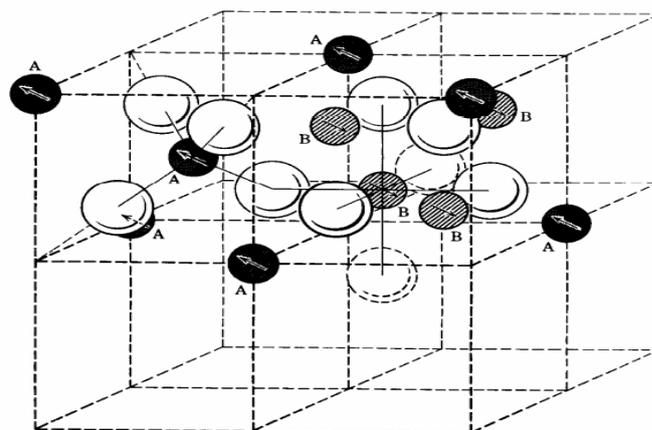
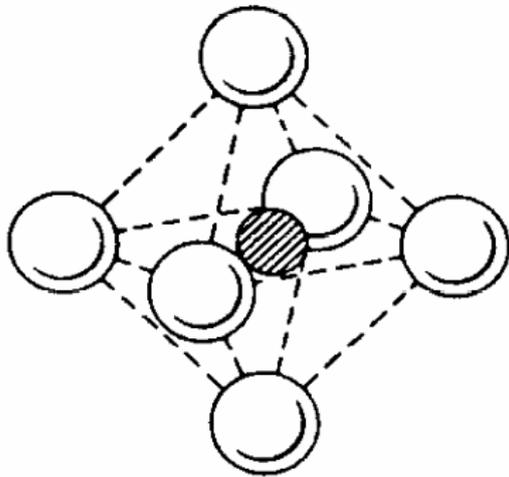
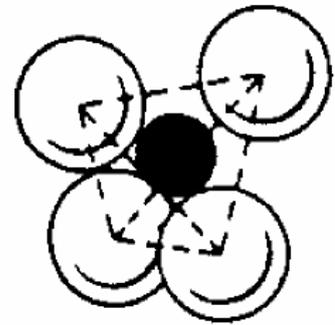


Fig.1.2 : Environnement de l'atome d'oxygène [7].





Site interstitiel octaédrique



Site interstitiel tétraédrique

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

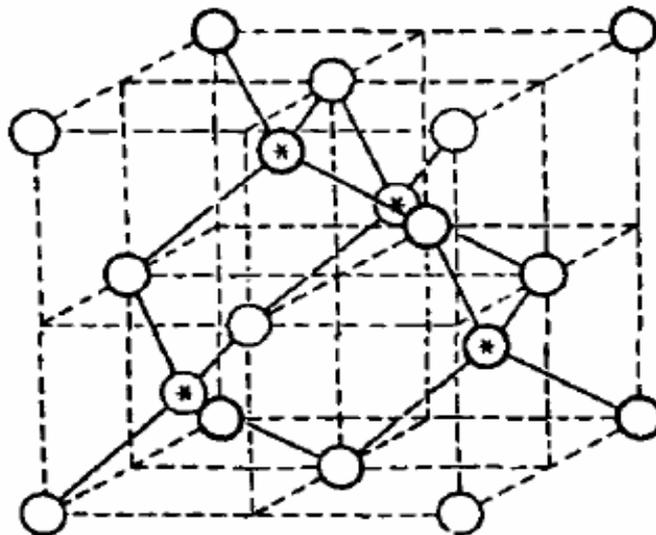


Fig.1.4 : Maille élémentaire de la structure spinelle montrant la position des cations sur les emplacements tétraédriques seulement.
Les Astérix indiquent un arrangement de superstructure.

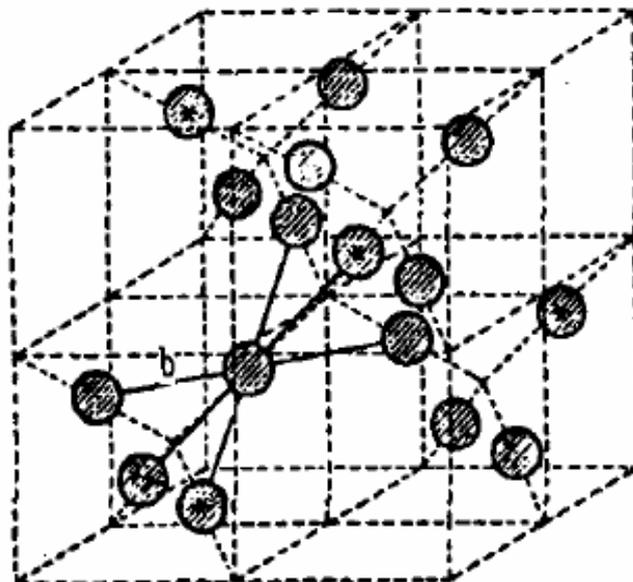


Fig.1.5 : Maille élémentaire de la structure spinelle montrant la position des cations sur les emplacements octaédriques seulement. Les Astérix indiquent un arrangement de superstructure.

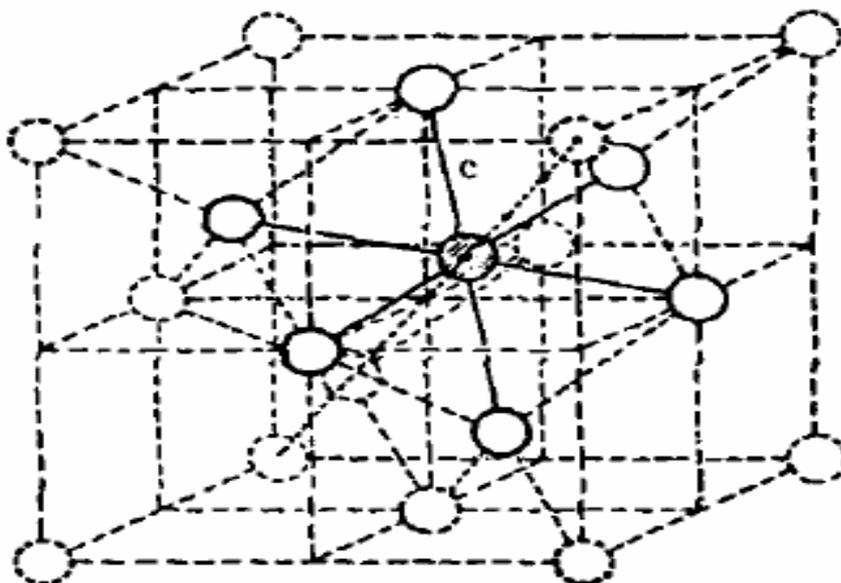


Fig.1.6 : Maille élémentaire de la structure spinelle montrant un cation octaédrique avec ses cations tétraédriques de six proches voisins (Cercles entièrement tracés).

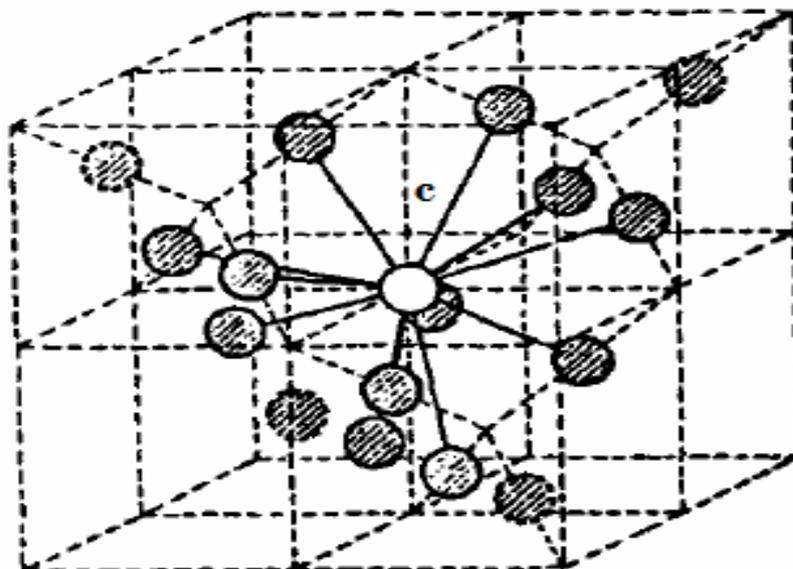


Fig.1.7 : Maille élémentaire de la structure spinelle montrant un cation Tétrahédrique avec ses douze proches-voisins de cations tétraédriques.

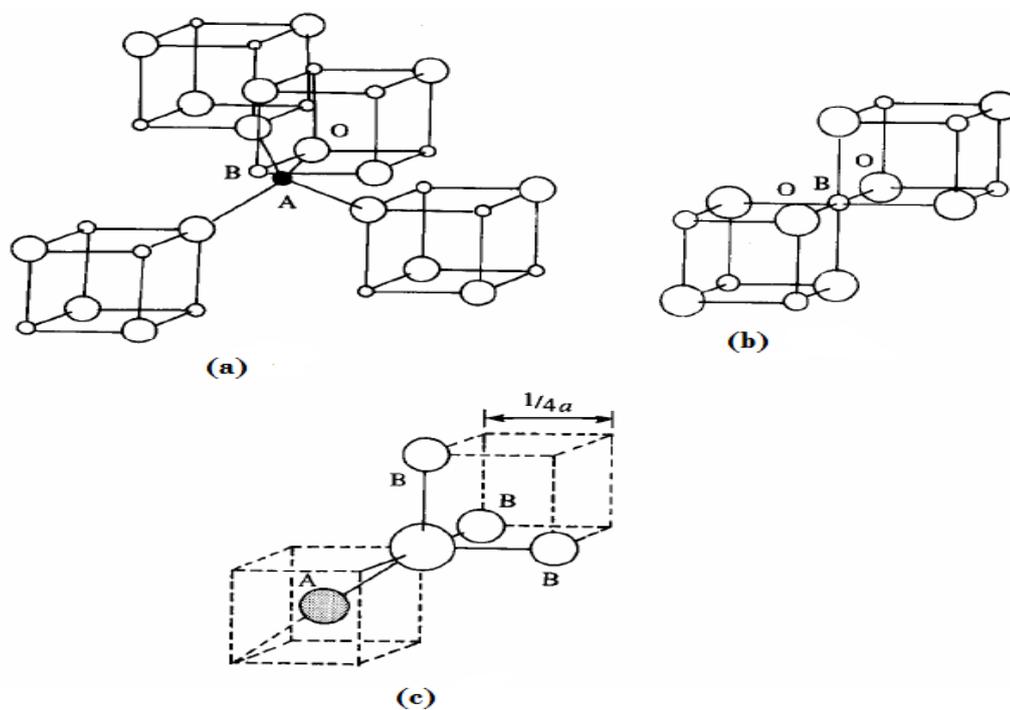


Fig.1.8 : Proches voisins de : (a) site tétraédrique, (b) site octaédrique et (c) un site d'anion.

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.

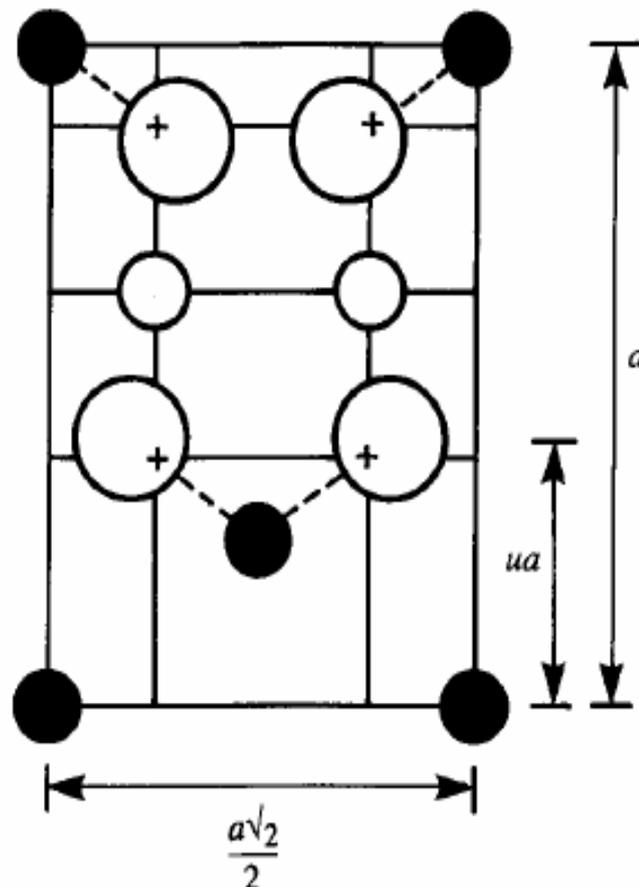


Fig.1.9 : Définition du paramètre de déformation u . 1/2 plan (-110) est montré, les atomes O sont déplacés le long de la direction $[111]$ due à la présence de cations tétraédriques. Dans le cas idéal ; non déformé, $u = 0.375$.

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

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

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	$a \left[4u^2 - 3u + \frac{11}{16} \right]^{1/2}$
Rayon tétraédrique	$a \sqrt{3} (u - 0.25) \cdot R_0$
Rayon octaédrique	$a \left[3u^2 - 2.75u + \frac{43}{64} \right]^{1/2} \cdot R_0 \sim a \left(\frac{5}{8} - u \right) \cdot R_0$

I.2. Défauts dans la structure spinelle :

Les défauts en matériaux spinelle peuvent résulter de l'insuffisance de cation dans les sites de A ou de B aussi bien que de l'insuffisance et/ou excès de l'oxygène. Avant de détailler ce point, un aperçu générale sur les défauts ponctuels dans les cristaux sera nécessaire [10].

I.2.1. Description des défauts dans les cristaux :

En cristallographie, les défauts ponctuels sont des défauts dans l'organisation des Cristaux qui ne concernent que des nœuds isolés.

I.2.2. Défauts ponctuels :

Dans le cas simple d'un cristal ordonné on peut décrire plusieurs types de Défauts qui sont montrés sur la Fig.1.9 :

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

des défauts d'anti-site, c'est à dire des atomes qui se trouvent bien à un nœud du réseau mais qui rompent la régularité chimique.

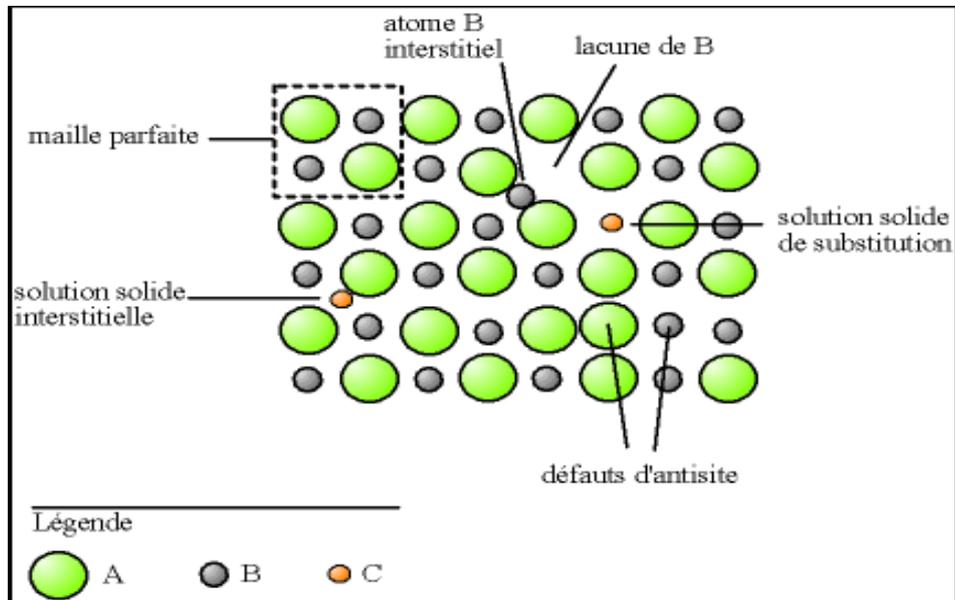


Fig.1.9 : Types de défaut dans un cristal ordonné AB.

I.2.3. Association des défauts ponctuels :

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

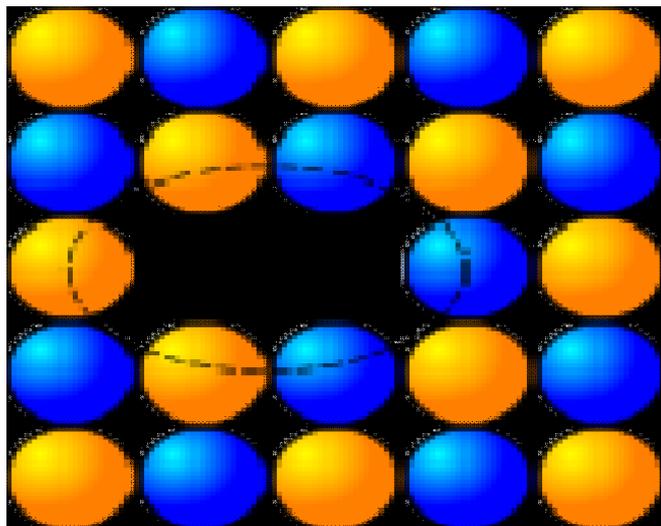


Fig.1.10: Image d'un défaut de Schottky (lacune)

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

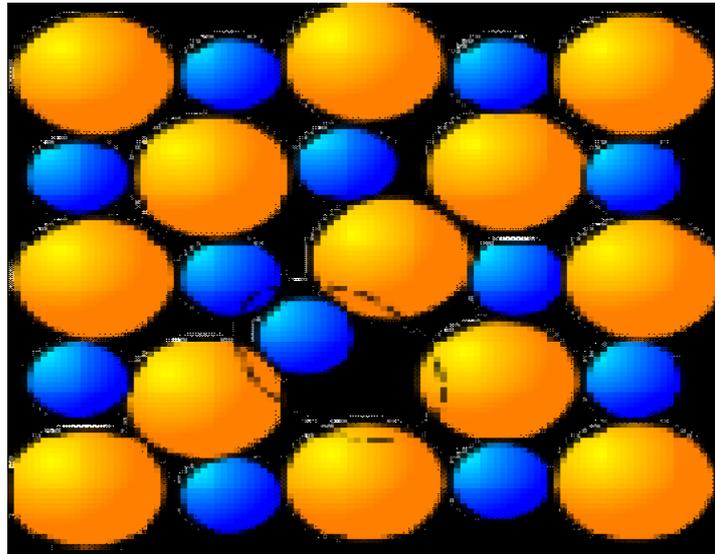


Fig. 1.11: image d'un défaut de Frenkel

I.2.4. Mécanisme de la diffusion des défauts :

Les atomes sont tout le temps en train de s'agiter sur place. Lorsque la température devient importante, les atomes bougent suffisamment pour pouvoir sortir de leur logement et se déplacent, ce phénomène est appelé diffusion.

➤ **Mécanisme lacunaire :** Si un site n'est pas occupé, un atome proche voisin peut sauter sur ce site, faisant apparaître une lacune au site qu'il vient de quitter. Il y a conservation de lacunes : on parle de migration de la lacune et/ou de migration de l'atome, mais les comportements ne sont pas identiques.

➤ **Mécanisme interstitiel :** Un atome interstitiel sautant de site interstitiel en site interstitiel est un défaut ponctuel dont les sauts successifs ne sont pas corrélés. C'est le mécanisme interstitiel direct. Il est typique des atomes qui se trouvent normalement en solution interstitielle. Une variante de ce mécanisme est possible, si l'atome repéré peut se trouver en position substitutionnelle et interstitielle : c'est le mécanisme interstitiel indirect.

I.3 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 [12].

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 [14].

I.3.1. Les Ferrites de spinelles (les ferrites cubiques) :

Les ferrites de spinelle avec la formule générale $MOFe_2O_3$ ou $M^{II}Fe_2^{III}O_4$ o, M^{II} représentent un cation bivalent en métal tel que le manganèse, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, le Cd, magnésium, Fe^{III} et le cation trivalent de fer, ont la même structure cristallographique que le spinelle minéral ($MgAl_2O_4$), qui était déterminé par Bragg [8.9]. La cellule d'unité de la ferrite de spinelle appartient à la structure cubique (groupe d'espace Oh_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+} [15].

Pour les interactions, les distances M-O et M-O-M jeu un rôle important, dix triangulaires des configurations de M-O-M sont illustrées dans Figure.1.10, 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 Table1, en fonction des variables $\delta = u - 3/8$ et le paramètre de l'oxygène [16].

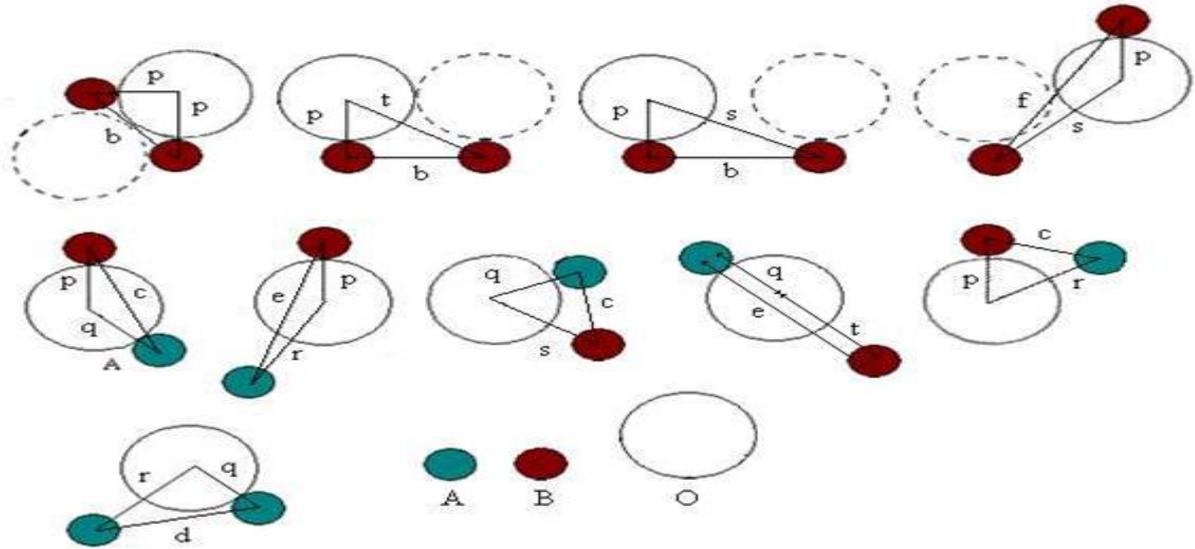


Fig. 1.12 : Distances d'Inter ioniques dans la structure ferrite de spinelle pour les différents types d'interactions d'emplacement de treillis.

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 [17].

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 1.2**. Dans le treillis à spinelle en fonction de $\delta = u - 3/8$

I.3.2- 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.

I.3.3. 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 $Mn_{0.8}^{2+} Fe_{0.2}^{3+} [Mn_{0.2}^{2+} Fe_{1.8}^{3+}] O_4^{2-}$. [18].

I.3.4. 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 [17]. Dans les ferrites inverses la moitié de Fe^{3+} est placée dans un emplacement 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.

I.3.5 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 [14].

I.3.6 Les Ferrites hexagonales :

Les ferrites hexagonaux sont employées couramment en tant qu'aimants permanents et sont caractérisés par possession d'un coercivité élevé [11]. Leur formule générale est $MO_6Fe_2O_3$ où je peux être Ba, Sr, ou Pb. Le treillis hexagonal de ferrite est semblable à la structure spinelle, avec les ions de l'oxygène étroitement emballés, mais quelques couches incluent les ions en métal, qui ont pratiquement les mêmes rayons ioniques que les ions de l'oxygène. Ce treillis a trois emplacements différents occupés par des métaux : pyramide tétraédrique, octaédrique, et trigone de Bi (entourée par cinq ions de l'oxygène).

I.4 Fondement de la théorie du champ cristallin :

L'application de la théorie du champ cristallin à la compréhension de la préférence de site occupé par des cations a été suggérée la première fois par Romeijn (1953) [19]. Il est de même que bien connu, que la densité de charge des orbitales d Fig.1.13, interagit avec la distribution de charge de l'environnement dans le quel l'ion de transition est placé. Les cinq orbitales de d (généralement désignées par d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} , d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$) n'ont plus la même énergie, mais sont dédoublés selon la symétrie du champ électrostatique produit par les anions de sites particuliers dans la maille. La physique donne une explication simple pour ce dédoublement, c'est la répulsion électrostatique entre les électrons de l'orbital d, et les électrons des orbitales des anions (qui l'entourent). Des aspects du groupe théorique de la théorie du champ cristallin sont passés en revue par Craknell (1975) [20]. Dans un domaine octaédrique, le niveau d'énergie du dédoublement mène à deux groupes d'orbitales, à un triplet inférieur formé par les orbitales d_{xy} , d_{yz} et d_{zx} et un plus haut doublet avec les orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$, (Fig.1.14). L'énergie du doublet est augmentée pendant que ces orbitales se dirigent directement aux anions, alors que l'énergie du triplet

diminue, parce que les orbitales se dirigent aux régions de basse densité électronique. La différence d'énergie entre le triplet et le doublet est donnée par $10Dq$, ou Δ .

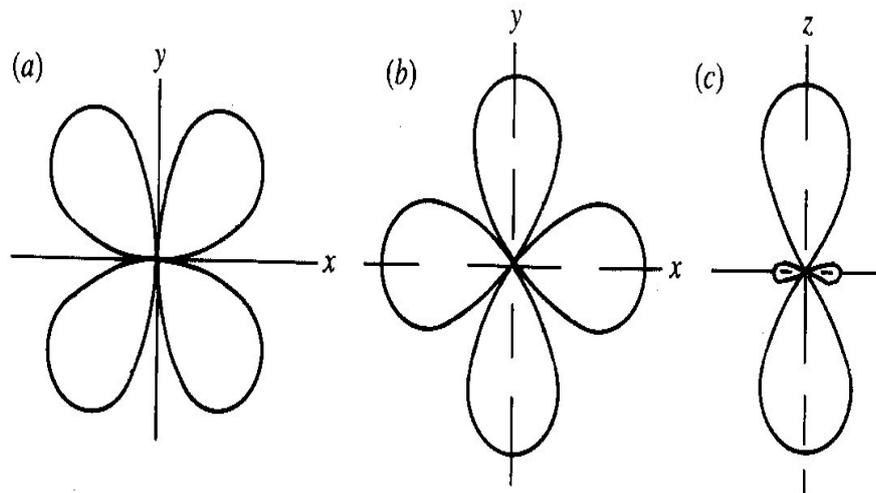


Fig.1.13: Géométrie spatiale des orbitales d : (a) d_{xy} , (b) $d_{x^2-y^2}$ et (c) d_{z^2} .

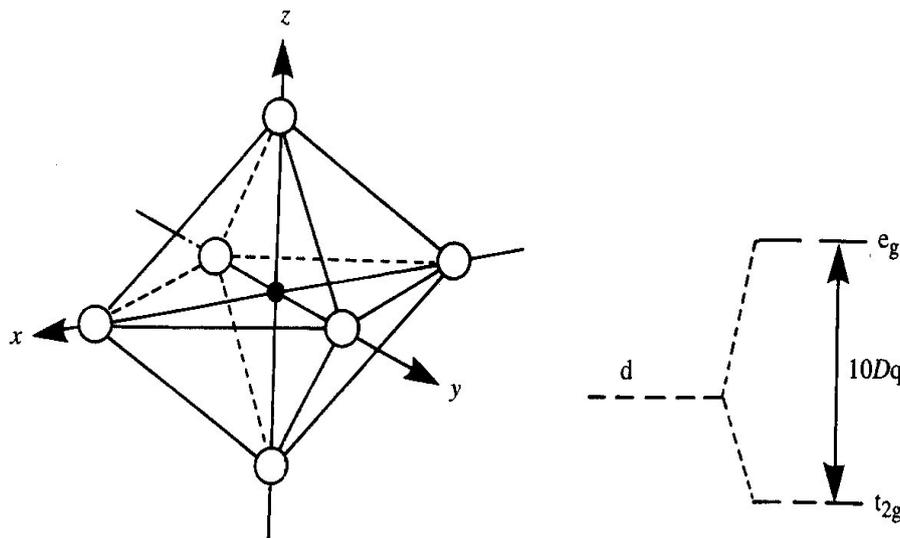


Fig.1.14 : Cation de métal de transition dans un domaine octaédrique et le diagramme de niveau d'énergie correspondant.

Les règles de Hund déclarent que les états d'électron avec le plus grand $(2S+1)$ sont les plus stables, et de ceux, le plus stables est celui avec le plus grand L . Ceci à une tendance à l'état élevé de spin (H S) c'est à dire avec le nombre le plus élevé d'électron spins dépariés. Pour d1, d2 et d3 les cations dans les sites octaédriques, l'énergie à plus basse triplet est occupé par les électrons dépariés, l'état d³ (V^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{4+}) a l'énergie de stabilisation la plus élevée, voir tableau 1.3 , Ni^{2+} avec la configuration d⁸ (le triplet occupé par les six électrons appariés et le doublet par deux électrons dépariés) sera également stable dans la coordination octaédrique.

Tableau 1.3 : Energies de stabilisation du champ cristallin des cations de métal de transition en sites octaédriques et tétraédriques dans la structure spinelle [1].

Nombre d'électrons d	Termes théoriques de Dq		cations	Energie estimée du site octaédrique Préféré en eV
	Octaèdre	Tétraèdre		
1	4	6	Ti^{3+}	0.33
2	8	12	V^{3+}	0.53
3	12	8	V^{2+}	1.37
			Cr^{3+}	2.02
4	6b	4	Mn^{3+}	1.10
			Cr^{2+}	0.74
5	0	0	Fe^{3+}	0
			Mn^{2+}	0
6	4	6	Fe^{2+}	0.17
			Co^{3+}	0.82
7	8	12	Co^{2+}	0.09
8	12	8	Ni^{2+}	0.99
9	6b	4	Cu^{2+}	0.68
10	0	0	Zn^{2+}	0

^a à partir de McClure(1957).

^b Jahn-Teller Stabilisation additionnelle.

Dans le cas des sites tétraédriques, ce dédoublement est inversé, le doublet a une énergie inférieure que le triplet, Fig.1.15. La différence d'énergie de cations de coordination tétraédrique est une fraction (4/9) que ce pour la coordination octaédrique. Les orbitales d demie remplies (Mn^{2+} et Fe^{3+}) dans l'état élevé de spin ont une

configuration sphérique de d avec une préférence particulière pour l'une ou l'autre coordination. Plusieurs études quantitatives [21, 22] ont permis une évaluation directe de l'importance de cette contribution aux distributions des cations dans les spinelles. Si l'énergie du dédoublement du champ cristallin est grande, elle devient plus favorable pour remplir le triplet inférieur des orbitales, de cette façon le spin total diminue. C'est la configuration bas-spin, Fig.1.16. L'ion Rh^{3+} ($4d^6$) dans la coordination octaédrique peut adapter la configuration $(t_{2g})^6$ (c'est à dire, avec les six électrons paires dans le triplet inférieur), avec le moment magnétique total égal à zéro. L'état du haut-spin est $(t_{2g})^4 (e_g)^2$, qui peut être schématiquement indiqué comme :

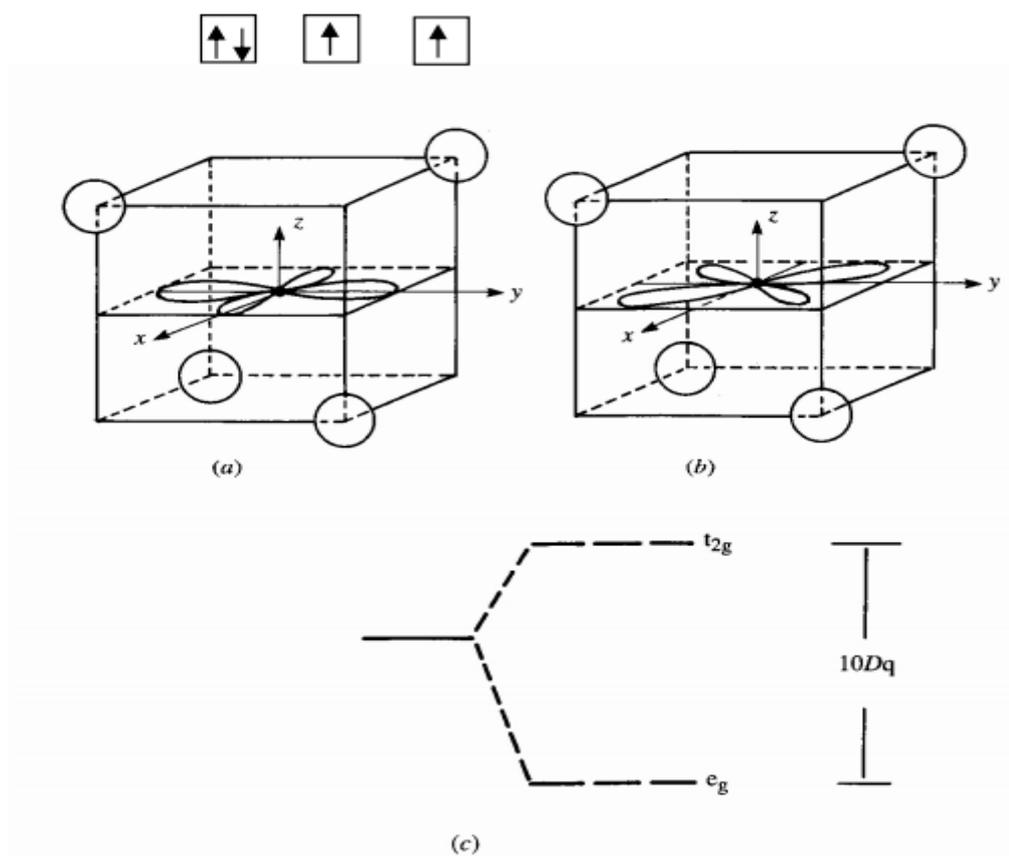


Fig.1.15 : Cation de métal de transition dans une coordination tétraédrique.

(a) $d_{x^2-y^2}$, (b) d_{xy} et (c) diagramme de niveau d'énergie.

Il s'avère que la théorie du champ cristallin explique en juste tous les résultats expérimentaux dans les spinelles. En fait tous les chromites connus ont une distribution normale est compatible à la valeur élevée du domaine de stabilisation de l'énergie d'octaèdre calculé pour Cr ($s = 3/2$). Dans les ferrites l'arrangement dépend vraiment de cation divalent, puisque Fe^{3+} n'a aucune énergie de stabilisation du champ cristallin. Quand le cation divalent ne montre également aucune préférence claire, des ferrites avec entre zéro et un (ferrites mixtes) sont obtenus. Il semble improbable, à première vue que la théorie du champ cristallin devrait pouvoir expliquer des distributions de cation quand sa valeur (vers 2 eV pour Cr^{3+} , la valeur la plus élevée dans les cations de métal de transition) est comparée à celle d'autres contributions, particulièrement l'énergie de Madelung. Les variations de u entre distribution normale et inverse sont certainement plus grandes que 0.005, mais il est évident donc l'influence dominante que si les paramètres de maille adaptent ces différences, menant à une énergie électrostatique totale pratiquement inchangée, l'influence de l'orbitale d de dédoublement devient dominante [23, 24].

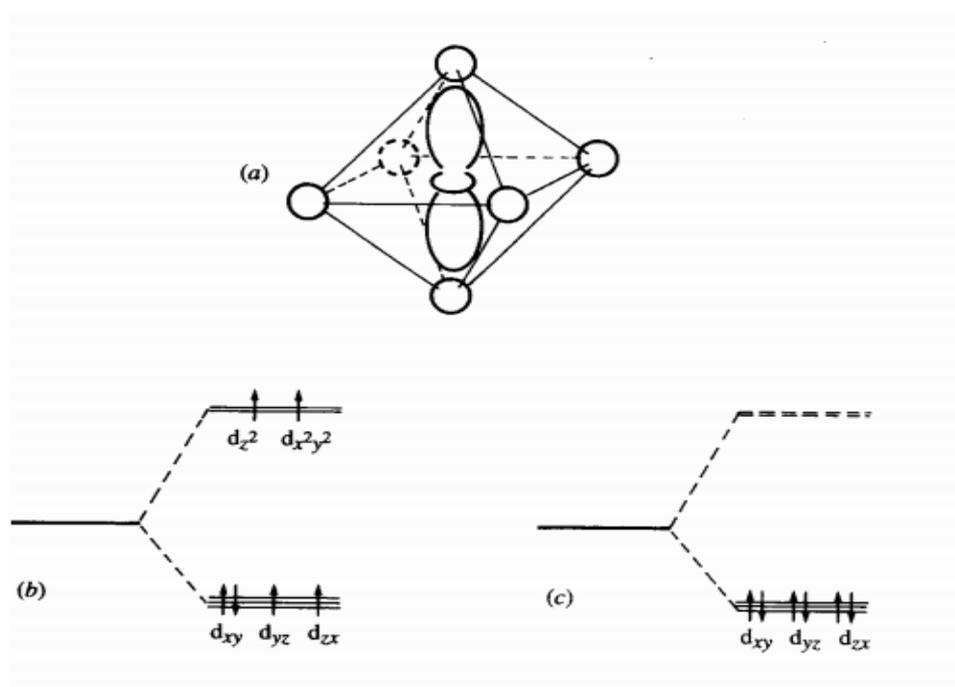


Fig.1.16 : Effet de champ cristallin fort en configuration spin de Rh^{3+} ($4d^6$) :

- (a) l'orbital dans un site octaédrique d_{z^2} ; (b) configuration haut spin ;
et (c) configuration bas spin.

Le dernier facteur à discuter est l'effet de polarisation, peut être simplement considéré comme degré de la densité de charges électroniques autour d'un ion, et peut résulter de beaucoup de causes. Les deux cas extrêmes, c'est à dire la distorsion négligeable et le déplacement efficace d'un ion vers son voisin, provoque un lien purement covalent et purement ionique, respectivement. En ce qui concerne des ions de métal de transition dans les spinelles, on s'attend à ce que seulement les ions de symétrie sphérique (d^5 et d^{10}) puissent montrer une tendance pour la covalence. Dans ce cas, les sites tétraédriques sont préférés. Les cations qui montrent l'affinité covalente pour les environnements tétraédriques sont Fe^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} et plus fortement le Zn^{2+} et Cd^{2+} . Les spinelles précédant les cations précédents tendent donc à être inverses, alors que ceux avec les derniers tendent à être normaux. La configuration réelle est le résultat de beaucoup de facteurs agissants l'un sur l'autres; très souvent, la différence dans l'énergie totale entre les distributions normales et inverses est très petite, l'exemple typique est $NiAl_2O_4$ [25, 26], l'énergie de Madelung espéré pour une distribution normale $(Ni)[Al_2O_4]$, est 1.08eV ; d'autre part, l'énergie de stabilisation du champ cristallin pour le Ni^{2+} en sites octaédriques (arrangement inverse) est 0.91eV. En conséquence, $NiAl_2O_4$ est un spinelle mixte, avec une valeur σ (0.7) près de la distribution au hasard (0.67). Dans les ferrites inverses, l'occupation de site octaédrique pour deux types de cations (divalent et trivalent) peut mener à l'ordre à longue portée, ou (001) plans successifs des sites octaédriques sont occupés alternativement par des cations de D et de T. Dans ce cas, il y a deux sous réseaux ioniques sur les sites octaédriques Fig.1.17.

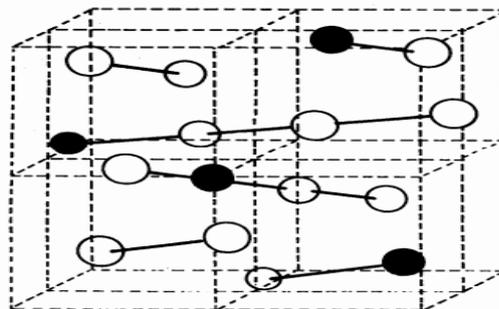


Fig.1.17 : Ordre à longue portée dans les spinelles pour le rayon $1/3$ des cations en sites octaédriques.

Il y a également une évidence que quand le rapport des deux cations sur des sites B est 1/3, l'ordre à longue portée peut être établi. Chaque rangée des cations octaédriques dans les directions (110) contient les cations B, Fig.1.20. Un exemple est $\text{Fe}(\text{Li}_{0.5}\text{FeO})\text{O}_4$; La transition à distribution aléatoire de Li et Fe sur les sites octaédriques B se produit entre 1008 et 1028 K. Un autre type d'ordre de cation peut se produire quand il y a un rapport de 1/1 des cations sur les sites tétraédriques, dans la quelles les cations alternent sur ces sites. Cette structure a été observée dans $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{Cr}_2)\text{O}_4$.

I.5. La superstructure des spinelles : Ordre à longue portée des cations :

La distribution de cation sur un sous réseau est aléatoire ; mais si un sous réseau contient plus d'un seul type de cation, l'ordre à longue portée de cation ou la superstructure, a été mis en évidence. Quelques exemples des superstructures spinelles sont récapitulés dans le tableau 1.4. Au moins cinq types ont été observés avec 1:1 ou 1:3 ordre en sites A, ou avec 1:1, 1:3 ordre en sites B. Cet ordre à longue portée de cation a certaines similitudes pour le comportement ordre/désordre observé dans les alliages [27].

Tableau 1.4 : Superstructure du spinelle [27].

Composés	Sites tétraédriques	Sites octaédriques	
$\text{Zn}(\text{LiNb})\text{O}_4$	Zn	Nb Li	O_4
$\text{V}^{\text{V}}(\text{LiCu})\text{O}_4$	V	Li Cu	O_4
$\text{Fe}_3\text{O}_4(\dot{G} < 120^\circ \text{ K})$	Fe^{3+} 8	Fe^{2+} Fe^{3+}	O_4 O_{32}
$8\text{Fe}_5\text{LiO}_8(\text{Al}_5\text{LiO}_8)$	8Fe	16 4Li	O_{32}
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	8Fe 4Li	12Fe	O_{32}
$(\text{LiFe})\text{Cr}_4\text{O}_8$	4Fe	$4/3 \text{Fe}^{3+} 8/3 \square$	O_{32}
In_2S_3	16/3 In $8/3 \square$	12Fe 16 Cr 16 In	S_{32}
$\text{Zn}_2\text{Ge}_3\text{O}_8$	2 Zn	3Ge \square	O_8
$\text{LiZn}(\text{LiGe}_3)\text{O}_8$	Li, Zn	3GeLi	O_8
$\text{Co}_3(\text{VO}_4)_2(\text{Iow})$	2V	3Co \square	O_8
LiGaTiO_4	2Ga, Li	3Ti, Ga, 2Li	O_{12}

\square : Lacune

I.6. Solutions solides des spinelles :

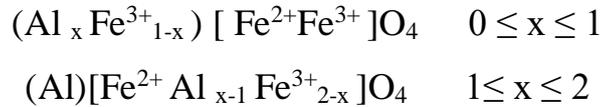
En plus de la variété extrêmement grande des spinelles, il est possible de préparer beaucoup de séries de solutions solides. L'avantage principal de former les solutions solides est que leurs propriétés physiques changent d'une façon continue avec la composition. Les cations formants les solutions solides des spinelles apparaissent dans le tableau 1.5. Un exemple classique est le Ni-Zn ferrite avec la formule générale: $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$, où $0 \leq x \leq 1$. $NiFe_2O_4$ est un spinelle inverse, et $ZnFe_2O_4$ est normal.

La distribution de cation est : $(Zn_xFe_{1-x})[Ni_{1-x}Fe_{1+x}]O_4$. 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 Å, alors que celui de Fe est 0.49 Å), et a l'influence la plus forte sur le paramètre de maille, aussi bien que sur les propriétés magnétiques de ces solutions solides.

Tableau 1.5: 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 $Fe^{2+}Fe^{3+}_{2-x}Al_xO_4$, 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 [28]. 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 [29].

I.7. Spinelles géométriquement distordus :

La plupart des ferrites montrent une structure non cubique à basses températures et la structure spinelle à température élevée [47,48]. Les exemples des spinelles distordus avec $c/a \leq 1$ (tétragonale) sont Mn_3O_4 , ZnMn_2O_4 , NiCr_2O_4 et CuFe_2O_4 ; CuCr_2O_4 [49, 50, 51, 52, 53, 54,55], la magnétite Fe_3O_4 montre une déformation de symétrie cubique au dessous de 120K, mais sa nature est associée à un phénomène d'ordre complexe. A l'exception de maghemite et magnétite, toutes ces déformations peuvent être expliquées en terme d'effet Jahn-Teller [56, 57]. Pour des ions de métal de transition d^4 et d^9 , une distorsion à partir de l'octaèdre régulier peut produire une stabilisation de l'énergie additionnelle. Pour les cations d^4 , et d'après les règles de Hund, le triplet inférieur et les orbitales d_{z^2} sont occupées par les électrons dépariés; un simple mécanisme pour réduire la répulsion électrostatique dans la direction z doit prolonger l'octaèdre le long de l'axe, fig.1.18, la structure devient tétragonale avec $c/a \leq 1$, c'est le cas pour Mn_3O_4 et ZnMn_2O_4 (Mn dans les sites octaédriques) [58]. Cu est un cation avec d^9 avec toute les orbitales occupées à l'exception de l'orbital d_z , où il y a seulement un cation d^4 . Les niveaux d'énergie sont également montrés dans fig.1.18; le triplet est également dédoublé puisque l'élongation dans la direction z est accompagnée d'une petite contraction du plan x-y, de ce fait, une différence d'énergie entre les orbitales d_{xy} , d_{zx} et d_{yz} se produit.

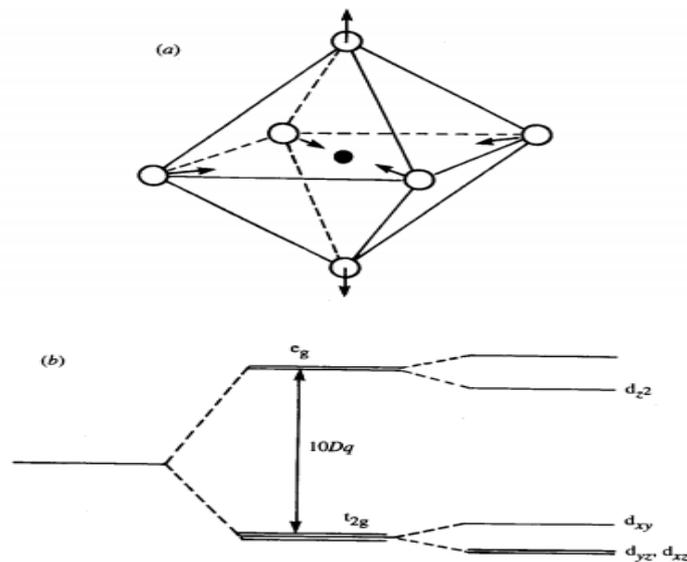


Fig.1.18 : (a) Déformation d'un octaèdre régulier le long de l'axe z pour produire $c/a > 1$ et (b) Diagramme de niveau d'énergie correspondant.

Le tétraèdre peut également être tordu par la présence de cations d^8 et d^9 pour gagner l'énergie additionnelle de stabilisation [59]. Une distorsion de $c/a > 1$, fig.1.19, produit un dédoublement additionnel du triplet du doublet de telle manière que l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ devienne plus stable, aussi bien que l'orbitale d_{xy} dans le triplet.

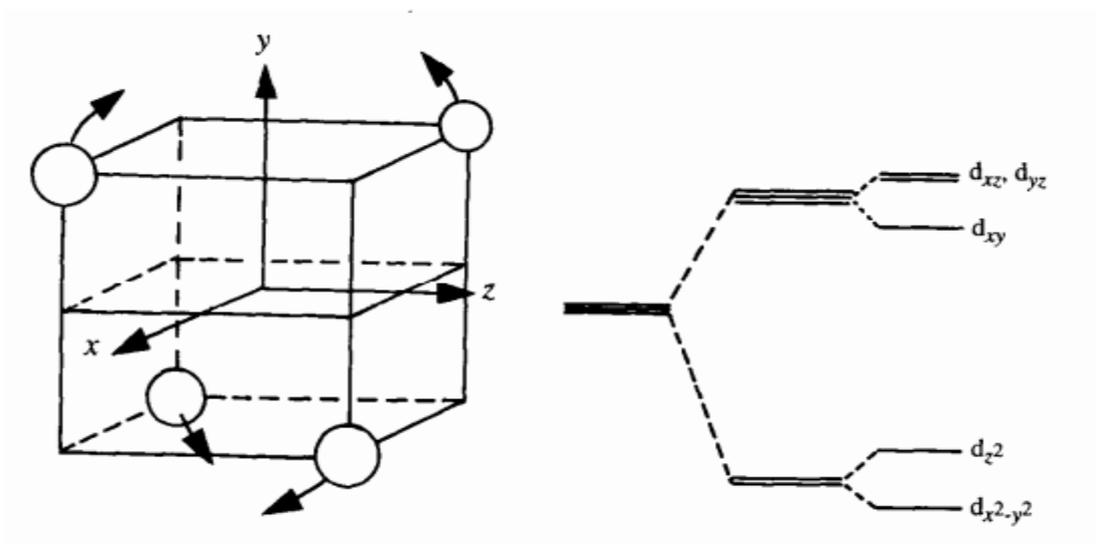


Fig.1.19 : Distorsion du tétraèdre d'un octaèdre pour produire $c/a > 1$ et le diagramme de niveau d'énergie correspondant.

I.8 Les oxydes de fer :

Les oxydes de fer sont parmi les matériaux les plus étudiés, car ils sont plus connus, omniprésents dans la nature par ce ils sont faciles à synthétiser avec un faible coût. Il existe plusieurs types d'oxydes de fer. Les deux les plus étudiés, sont la maghémite (γ - Fe_2O_3) et l'hématite (α - Fe_2O_3). D'autres oxydes plus ou moins hydratés (hydroxides) existent comme la géothite (α - FeOOH), la lepidocrocite (γ - FeOOH) et l'akaganeite (β - FeOOH).

Les NPs d'oxyde de fer à l'état superparamagnétiques, possèdent des propriétés magnétiques uniques qui font d'elles des matériaux très utilisables dans plusieurs domaines d'applications, surtout la biomédecine et le diagnostic médical [42], parce qu'elles sont biocompatibles et biodégradables, donc non toxiques aux êtres humains. Elles sont de très bons candidats comme agents de contraste multimodaux [43].

I.8.1 Maghémite, γ - Fe_2O_3 :

La maghémite est une espèce minérale de couleur marron sombre et une densité de 5.49 g/cm^3 . Sa structure est obtenue par l'oxydation de la magnétite, et présente la même formule chimique que l'hématite α - Fe_2O_3 . Puisque tous les cations Fe^{2+} sont oxydés en cations Fe^{3+} , d'après leur migration vers la surface, le fer se trouve alors uniquement à l'état trivalent Fe(III) , c'est à l'origine de l'apparition de lacunes cationiques dans les sites octaédriques. Si ces lacunes sont distribuées dans le réseau de façon ordonnée, la maghémite présente une symétrie cubique (groupe d'espace $P4332$) ou tétragonale (groupe d'espace $P41212$) avec $a = b = 8.347 \text{ \AA}$ et $c = 25.042 \text{ \AA}$ [44,45], et si les lacunes sont réparties aléatoirement, la maghémite appartient alors à la même symétrie que la magnétite (groupe d'espace $Fd3m$) [46]. C'est un matériau ferrimagnétique avec un moment magnétique de $1.25 \mu_B$ et température de Néel $< 300 \text{ }^\circ\text{K}$ [47] ; avec une température de curie $T_c = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ et une aimantation à saturation de $70\text{-}80 \text{ A.m}^2/\text{kg}$ [48]. La maghémite possède une bonne stabilité chimique et coût bas, par conséquent, elle est orienté à un large domaine d'applications comme pigment magnétique dans l'enregistrement électroniques depuis la fin des années 1940 [49].

I.8.2 Hématite, α -Fe₂O₃ :

C'est un oxyde de fer de couleur marron brun de structure cristalline rhomboédrique de type (Al₂O₃), qui a été déterminée en 1925 par Pauling et al [50], et révisée en 1970 par Blake et al [51]. L'hématite est un composé d'un empilement compact d'octaèdres d'atomes d'oxygène où les cations Fe³⁺, occupent 2/3 des sites octaédriques, et chaque cation entouré de 6 atomes d'O²⁻ avec des paramètres : $a = b = 5.03 \text{ \AA}$ et $c = 13.75 \text{ \AA}$ (Figure 1.20). Le α -Fe₂O₃ possède une transition à la température $T_M = 265 \text{ °K}$ appelée température de transition de Morin à partir de laquelle l'axe de facile aimantation change l'orientation, tel que à $0 < T < T_M$ le matériau considéré comme un antiferromagnétique tandis qu'au $T > T_M$ le matériau présente un comportement de faible ferromagnétisme en raison de la désorientation des moments antiparallèles [52]. On outre, l'hématite a un moment magnétique de $5 \mu_B$ et une haute température de Néel de 950 °K [47], une température de Curie de 675 °C et une très faible aimantation à saturation de $0.4 \text{ A.m}^2/\text{kg}$ [48]. Dans les conditions normales de températures et de pression, et d'un point de vue thermodynamique, l'hématite est le minérale le plus stable, il est donc généralement le produit final des transformations d'oxydes de fer. En raison de sa stabilité et de sa non-toxicité, elle a été utilisée pour des applications dans les batteries rechargeable lithium-ion, pigments, la biologie et dans la médecine [53].

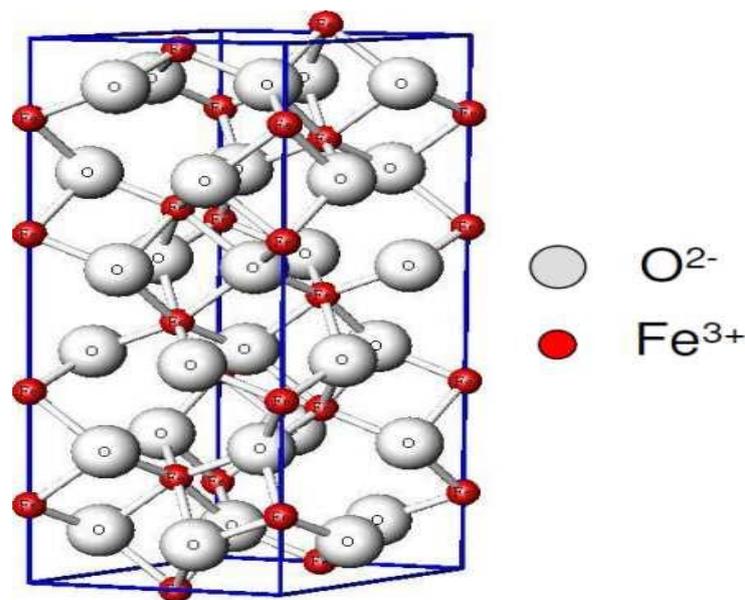


Fig.1.20: Structure cristalline de l'hématite.

I.8.3 Géothite, α -FeOOH :

La géothite aussi appelée « fer aciculaire », car elle se présente souvent en agrégats de fins cristaux ; c'est une espèce minérale, d'oxyhydroxyde de fer (III) depuis la préhistoire. Elle a été décrite par le minéralogiste Johann Georg Lenz (1748-1832). Sa couleur est brun noirâtre dans les cristaux, rougeâtre ou jaune-brun dans les masses compactes, de brun jaunâtre à jaune-ocre dans les variétés terreuses. La couleur de la poudre et de la traînée sur porcelaine poreuse est jaune-brun. La géothite possède une structure cristalline orthorhombique de groupe d'espace $pbnm$ et paramètres de la maille : $a = 4.587 \text{ \AA}$, $b = 9.937 \text{ \AA}$, $c = 3.015 \text{ \AA}$ [54]. Elle est très rare en cristaux isolés et en fait, les cristaux distincts sont presque toujours réunis en agrégats aciculaires, fibreux, foliacés ou écailleux. La géothite se transforme facilement en hématite par thermolyse à $540 \text{ }^\circ\text{K}$ [55], sa température de curie est $120 \text{ }^\circ\text{C}$ [48]. Elle a été utilisée comme pigment dans les peintures de la grotte de Lascaux.

I.9 Propriétés physico-chimiques de la structure spinelle :

I.9.1 Propriétés électriques :

a -Théorie du polaron :

L'introduction d'une charge négative ou positive sous la forme d'un électron ou d'un trou dans un réseau d'ions modifie les positions d'équilibres des ions voisins. Cette interaction entre le réseau et la charge abaisse l'énergie de la charge qui se trouve dès lors dans un puits de potentiel. Si l'interaction est suffisamment forte, la charge est liée au réseau de sorte que son déplacement nécessite le déplacement des atomes voisins. On parle alors de charge « auto-piégée » (Fig.1.21).

La charge et la polarisation qu'elle induit sur le réseau constituent le « polaron ». Plus l'interaction entre la charge et le réseau est forte, plus le polaron est localisé. On parle de « petit polaron » lorsque celui-ci est localisé sur un seul site atomique.

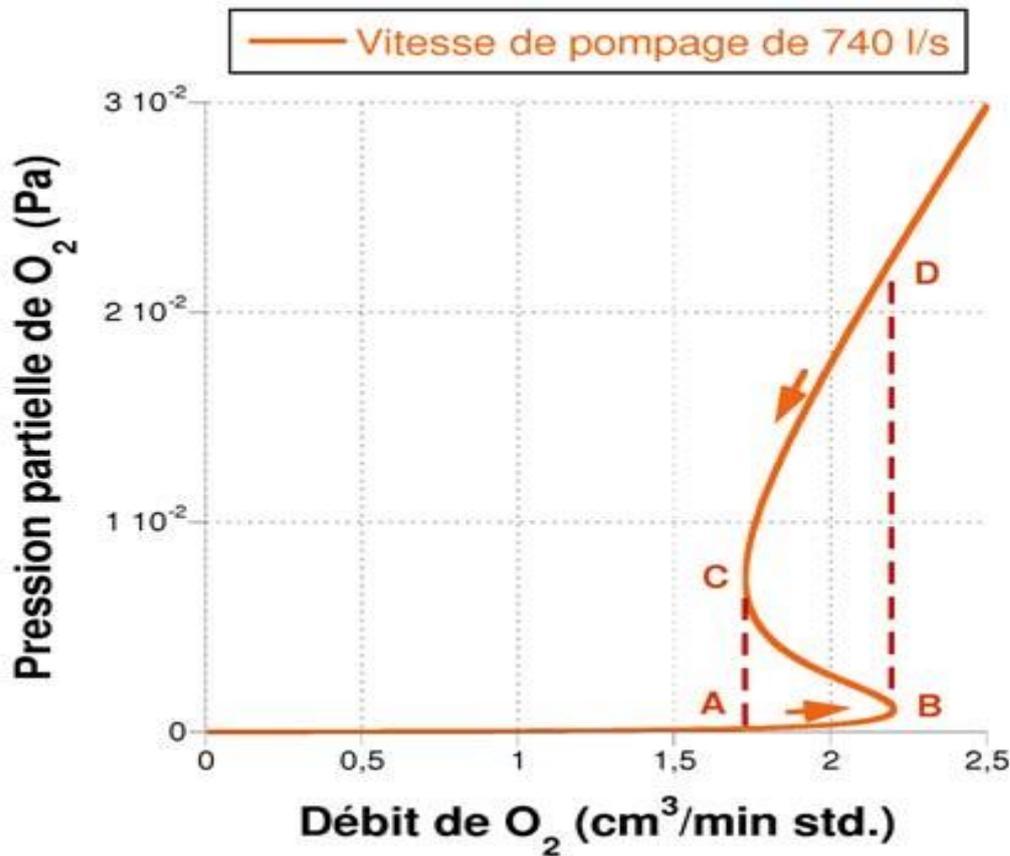


Fig.1.21 : Pression partielle d'oxygène en fonction du débit.

b -Expression de la conductivité :

Le puits de potentiel induit par la formation d'un petit polaron implique un mécanisme de conduction thermiquement activé à température ambiante d'après Moliton et Lucas [56]. La mobilité μ_p des polarons s'exprime par la relation d'Einstein en fonction de la probabilité P de saut entre deux sites voisins et de la distance inter-sites d_{saut} .

$$\mu_p = \frac{d_{\text{saut}}^2 e}{k_B T} P$$

Pour que la charge e soit transférée entre deux sites voisins, la condition de coïncidence doit être remplie, c'est-à-dire que son énergie sur le site de départ doit être identique à celle qu'elle aurait sur le site d'arrivée. Par conséquent, la probabilité P est le produit

de deux probabilités, la probabilité de coïncidence énergétique P_c et la probabilité de transfert P_t lorsque la condition de coïncidence est remplie.

$$P = P_c \times P_t$$

La probabilité de coïncidence P_c s'exprime sous la forme d'une loi d'Arrhénius, avec k_B la constante de Boltzmann, T la température, e_μ l'énergie d'activation et ν_0 la fréquence de vibration du réseau.

$$P_c = \nu_0 \exp -\frac{e_\mu}{k_B T}$$

La probabilité de transfert P_t diffère selon que l'on considère soit un régime adiabatique où $P_t = 1$, soit un régime non adiabatique. Dans ce dernier cas où le mouvement des charges est lent par rapport aux vibrations du réseau, P_t est inférieur à 1 et s'écrit :

$$P_t = \frac{J^2}{\hbar \nu_0} \sqrt{\frac{\pi}{e_\mu k_B T}}$$

Avec J l'intégrale de transfert électronique, indépendante de la température, et \hbar la constante de Planck réduite. La mobilité s'écrit donc :

$$\mu_p = \frac{d_{\text{saut}}^2 e}{k_B T} \nu_0 P_t \exp -\frac{e_\mu}{k_B T}$$

La densité de porteur N suit également une loi d'Arrhénius, avec e_n l'énergie d'activation nécessaire à la formation de polaron :

$$N = N_c \exp -\frac{e_n}{k_B T}$$

La conductivité s'exprime donc en fonction de la température :

$$\sigma = Ne\mu_p = N_c \frac{d_{\text{saut}}^2 e^2}{k_B T} P_t \nu_0 \exp - \frac{\epsilon_\mu + \epsilon_n}{k_B T}$$

Il est à noter que Hurd [57] propose une autre relation pour la probabilité de transfert telle que $P_t \propto \exp T$ en prenant en considération les oscillations thermiques affectant le réseau. Cette nouvelle relation permet d'expliquer les évolutions en $\ln \sigma \propto T$ observées pour certains matériaux tel que VO₂ dopé Ti.

Cependant, Guskos et al. [58] notent pour la magnétite une loi empirique en $\ln \sigma \propto 1/T$, plus en accord avec la relation proposée par Moliton et Lucas [56] qu'avec celle de Hurd.

c- Conduction au sein des ferrites spinelles :

Les ferrites de type spinelle possèdent du fer sous deux états de valence, Fe²⁺ et Fe³⁺, qui se répartissent sur les sites interstitiels de type octaédrique (Oh), la teneur en Fe²⁺ variant entre 1/3 des Fe pour Fe₃O₄ et 0 pour γ -Fe₂O₃.

Au sein des spinelles, d'après Verwey [59], la conduction se fait par saut de petits polarons entre sites équivalents et voisins. Comme les distances entre sites Td occupés sont trop grandes, les sauts de charges se font entre les sites Oh occupés suffisamment proches. Toutefois, les sauts de charges entre deux sites ne sont permis que lorsqu'ils sont occupés par des métaux de même numéro atomique et ayant un degré de valence de différence, par exemple entre Fe²⁺ et Fe³⁺.

Il apparaît donc que la forme spinelle inverse de la magnétite Fe₃O₄ maximise la probabilité de saut de charges, le même nombre de Fe²⁺ et de Fe³⁺ occupant les sites Oh. La conduction au sein de la bertholide Fe_{3-z}O₄ dépend de la teneur en Fe²⁺ et donc du degré d'avancement z de l'oxydation du ferrite spinelle. La teneur en Fe²⁺ de la maghémite γ -Fe₂O₃ étant nulle, de tels sauts de charges n'y sont pas autorisés.

La résistivité des ferrites spinelles est comprise entre 10⁻² Ω.cm pour la magnétite, semiconductrice, et 10¹⁹ Ω.cm pour la maghémite, isolante. La dépendance de la résistivité à la température est liée, comme la résistivité, à la probabilité de saut de charges et donc

au paramètre z : d'après les résultats de Smit et Wijn [60], le TCR des ferrites spinelles est de -1.3% / K pour Fe_3O_4 et de -6.4 % / K pour les ferrites les plus oxydés ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

Selon Oh et Yu [61], les origines du bruit basses fréquences au sein de la magnétite sont localisées aux sauts de charges entre sites Oh occupés par Fe^{2+} et Fe^{3+} . La diminution de la concentration en Fe^{2+} entraînant la diminution du nombre de porteur, le niveau de bruit augmente comme la résistance avec le degré d'oxydation des ferrites spinelles, de la magnétite à la maghémite.

I.9.2 Propriétés diélectriques :

Les ferrites ne sont pas que de simples diélectriques, ils possèdent des propriétés diélectriques importantes, comme la grande résistivité électrique et les permittivités diélectriques.

I.9.2.1. Résistivité et conductivité électrique :

A très basse fréquence, la caractéristique principale d'un matériau diélectrique est sa résistivité électrique. Pour les ferrites spinelle doux, la résistivité varie entre $10 - 10^4 \Omega \cdot \text{m}$ selon la composition chimique et les conditions de synthèse, généralement les matériaux possédant des ions bivalents et trivalents d'un même atome, distribués dans des sites tétraédriques et octaédriques ont de faibles valeurs de résistivité. Par exemple pour la magnétite Fe_3O_4 la résistivité est d'environ $10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$, dans cette maille élémentaire, le passage d'un électron d'un ion (Fe^{2+}) en site Oh vers un ion (Fe^{3+}) en site Td est réalisable sans changer la structure cristallographique, cette facilité de déplacement d'électrons se fait également pour la ferrite de Mn-Zn ($\rho = 1 \Omega \cdot \text{m}$), ce qui implique leurs faibles valeurs de résistivité.

Pour les applications à hautes fréquences, on choisit des ferrites possédant les valeurs les plus élevées possibles de résistivité. Pour le ferrite de cobalt CoFe_2O_4 , l'échange d'électron d'un ion Co^{2+} vers un ion Fe^{3+} ne peut se faire, sans modifier la structure cristallographique ce qui produit une résistivité élevée ($\rho = 10^5 \Omega \cdot \text{m}$), et un ferrite plus isolant, la même chose pour les ferrites de Ni - Zn: $\text{Ni}_{(1-x)} \text{Zn}_x \text{Fe}_2 \text{O}_4$ ($\rho = 10^6 - 10^8 \Omega \cdot \text{m}$). La conductivité électrique est inversement proportionnelle exponentiellement avec la température selon la Loi d'Arrhenius :

$$\sigma = \sigma_0 e^{\frac{-E_a}{K_B \cdot T}}$$

Où σ_0 est la valeur maximale de la conductivité, E_a est l'énergie d'activation de valeurs entre 0.1 et 0.4 eV, et K_B la constante de Boltzmann ; σ_0 et E_a sont dépendantes de la structure du matériau. Donc, pour les ferrites spinelles, le comportement thermique est de type semiconducteur ; généralement ces ferrites possèdent une conductivité de type n, parce qu'elles contiennent un excès de fer c-à-dire les porteurs majoritaires sont les électrons. Lorsque la substitution cationique et le degré d'oxygénation sont changés, on obtient des compositions en défaut de fer, possédant un excès de trous, et on dit que la conductivité est de type p.

I.9.2.2 Permittivité diélectrique :

La permittivité ϵ d'un matériau isotrope, linéaire et homogène, est liée par le déplacement électrique D et le champ électrique appliqué E , par la relation suivante: $D = \epsilon \cdot E$ avec $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$ où: ϵ_r est la permittivité relative du matériau, et ϵ_0 est la permittivité du vide, tel que :

$$\epsilon_0 = \frac{C^2}{\mu_0} = \frac{1}{36 \cdot \pi \cdot 10^9} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$$

La permittivité diélectrique peut exprimer en grandeur complexe, en fonction de la fréquence: $\epsilon(f) = \epsilon'(f) - j\epsilon''(f)$ Où ϵ' est la partie réelle de la permittivité diélectrique complexe et ϵ'' est la partie imaginaire.

On peut exprimer la perte diélectrique par leur angle δ_e en fonction de ϵ' et ϵ'' par la relation : $\tan \delta_e = \epsilon'' / \epsilon'$, à basse fréquence, les ferrites spinelles possèdent des valeurs de quelque dizaines de permittivités diélectriques pour les matériaux de forte résistivité (ferrite de nickel) et des valeurs de quelque centaines de milliers pour ceux le moins résistif (magnétite). La permittivité diélectrique de ces ferrites est souvent entre 10 et 15 F/m [62] à très haute fréquence.

I.9.3. 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 [63]. 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 :

$$R_C = 9.E_\sigma / \mu_0 M_s^2$$

M_s est l'animation à saturation. E_σ est l'énergie de la paroi de domaine par unité de surface, $E_\sigma = \sqrt{K/A}$, K décrit la constante d'anisotropie et A représenté 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.

I.10 Processus de stockage de l'énergie électrique :

Ces processus représentés par des phénomènes physico-chimiques susceptibles d'apparaître à l'interface électrode/électrolyte, rendent compte de la capacité de la double couche dans les EDLC, comme les phénomènes d'adsorption/désorption, ou des réactions redox dans les pseudo-super*condensateurs ou encore des phénomènes combinés dans les hybrides :

I.10.1 La double couche électrochimique :

Le principe de base de stockage de l'énergie dans les supercondensateurs électrostatiques repose sur les propriétés capacitives de l'interface entre des conducteurs électroniques solides (électrodes) et un conducteur ionique liquide (électrolyte), sous l'influence électrostatique de la tension appliquée. L'application d'une différence de potentiel entraîne un excès d'électrons à l'électrode positive et de charges positives à l'électrode négative, comme le montre la Figure 1.22. Les charges positives et négatives et les ions de l'électrolyte sont équitablement réparties dans toute la solution, l'interface électrode/électrolyte devient électriquement neutre et contient une zone de charge d'espace. Cette séparation de charges à l'interface est appelée double couche électrochimique. Elle est caractérisé par une épaisseur limitée à quelques nanomètres, et un champ électrique intense de l'ordre de 10 KV/ μm [64]. Le stockage d'énergie est donc d'origine électrostatique basé sur la séparation des charges.

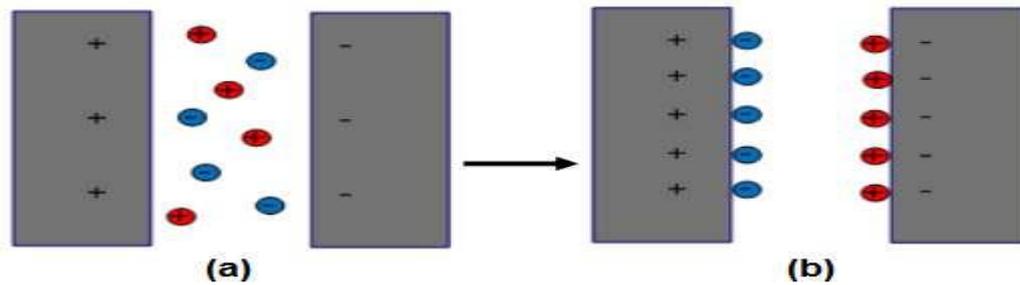


Figure 1.22 : Mécanisme de stockage de charges dans un supercondensateur électrostatique :
(a) non chargé, (b) chargé.

Plusieurs modèles furent proposés pour décrire le phénomène de double couche électrochimique, ils ont été initiés dans les années 1870 avec les travaux de Stern [65] et Helmholtz [66] qui furent les premiers à étudier la nature capacitive de l'interface électrode/électrolyte (couche compacte ou couche de Helmholtz), puis complétés par les travaux de Gouy [67], Chapman [68], qui introduisent la statistique de Boltzmann à ce modèle : ils traitèrent les ions comme des charges ponctuelles formant une couche diffuse (Figure1.23).

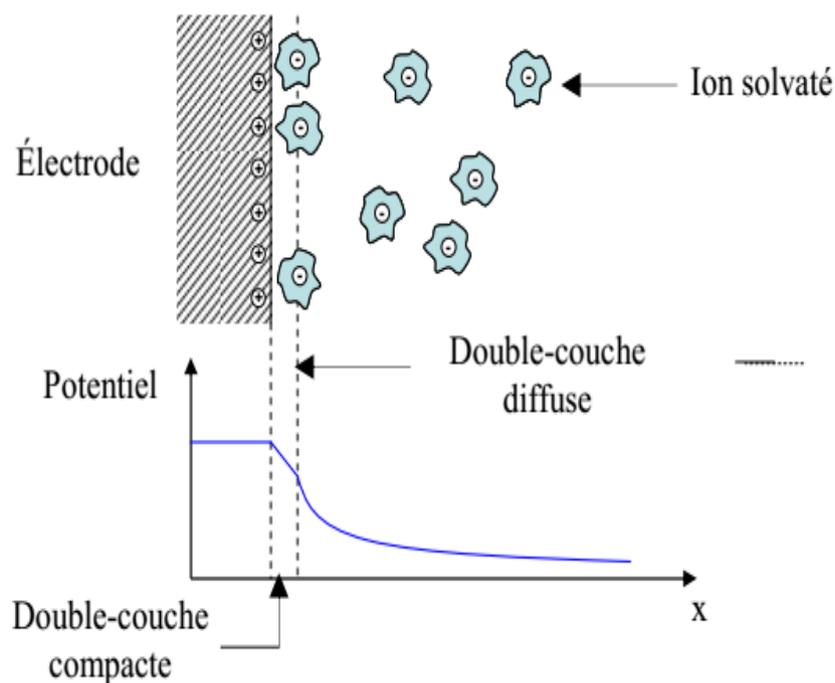


Figure1.23: Schéma de la double couche électrochimique selon le modèle de Gouy, Chapman et Stern.

I.10.2 L'adsorption :

L'adsorption est un phénomène de surface universel qui se fait de manière spontanée, où le solide retient et fixe tout atome (molécule) de fluide (gaz ou liquide) venant à son contact pour créer une nouvelle surface, et pour en minimiser les forces et les contraintes dues à la présence de la surface.

Les espèces adsorbées à la surface, appelées adsorbats, et la surface qui adsorbe les espèces, appelé adsorbant. La liaison entre l'adsorbant et l'adsorbat est très faible par rapport à une liaison chimique, elle est créée par les forces de van der Waals et accompagnée d'une chaleur d'adsorption de valeur équivalente à l'énergie d'évaporation de l'adsorbat. Selon la nature des forces, il existe trois types d'adsorption : l'adsorption physique (physisorption), l'adsorption chimique (chimisorption) et l'adsorption spécifique (Electrosorption).

I.10.2.1 Physisorption :

L'adsorption physique est un phénomène réversible strictement exothermique rapide se faisant à la surface du matériau, qui conserve l'identité aux molécules adsorbées, du fait de minimiser les forces de surface qu'elle produit. Les enthalpies d'adsorption sont relativement faibles, comprises entre 2 kJ/mol et 30 kJ/mol et sont dépendantes de la température et de la pression.

I.10.2.2 Chimisorption :

L'adsorption chimique s'accompagne d'un échange d'électrons et une ou plusieurs liaisons chimiques se créent entre l'adsorbat et l'adsorbant, elle dépend du type et de la surface du matériau, et des sites d'adsorption disponibles. La chimisorption se produit sur une monocouche [69], et elle conduit à la rupture de liaisons chimiques. L'enthalpie d'absorption est plus importante, elle est comprise entre 40 et 250 kJ/mol.

Le tableau 1.6 représente les principales différences entre physisorption et chimisorption :

Tableau 1.6 : Différences entre physisorption et chimisorption.

Adsorption	Physisorption	Chimisorption
Origine	Forces de van der Waals Pas de transfert de charge	Forces électrostatiques ou covalentes transfert de charge partiel
Absorbant	Tous types de solides	Quelques solides
Adsorbat	Gaz	Gaz, ions
Température	Faible	Elevée
Vitesse de réaction	Rapide	Fortement dépendante de température
Energie d'activation	Faible	Elevée
Surface d'absorption	Multicouche	Monocouche
Type de supercondensateur	double-couche électrochimique	Pseudo-supercapacité

I.10.2.3 Electrosorption :

L'électrosorption est un phénomène physico-chimique structurant la solution, liée à la formation des liaisons chimiques entre les ions de l'électrolyte et la surface de l'électrode tel que, liaisons hydrogène, liaisons de van der Waals ou interaction ion-dipôle.

L'électrosorption est plus compliqué que la chimisorption parce que l'électrolyte contient plusieurs espèces (molécules du solvant, ions solvatés ...), tel que, lors de la création de la liaison chimique, la plupart des ions sont transférés à l'électrode, et uniquement les espèces chargées peuvent être adsorbées [70].

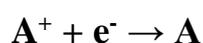
I.10.3 L'oxydo-réduction et la pseudocapacité :

Une réaction redox ou d'oxydo-réduction est une transformation chimique faisant intervenir un échange d'électrons, qui joue un rôle fondamental dans plusieurs domaines. Les réactions redox correspondent à de nombreuses réactions chimiques : la combustion, la corrosion, la photosynthèse, l'électrochimie, la respiration et la formation de la rouille. Les réactions d'oxydo-réduction se retrouvent dans les supercondensateurs ce qui correspond à la pseudocapacité faradique. Les réactions redox entraînent des transferts d'électrons qui

sont transférés d'un atome ou molécule à une autre, entre atome et une phase solide, ou entre deux régions d'une molécule plus grande. Dans tous les cas, un atome (A) est oxydé en espèce A^+ , et la charge nette (ou degré d'oxydation) de cette espèce augmente, selon la réaction d'oxydation suivante:

$$A \rightarrow A^+ + e^-$$

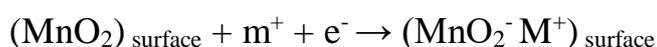
Les électrons libérés sont acceptés par une autre espèce A^+ qui est réduite en espèce A, et la charge nette de cette espèce diminue, selon la réaction de réduction suivante:



I.11 Electrodes à base d'oxydes de métaux pour le stockage d'énergie :

Les oxydes métalliques sont largement étudiés dans le domaine des supercondensateurs pour le stockage d'énergie, ils présentent un comportement pseudocapacitif, avec un fonctionnement en électrolyte aqueux. Le développement de supercondensateurs pseudocapacitifs pour une utilisation ordinaire, impose le développement d'oxydes métalliques moins chers et de faible impact toxiques sur l'environnement. Parmi ces matériaux il existe l'oxyde de vanadium [71], de nickel [72], et de manganèse (MnO_2) qui reste le plus étudié [73,74] à cause de leur capacité théorique très élevée de 1380 F/g [75].

L'oxyde de manganèse emmagasine une charge via l'accumulation de cations de l'électrolyte en surface ($M = H^+, Li^+, Na^+, K^+$), accompagné de la réduction des sites Mn de la structure par les électrons du circuit externe. Le système redox Mn^{4+}/Mn^{3+} engendre le transfert d'un seul électron. Dans un électrolyte aqueux, deux mécanismes sont envisagés pour expliquer le transfert de charges du composé pseudo-supercapacitif lors du changement de valence du manganèse. En premier lieu, il est supposé qu'un mécanisme d'adsorption/désorption par chimisorption des cations (M) se produise à la surface de l'électrode [76].



Avec M^+ est un cation alcalin ou un proton hydraté, selon le type de l'électrolyte.

I.12 Electrolyse de l'eau :

Bien que l'électrolyse de l'eau est l'une des méthodes les plus simples pour la production d'hydrogène et qu'elle soit connue depuis environ 200 ans [77, 78], sa part dans la production totale d'hydrogène est encore faible [79].

A l'échelle industrielle, deux procédés ayant le plus grand intérêt et caractérisés la nonémission de gaz à effet de serre, sont l'électrolyse utilisant une source d'électricité renouvelable (solaire, éolienne, hydraulique..) et l'électrolyse à haute température à travers le nucléaire. Pour que cette technique soit compétitive, il est impératif de réduire la consommation d'énergie, le coût et l'entretien des électrolyseurs et d'augmenter leur rendement.

Production d'hydrogène par électrolyse de l'eau :

La réaction globale d'électrolyse de l'eau peut avoir lieu dans différents systèmes. Le milieu électrolytique peut être alcalin ou acide et la réaction peut également avoir lieu à haute température. En fonction des conditions opératoires, les réactions d'oxydation et de réduction ayant lieu aux électrodes ne sont pas les mêmes. Par ailleurs, quelles qu'elles soient, elles mènent aux mêmes produits de réaction. Toutefois, pour que ces réactions aient lieu, les matériaux composant les systèmes électrochimiques doivent être adéquats.

Actuellement, l'électrolyse alcaline est le procédé le plus employé par l'industrie. La taille des modules d'électrolyse varie en fonction des besoins de production d'hydrogène [80]. Cette technologie utilise comme milieu électrolytique une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium de concentration variable en fonction des températures de fonctionnement, classiquement 25 % en masse de KOH pour une température de 80 °C.

Lors de son fonctionnement les ions hydroxydes (OH⁻) sont oxydés à l'anode pour produire de l'oxygène et de l'eau. L'eau va transiter à travers l'électrolyte et le diaphragme afin d'être réduite à la cathode pour donner de l'hydrogène et également des ions hydroxydes. Les matériaux les plus couramment utilisés sont des anodes composées de Nickel, Cobalt et Fer, des cathodes à base de Nickel et Platine supportés sur carbone et le diaphragme est constitué de monoxyde de Nickel [81]. De par l'utilisation de l'électrolyte

alcalin, les matériaux d'électrodes doivent être résistants à la corrosion et garder leurs propriétés catalytiques dans le temps.

En conclusion, les nanoparticules de ferrites spinelles MFe_2O_4 comme la ferrite de cobalt et la magnétite connaissent un intérêt scientifique et technologique croissant grâce à leurs propriétés physiques, chimiques, diélectriques et surtout magnétiques plus intéressantes que celles des matériaux massifs. De plus, ces matériaux ainsi que les oxydes de fer sont hybridable avec des autres matériaux organiques ou inorganiques comme le carbone, pour l'amélioration de ses propriétés pour plusieurs applications surtout dans le domaine du stockage d'énergie électrique ; qui ce fait par plusieurs processus comme, la double-couche électrochimique et l'oxydo-réduction . Parmi les dispositifs de stockage d'énergie, on distingue : les supercondensateurs, qui ont la position intermédiaire en termes de la densité d'énergie et de puissance ; il existe les pseudosupercondensateurs (oxydes métalliques, ...), les supercondensateurs électrostatiques EDLC (carbone) et les supercondensateurs hybrides .

Références Chapitre1 :

1. R. Valenzuela–Magnetic Ceramics–Instituto de Investigaciones en Materiales, National University of Mexico, (1993).
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-2 end Ed. The University of Utab (1992).
5. W. D. Kingery, H. K. Bowen & D. R. Uhlmann–Introduction To Ceramics- 2end 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. O. Mdller, R. Roy, the Major Ternary Structural Families, Springer, NewYork, (1974)
11. Spaldin, N. (2003). Magnetic materials: Fundamentals and device applications. Cambridge: Cambridge University press.
12. Goldman, A..Modern Ferrite Technology. Van Nostrand Reinhold, New York, (1990).
13. Tilley, R.J.D (2004). Understanding solids: the science of materials. John Wiley and Sons,p 376.
14. Winkler,G.(1971).Crystallography, chemistry and technology of ferrites; in: Magnetic properties of Materials, ed. J Smit, New York, McGraw-Hill.
15. 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.
16. Gorter, E. W. (1954), Philips Res. Rep. 9, 321.
17. Daliya S. M., and Juang, R.S.An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite synthesis in microemulsions. J.Chemical Engineering, 129 (1-3): 51–65, (2007)
18. Bragg, W. H. (1915 b), Phil. Mag. 30, 305.

19. M. Iizumi, T. F. Koetzle, G. Shirane, S. Chikazumi, M. Matsui, & S. Todo, *Journal Cryst. Chem.*, vol. 38, 2121-2133, (1982).
20. J. M. Zuo, J. C. H. Spence, et W. Petuskey, *Phys. Rev. B*, Vol. 42, 8451-8464, (1990).
21. P. W. Anderson, *Phys. Rev.*, vol. 102, 1008-1013, (1956).
22. J. Garica, G. Subias, M. G. Proietti, H. Renevier, Y. Joly, J. L. Hodeau, J. Blasco, M. C. Sanchez, et J. F. Berar, *Phys. Rev. Lett*, vol. 85, 578-581, (2000).
23. C. Liu, B. Zou, A. J. Rondinone, & Z. J. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000).
24. A. A. Pandit, S. S. More, R. G. Dorik & K. M. Jadhav *Bull. Mater. Sci.*, vol.26, No 5, 517-521 (2003).
25. V. Baron, J. Gutzmer, H. Rundlof, & R. Tellgren, *American Mineralogist*, vol.83, 786 -793 (1998).
26. R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer –*Materials Science and Technology*-vol. 3B, Ed.VCH (1994).
27. G. J. Long & F. Grandjean, *Moss. Spect. Appl to Inorg Chem*, vol. 3, ch. 3 Plenum Press, New-York, (1989).
28. B. Gillot & V. Nivoix, *Mat. Res. Bull*, vol. 34, N. 10-11, 1735–1747 (1999).
29. F. Walz, *Phys. Condens. Matter*, Vol. 14, R285-R340, (2002).
30. Sun-Sik Shin, Dong-Won Kim, & Yang-Kook Sun, *Bull. Korean Chem. Soc.* vol. 23, No. 5 (2002).
31. S. Klemme & J. C. V. Milnburg, *Phys. Cem Minerals.* 29, 663-667 (2002).
32. S. Roy, & J. Ghose, *Mater. Res. Bull*, vol. 34, No. 10/11, 180-1811 (1999).
33. O. Crottaz, F. Kubel & H. Schmid, *J. Matter. Chem.*, 7(1), 143-146, (1997).
34. W. A. Dollase & H. Sr. C. O'Neill, *Acta Cryst.* C53, 675-659, (1999).
35. C. Vargas-Hernandez, B. Acevedo-Frias, F. F. Serrano-Suarez, *Super y Vacio* 9, 222-225 (1999).
36. A. Ilic, B. Antic, D. Poleti, D. Rodic, I. P. Prelevic & Lj. Karanovic. *J. Phys. Condens. Matter* 8, 2317-2325 (1996).
37. J. H. Westbrook & R. L. Fleister – *Intermetallic Compounds Principales and Practice*– vol 2. Ed. Westbrook and Fleischer (England 1995).
38. F. Gaum, *Colloques Internationaux Du Centre National De La Recherche*

Scientifique–Spectroscopie .Lyon 28 Juin -3 Juillet 1976.

39. V. N. Antonov, V. P. Antropov & B. N. Harmon, American Phys Society. 0163-1829 (1999).
40. A. S. Wills, N. P.Raju, C.Morin & J. E.Greedan, Chem. Mater. 11, 1963-1941 (1999).
41. D.Mandrus, V. Keppens, & Chakoumakos, Mat.Res.Bull, vol.34,1013-1022 (1999).
42. C. Alexiou, W. Arnold, R. J. Klein, F. G. Parak, P.Hulin, C. Bergemann, W.Erhardt, S. Wagenpfeil, A. S. Lubbe « Locoregional cancer treatment with magnetic drug targeting » J.Cancer Res (2000) 60 (23):664-6648.
43. L. Zhang, W. F. Dong, H. B. Sun « Multifunctional iron oxide nanoparticles: design, synthesis and biomedical photonic applications » Nanoscale (2013) 5:7664-7684.
44. P. B. Braun « A Superstructure in Spinel » J. Nature (1952) 170:1123.
45. C. Greaves « A power neutron diffraction investigation of vacancy ordering and covalence in γ -Fe₂O₃ » J. Solid State Chem (1983) 49:325-333.
46. G. Z. Hagg, Physik Chem (1935) 29:95.
47. E. Du Tremolet de Lacheisserie « Magnétisme » Presses Universitaires Grenobloises France (1999) 16.
48. J. Dearing « Environmental Magnetic Susceptibility using the Bartington MS2 System » British Library Cataloguing in Publication Data (1999).
49. R. Dronskowski « The little maghemite story: A classic functional material » Adv Funct Mater (2001) 11:27-29.
50. L. Pauling, S.B. Hendricks « The crystal structure of hematite and corundum » J. Amer Chem Soc (1925) 47:781.
51. R.L. Blake, T. Zoltai, R.E. Hessevick, L.W. Finger, U.S. Dept of Interior, Bureau of Mines (1970) 1-20.
52. D.L. Williamson, E.L. Venturini, R.A. Graham, B. Morosin « Morin transition of shockmodified hematite » Physical Review B (1986) 34(3):1899.
53. K. Raj, B. Moskowitz and R. Casciari « Advances in ferrofluid technology » J. Mag Mater (1995) 149:174-180.
54. J. D. Bernal, D. R. Dasgupta, A. L. Mackay « The oxides and hydroxides of iron and their structural inter-relationships » Clay minerals bulletin (1959) 4 (21):15-30.

55. Y. Cudennec, A. Lecerf « Topotactic transformations of goethite and lepidocrocite into hematite and maghemite » *Solid State Sciences* (2005) 7 (5):520-529.
56. A. Moliton et B. Lucas, « Propriétés électroniques dans les solides désordonnés. Les mécanismes de transport par saut faisant appel aux modèles des paires et à la conduction par polarons », *Ann. Phys. (Fr.)*, vol. 19, p. 299–352, 1994.
57. C. M. Hurd, « On the temperature dependence of electron transport by small polaron model », *Philos. Mag. B*, vol. 50, n° 3, p. L29–L32, 1984.
58. N. Guskos, G.C. Papadopoulos, V. Likodimos, S. Patapis, D. Yarmis, A. Przepiera, K. Przepiera, J. Majszczyk, Y. Typek, M. Wabia, K. Aidinis et Z. Drazek, « Photoacoustic, EPR and electrical conductivity investigations of three synthetic mineral pigments: hematite, goethite and magnetite », *Mater. Res. Bull.*, vol. 37, n° 6, p. 1051–1061, 2002.
59. E. J. Verwey, P. W. Haayman et F. C. Romeyn, « Semi-conductors with large negative temperature coefficient of resistance », *Philips Tech. Rev.*, vol. 9, n° 8, 1947/1948.
60. J. Smit et H. P. J. Wijn, « Ferrites: Physical properties of ferromagnetic oxides in relation to their technical applications. », *Philips Tech. Lib.*, 1959.
61. S. Oh et I. Yu, « Electrical conduction noise in magnetite thin films », *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 31, n° 4, p. 621–624, 1997.
62. E. Brun « Etude et mise au point de composants magnétiques multicouches pour intégration en électronique de puissance » Thèse de l'université de Paris-Sud (2014).
63. C. Kittel, *Phys. Rev.* 70, 965 (1952).
64. M. Winter, R.J. Brodd, *Chemical Review* (2004) 104:4245-4269.
65. O. Stern « The Theory of the electrolytic double-layer » *Zeitschrift für Elektrochemie* (1924) 30: 508-516.
66. H. Helmholtz « Studien über elektrische Grenzschichten » *Annalen der Physik* (1879) 243(7):337-382.
67. M. Gouy « Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte » *J. Phys Theor Appl* (1910) 9(1):457 - 468.
68. D. L. Chapman « A contribution to the theory of electrocapillarity » *Philosophical*

- Magazine Series 6 (1913) 25(148):475-481.
69. P. A. Webb « Introduction to Chemical Adsorption Analytical Techniques and their Applications to Catalysis » MIT Technical Publications (2003).
70. R. De Levie « The electrosorption valency and partial charge transfer » J. Electroanalytical Chemistry (2004) 562:273-276.
71. H. Y. Lee and J. B. Goodenough, J. Solid State Chem (1999)148:81-84.
72. K. C. Liu, M. A. Anderson « Porous Nickel Oxide/Nickel Films for Electrochemical Capacitors » J. Electrochem Soc (1996) 143:124-130.
73. T. Brousse, M. Toupin, R. Dugas, L. Athouel, O. Crosnier, and D. Belanger « Crystalline MnO₂ as possible alternatives to amorphous compounds in electrochemical supercapacitors » J. Electrochem Soc (2006) 153:A2171-A2180.
74. C. Xu, F. Kang, B. Li, and H. Du « Recent progress on manganese dioxide based supercapacitors » J. Mater Res (2010) 25:1421-1432.
75. M. Toupin, T. Brousse, D. Bélanger, Chemical Materials (2004) 16:3184-3190.
76. J. B. Goodenough, H. Y. Lee, Journal of Solid State Chemistry (1999) 144:220-223.
77. D. Lj. Stojić *et al.*; *J. Power Sources*, 118 (2003), p.315
78. S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.* 476 (1999), p.90
79. S. H. Zadeh , Journal. Automation and Control Engineering Vol. 2, No. 1, (2014) .
80. Production d'hydrogène par électrolyse de l'eau (Mémento de l'Hydrogène), Association française pour l'hydrogène et les piles à combustible, 2013.
81. Q. Ulleberg, Int. J.O Hydrogen Energy, 2003; 28; 21-33.

Chapitre II:

Techniques

expérimentales

de synthèse

et caractérisations.

Plan de chapitre 2

I. Généralités sur les méthodes de synthèse	57
I.1. Méthode SolGel	58
I.2. Méthode Sol Gelhydrothermal	61
I.3. La Coprécipitation	62
I.4. Synthèse en microémulsion	62
I.5. Décomposition thermique.....	63
II. Méthodes de caractérisations.....	63
II.1 Analyses Thermique (ATD) et (ATG).....	63
II.2. Diffraction des rayons X - Méthode des poudres	65
II.2.1. Analyse d'un diagramme de diffraction X sur poudre	65
II.2.2. Taille moyenne de cristallites.....	66
II.2.3. Paramètre de maille.....	67
II.3. Spectroscopie infrarouge (IR).....	67
II.4. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	68
II.5. Caractérisations électrochimiques.....	69
II.5.1 Matériel électrochimique.....	69
II.5.2 Procédures électrochimiques.....	71
II.5.2.1 Voltammétrie cyclique.....	71
II.5.2.2 Polarisation linéaire.....	72
II.5.2.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	73

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 (spinelles, pérovskites, pyrochlores,...). 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 (fig 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.

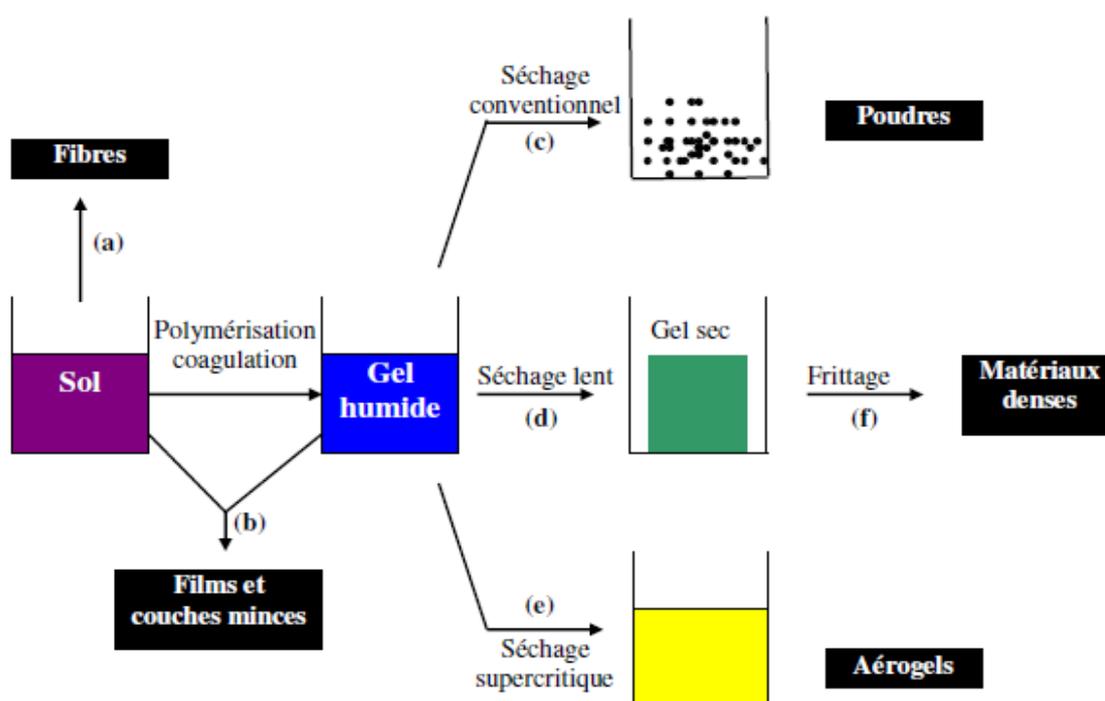


Figure II. 1 Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol gel [2].

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. Méthode Sol-Gel hydrothermal :

La technique de synthèse Sol-Gel hydrothermal, est une technique grandement utilisée dans la littérature pour faire la synthèse de nombreux spinelles, MFe_2O_4 ($M=Mn, Co, Zn, Cu, Ni$) [6,7, 8,9]. Elle consiste à mettre en solution un précurseur du métal désiré ainsi qu'un précurseur de fer avec un ratio Fe/M de 2. Par la suite, une quantité stœchiométrique d'acide citrique est ajoutée ce qui contrôle la taille et la forme des particules .Dans certaines publications, un léger excès d'acide est utilisé pour assurer la chélation totale des métaux en solution. Ensuite, une base est ajoutée, généralement du NaOH ou du NH_4OH , pour rendre la solution basique (PH 10-12). Par la suite, une procédure d'évaporation allant de 80°C à 180°C pendant 48 h est effectuée pour obtenir un précipité qui est appelé le sol. Pour remplacer cette étape, un groupe de recherche [10] procède par une déshydratation par l'éthanol. Ils ajoutent lentement 400 ml d'éthanol dans la solution puis agitent à température pièce jusqu'à ce qu'un gel se forme. Celui-ci est par la suite séché. Dans tous les cas, les particules sont recuites avec des conditions variant de 300°C à 1000°C pour une durée de 6 h à 48 h.

Cette technique a comme avantage d'avoir un bon contrôle de la stœchiométrie et de la taille de particules. Cependant, elle a tendance à former des agglomérations de particules et former des phases amorphes indésirables.

I.3. La Co-précipitation :

Parmi les nombreuses méthodes de chimie douce possibles : (décomposition des précurseurs, micro émulsion, sol-gel.....), la Co-précipitation peut conduire à l'obtention de plus grandes quantités de poudre et à des tailles de grains nanométriques [11]. Afin d'obtenir par chimie douce des poudres de tailles de grains contrôlées, de stœchiométrie 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 Co-précipitation, il est nécessaire de maîtriser les vitesses des quatre étapes cinétiques intervenant lors de la Co-précipitation 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.4. Synthèse en microémulsion :

La méthode de synthèse dite « en microémulsion » est parfois appelée précipitation en micelles inverses [12,13]. Le principe est de synthétiser les nanoparticules dans un espace confiné afin de mieux contrôler leur taille. Ces espaces confinés sont ici des micro-gouttes de phase aqueuse entourées d'une monocouche de tensio-actifs permettant la dispersion des nanoparticules dans une phase organique comme du cyclohexane par exemple dans les travaux de Z.H. Zhou et coll.[14]. Les précurseurs ferreux et ferriques sont dissous dans les microgouttes d'eau d'une première solution biphasée (phase aqueuse /phase organique) tandis que la base est mise en solution dans les microgouttes d'une seconde solution biphasée (phase aqueuse/phase organique). Le mélange vigoureux des deux solutions biphasées favorisera ensuite leur contact. C'est lors du contact entre

microgouttes que la précipitation des nanoparticules en milieu confiné aura lieu. Cette méthode permet d'obtenir des nanoparticules d'oxyde de fer bien dispersées en phase organique, de forme sphérique, cubique ou en aiguille et de tailles comprises entre 2 et 80 nm .

1.5. Décomposition thermique :

La décomposition thermique est une autre méthode de synthèse de nanoparticules d'oxyde qui s'est particulièrement développée depuis les années 2000[15,16]. Son principe repose sur la décomposition de précurseurs organométalliques (par exemple l'oléate de fer ou le stéarate de fer pour la synthèse de nanoparticules d'oxyde de fer) au sein d'un solvant organique à haut point d'ébullition [16] et en présence d'un agent de stabilisation tensio-actif. Un intérêt certain de cette méthode de synthèse est le contrôle étroit de la taille de 3 à 500 nm. La morphologie des nanoparticules d'oxyde de fer peut également être contrôlée (sphères, cubes, bipyramides, tétrapodes ...). En revanche, cette méthode rend obligatoire l'utilisation de solvant organique et donc de procédures de lavage et d'échanges de ligands complexes pour des applications en solution aqueuse.

II. Méthodes de caractérisations :

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

II.1 Analyses Thermique (ATD) et (ATG)

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

Une substance soumise à un traitement thermique peut subir des transformations de phase, une modification de structure, une décomposition, une variation de volume,...etc. L'analyse thermique permet d'observer ces modifications en fonction de la température. Parmi les techniques mises en œuvre, on peut citer l'analyse thermique différentielle (ATD) , l'analyse thermogravimétrique (ATG). Les mesures d'analyses thermiques différentielles et gravimétriques ont été faites à l'aide d'un dispositif ATD-ATG couplé Linseis 2400, qui peut atteindre 1200°C. Dans le cadre de cette étude, des creusets en alumine ont été utilisés

pour les différentes mesures. Compte tenu de la capacité des creusets, les mesures ont été réalisées avec des masses d'échantillons de 50 mg. [9]

La thermogravimétrie est utilisée pour l'étude des phénomènes chimiques et/ou physiques qui, sous l'effet de la température, se traduisent par une variation de masse d'échantillon. Ainsi, on peut avoir accès à des informations variées comme : le comportement des composés sous diverses atmosphères (Ar, mélanges H₂-Ar, O₂, etc...), la caractérisation du processus de réduction (ou oxydation) totale ou partielle, l'estimation de la stœchiométrie en oxygène des oxydes. Il est également possible d'effectuer la synthèse de composés à contenu d'oxygène contrôlé.

L'analyse thermique différentielle est une technique de choix pour caractériser les phénomènes endothermiques ou exothermiques pendant la réaction de formation de la phase finale à partir des précurseurs [10].

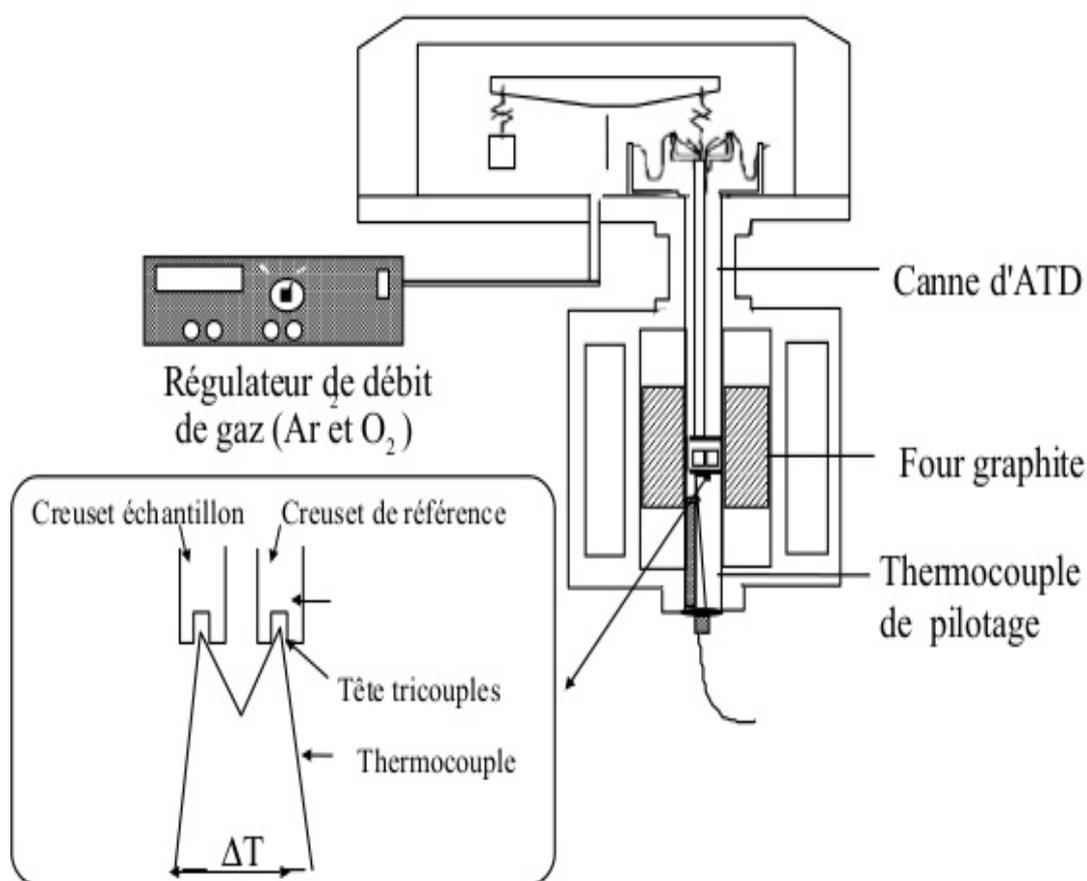


Figure II. 2: Principe de fonctionnement du système ATD.

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. 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.2.2. 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.

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

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.

II.2.3. Paramètre de maille :

Le paramètre de maille de la structure spinelle, a_0 , a été déterminé à partir de la distance entre les plans réticulaires $d(hkl)$ 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 [19].

II.3. Spectroscopie infrarouge (IR) :

L'étude des phénomènes d'absorption en infrarouge dans les solides inorganiques, permet d'identifier certains groupements ainsi donne des informations structurales à partir de leurs propriétés vibrationnelles. En effet, le rayonnement infrarouge excite des modes de vibration (déformation, élongation) spécifiques et caractéristiques des liaisons chimiques, la comparaison entre le rayonnement incident et celui transmis par l'échantillon permet de déterminer les espèces chimiques qu'il contient.

La région infrarouge se divise en trois parties : le proche IR (15600- 4000 cm^{-1}), le moyen (4000- 400 cm^{-1}) et l'IR lointain (400- 40 cm^{-1}). Chacune de ses trois parties nécessite l'usage de sources, systèmes de détection et diviseurs de faisceaux spécifiques. Le domaine infrarouge entre 4000 et 400 cm^{-1} correspond au domaine de vibration des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie.

La position des bandes d'absorption dépend en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leurs masses. Alors pour un matériau de composition chimique et de structure donné va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier ce matériau.

Le dispositif expérimental utilisé dans ce travail est un spectromètre à transformée de fourrier (FTIR) de marque Shimadzu FTIR-8400 PC qui est installé au laboratoire de chimie à l'université de Biskra. La méthode utilisée pour la préparation de poudre est celle

des pastilles. Elle consiste à mélanger 1 mg de l'échantillon à étudier avec un excès de bromure de potassium (KBr). Le mélange (300 mg KBr / 1 mg poudre) est ensuite comprimé sous pression afin de former une pastille.

II.4. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage constitue un outil très performant dans le domaine des sciences des matériaux car elle permet la description morphologique, l'analyse de la composition (lorsqu'elle est couplée à un système d'analyse X) et à l'étude de l'homogénéité du solide. Dans le microscope électronique à balayage, l'échantillon est balayé par un faisceau d'électrons émis par effet de champ et accéléré par une tension. Ce balayage donne lieu à différents phénomènes : diffusion et diffraction des électrons, émission des électrons secondaires, électrons Auger et électrons rétrodiffusés, émission de rayons X (Fig II.3). Pour que ces électrons et ces rayonnements soient détectés, ils doivent pouvoir atteindre la surface de l'échantillon. La profondeur maximale de détection, donc la résolution spatiale, dépend de l'énergie des rayonnements.

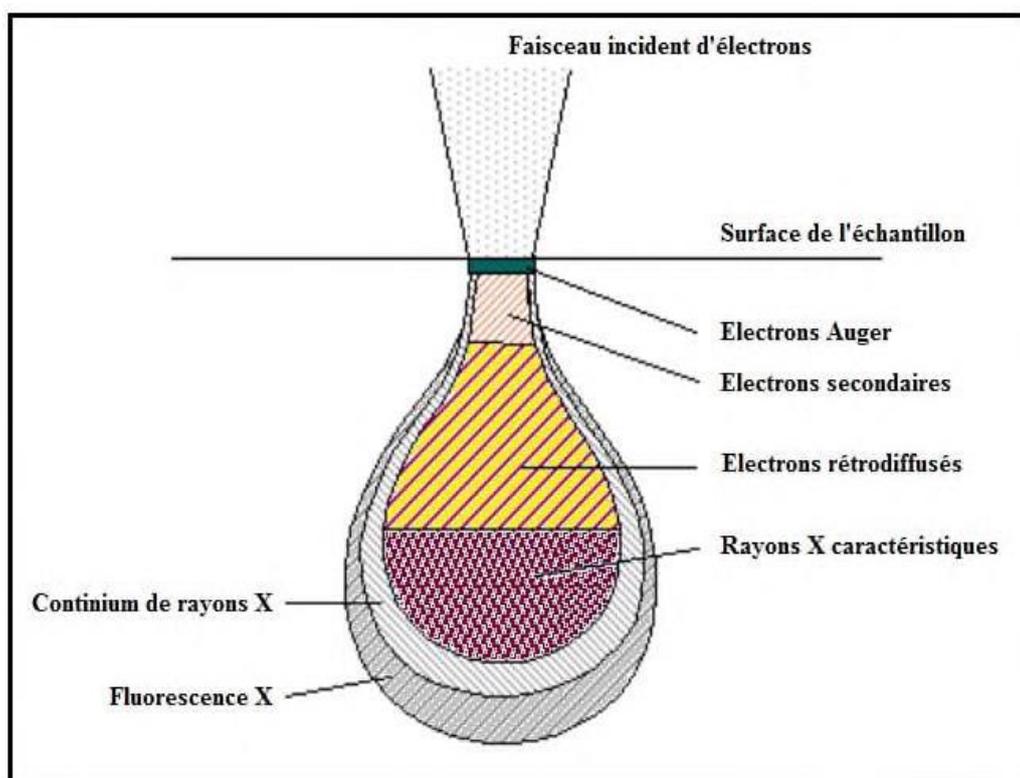


Figure II.3: Représentation schématique des volumes de diffusion des électrons par l'échantillon.

Les électrons secondaires ont une faible énergie, ils proviennent donc d'une couche superficielle de quelques dizaines d'angströms. La résolution est du même ordre de grandeur que la taille de la sonde qui est identique au diamètre d'émission.

Les électrons rétrodiffusés ont une énergie comparable à celle des électrons incidents. Ils proviennent donc d'un volume assez important et la résolution est faible.

Les électrons émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet [19].

Il faut noter que dans le cas des nanomatériaux, l'utilisation de la microscopie électronique à balayage n'est pas opportune. Ceci est dû au fait que la taille très faible des particules est très inférieure à la limite de résolution du MEB ; par conséquent, l'étude des images réalisées sur une telle classe de matériaux n'apporte qu'une indication d'ensemble sur une possible auto- organisation des nanoparticules [20].

II.5. Caractérisations électrochimiques :

II.5.1 Matériel électrochimique :

Le dispositif utilisé pour l'étude du comportement des échantillons est , constitué d'une cellule d'essai et d'un dispositif permettant les caractéristiques électrochimiques (suivi du potentiel libre et tracé des courbes de polarisation). Le montage expérimental utilisé est constitué de : Une cellule électrochimique en verre pyrex polycarbonate afin d'éviter toute contamination de la solution. Le schéma de la cellule est présenté (Fig II.4) :

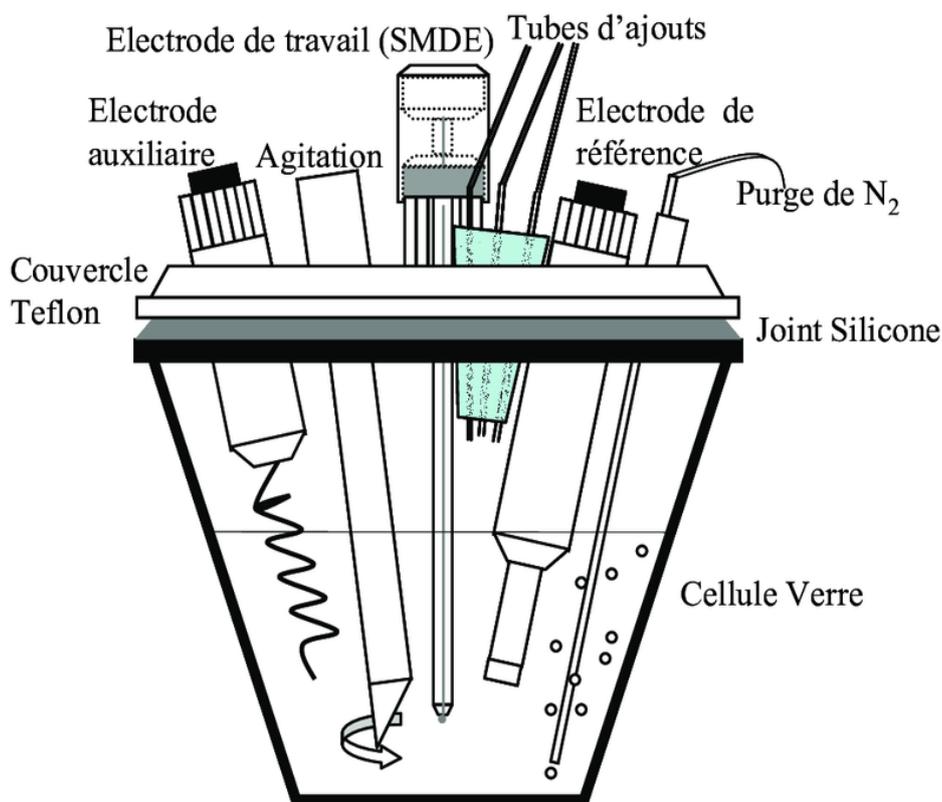


Figure II.4 : Schéma de la cellule d'électrochimie à trois électrodes et des différents éléments la composant.

Le corps de la cellule électrochimique est composé de différents rodages qui permettent d'insérer tous les éléments nécessaires aux mesures. Les éléments composant la cellule sont les suivants :

- l'électrode de travail, composée d'une plaque en or sur laquelle sont déposés les matériaux catalytiques (après élaboration d'une encre).
- une contre-électrode en platine vitreux de grande surface, nettement supérieure à celle de l'électrode de travail.
- une électrode de référence (électrode Ag/AgCl) saturé en KOH. Celle-ci est préparée avant chaque mesure avec le milieu électrolytique support.
- un pont de Luggin, celui-ci permet la connexion entre le corps de la cellule et l'électrode de référence et permet d'éviter les contaminations de la référence.
- élément en verre permettant l'insertion de gaz (Azote (Qualité U, Air Liquide)) pour désoxygéner le milieu électrolytique et permettre les mesures sous atmosphère inerte.
- le bulleur permet de contrôler le débit de gaz injecté dans la cellule.

- double corps permettant de thermostatier la cellule par le passage d'un fluide caloporteur à l'aide d'un bain thermostaté programmable.

II.5.2 Procédures électrochimiques :

Pour l'ensemble des mesures réalisées dans ce travail, des procédures électrochimiques ont été élaborées à partir de différentes méthodes d'analyses électrochimiques qui seront présentées par la suite. Toujours afin de pouvoir comparer les résultats, les procédures sont restées les mêmes pour l'ensemble des catalyseurs. Pour chaque procédure, un dépôt catalytique a été réalisé.

II.5.2.1 Voltammétrie cyclique :

La voltammétrie cyclique à vitesse de variation linéaire de potentiel est une méthode électrochimique qui permet de caractériser les phénomènes ayant lieu à l'interface électro-catalyseur/électrolyte sous l'effet d'un potentiel électrique. Les courants de réponse des matériaux catalytiques sont enregistrés lors de l'application d'une variation linéaire de potentiel entre deux valeurs limites de potentiel dans le domaine de stabilité du catalyseur et de l'électrolyte (entre le potentiel d'oxydation et de réduction de l'eau). Le potentiel d'électrode varie ainsi linéairement à une vitesse constante entre deux bornes (potentiel inférieur (E_{inf}) et le potentiel supérieur (E_{sup}) de façon triangulaire. Le résultat ainsi obtenu est un voltammogramme qui dépend de nombreux paramètres tels que le milieu électro-lytique et les bornes E_{inf} et E_{sup} pour un même matériau. Ces mesures sont réalisées à l'aide d'un potentiostat qui permet d'imposer un potentiel à l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence. Les courants de réponse sont mesurés entre l'électrode de travail (ET) et la contre-électrode (CE). Pour éviter toute perturbation du courant résultant la contre-électrode doit avoir une surface plus grande que celle de l'électrode de travail. C'est la raison pour laquelle une électrode en carbone vitreux de très grande surface a été utilisée. Sur un voltam-mogramme, différents phénomènes peuvent être observés. Le courant total mesuré est la somme des contributions non-faradiques (ou capacitives) induites par la formation de la double couche à l'interface électrode/électrolyte et des courants faradiques induits par des réactions d'oxydoréduction ayant lieu à la surface de l'électrode. Les réactions électro-chimiques de type oxydation ou réduction sont distinguables sur le voltammogramme. Par convention, les évolutions de courants positifs

(anodiques) sont caractéristiques d'une réaction d'oxydation et les courants négatifs résultent de réactions de réduction. Ces réactions sont caractéristiques du matériau et ont lieu à la surface de l'électrode de travail. Cette technique d'analyse permet aussi d'évaluer les capacités par intégration des courants capacitifs et les charges du matériau électrocatalytique par intégration du courant total. Lors des travaux présentés dans ce manuscrit, cette technique a été utilisée pour obtenir les voltammogrammes caractéristiques des différents matériaux élaborés. Les potentiels inférieur et supérieur imposés étaient respectivement de 0.0 et 0.7 V vs Ag/AgCl. Différentes vitesses de variation linéaire de potentiel ont été appliquées. Ces mesures ont permis de déterminer les phénomènes ayant lieu à l'interface couche catalytique/électrolyte.

II.5.2.2 Polarisation linéaire :

Les mesures de polarisation linéaire ont été réalisées selon le même principe de voltammétrie cyclique lors des études en cellule électrochimique à trois électrodes. Le potentiel est imposé à l'électrode de travail et le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre électrode. Par contre, le domaine de potentiel analysé ne reste pas uniquement le domaine de stabilité de l'électrolyte. Ainsi dans le cas de la réaction de dégagement de l'oxygène, la borne supérieure de potentiel imposée (E_{sup}) doit être plus élevée pour observer la réaction.

Généralement, le potentiel choisi est supérieur à 0.7 V vs Ag/AgCl, du fait de la cinétique lente de cette réaction due au phénomène de surtension. Lorsque qu'une réaction faradique non limitée par l'apport des réactifs a lieu les courants de réponse s'élèvent brutalement et atteignent de très grandes valeurs. On parle de mur d'oxydation. Cela est observé pour le dégagement de l'oxygène par oxydation électrochimique de l'eau. De faibles vitesses de variation linéaire de potentiel ont été appliquées ($v < 10 \text{ mV.s}^{-1}$) pour observer distinctement le potentiel de décomposition de H_2O en O_2 . Ces mesures de polarisation permettent également de déterminer des paramètres cinétiques de la réaction à partir des droites de Tafel. Ainsi la détermination de la densité de courant d'échange de la réaction et l'étape limitante dans le mécanisme réactionnel via le calcul des pentes de Tafel a été réalisée comme indiquée sur le schéma (Figure II.5). Lors des travaux ici rapportés, une procédure a été élaborée pour évaluer les phénomènes de surtensions et les paramètres cinétiques de la réaction de dégagement de l'oxygène pour chaque catalyseur. Les mesures ont été réalisées entre le potentiel d'abandon de l'électrode de travail dans le milieu électrolytique

et 0.7 V vs Ag/AgCl à $0.2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Cette limite supérieure de potentiel a été choisie dans le but d'éviter toutes les perturbations dues à la formation des bulles d'oxygène et les décrochements de catalyseurs qu'elles peuvent occasionner.

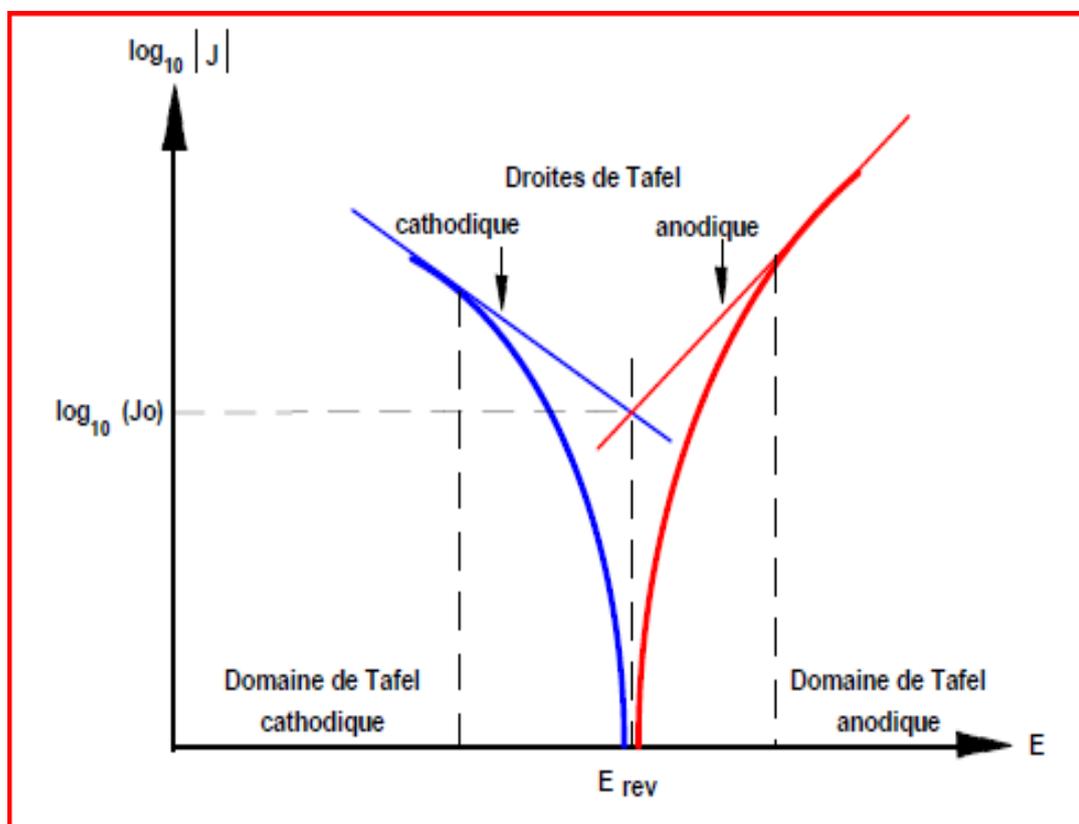


Figure II.5 : Représentation schématique d'une droite de Tafel permettant la détermination de la densité de courant d'échange et de la pente de Tafel.

II.5.2.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique :

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique qui permet d'analyser les phénomènes évoluant au sein de la couche catalytique et à l'interface électrode/électrolyte. Le principe est d'appliquer une perturbation au système électrochimique afin d'établir un circuit équivalent électrique modélisant l'interface. Cette mesure se fait pour un potentiel donné et le circuit électrique équivalent diffère selon la gamme de potentiel et des réactions mises en jeu. Généralement dans une cellule à trois électrodes, les mesures sont réalisées par l'application d'une tension sinusoïdale de faible amplitude, c'est-à-dire quelques millivolts (5 mV afin de rester dans un domaine de

linéarité) autour d'une tension d'équilibre. La réponse en courant est elle aussi sinusoïdale comme indiquée sur le schéma Figure II.6 .

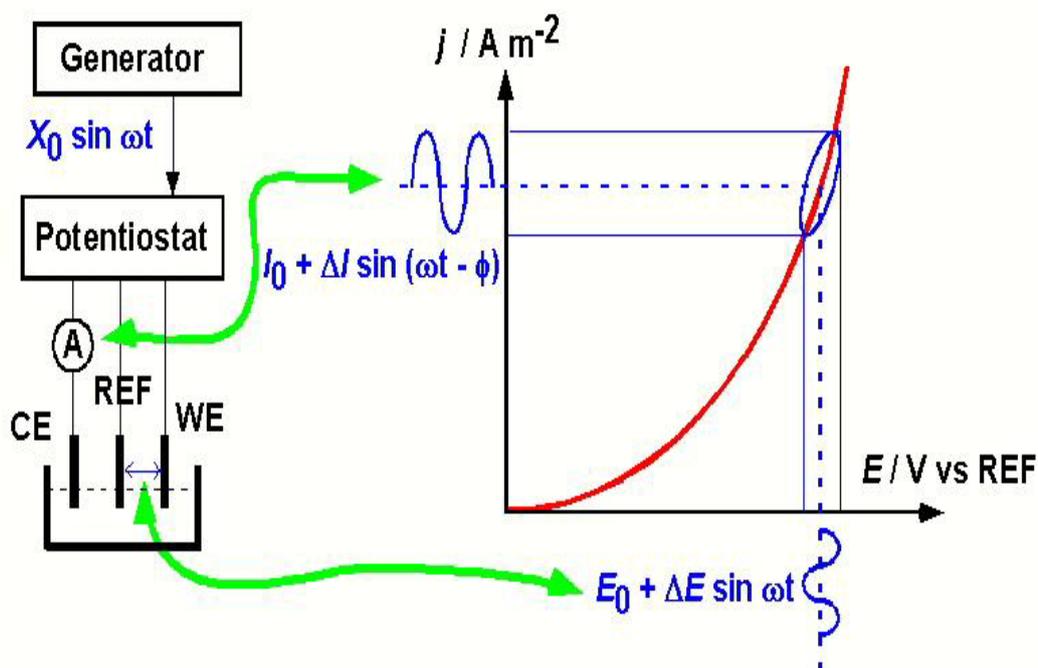


Figure II.6 : Schéma de fonctionnement de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique sont réalisées à un potentiel donné pour une amplitude donnée mais la fréquence appliquée change lors de la mesure généralement sur une gamme allant du kHz au mHz. Pour les études effectuées lors de ce travail, l'amplitude imposée est de 10 mV et les fréquences sont comprises entre 0.01Hz et 10^4 Hz, soient 50 ou 100 fréquences réparties uniformément de façon logarithmique sur cette gamme ont été appliquées. Des études ont été réalisées pour des potentiels dans la zone de dégagement de l'oxygène (de 0.6 à 0.7 V vs Ag /AgCl (0.098 V versus SHE). Pour chacune des mesures, trois types de graphiques peuvent être tracés pour représenter les résultats expérimentaux d'impédance :

- le diagramme de Nyquist représentant la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle
- le premier diagramme de Bode représentant le module de l'impédance $|Z(\omega)|$ en fonction de la fréquence sur une échelle logarithmique

- le second diagramme de Bode représentant le déphasage entre les signaux sinusoïdaux de courant et de potentiel φ (°) en fonction de la fréquence sur une échelle logarithmique. Ces graphiques permettent à l'aide de logiciel (Z simple) d'établir un circuit équivalent électrique au travers d'ajustements des résultats expérimentaux. Ceux-ci ont ainsi été réalisés sur le principe de la méthode ZPlots complexe non liner least square fitting. Les composants utilisés, leurs branchements (série ou parallèle) sont caractéristiques des phénomènes physiques particuliers tels que la formation d'une double couche ou une réaction de transfert électronique. Les modèles sont optimisés afin de converger le plus possible vers les résultats expérimentaux et permettre une compréhension du système au travers des éléments composant le circuit. Toutefois, il est nécessaire de faire le cheminement inverse qui est de proposer un circuit en fonction des connaissances du système pour observer une bonne corrélation avec les résultats expérimentaux.

Références chapitre 2 :

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. E. Agouriane, B. Rabi, A. Essoumhi, A. Razouk, M. Sahlaoui, B.F.O. Costa, Structural and magnetic properties of CuFe₂O₄, *J. Mater. Environ. Sci.* 7 (2016) .
7. Vladimír epelák, Ingo Bergmann, Armin Feldhoff, Paul Heitjans, Frank Krumeich, Dirk Menzel, Fred J. Litterst, and Stewart J. Campbell, K.D. Becker, Nanocrystalline Nickel Ferrite, NiFe₂O₄: Mechanosynthesis, Nonequilibrium Cation Distribution, Canted Spin Arrangement, and Magnetic Behavior, (2007).
8. S. Bastien, Nanopoudres de ferrite de nickel produites par plasma inductif et analyse in situ de leur comportement thermochimique, Université de Sherbrooke, 2017.
9. I. Ibrahim, I.O. Ali, T.M. Salama, A.A. Bahgat, M.M. Mohamed, Synthesis of magnetically recyclable spinel ferrite (MFe₂O₄, M=Zn, Co, Mn) nanocrystals engineered by sol gel-hydrothermal technology: High catalytic performances for nitroarenes reduction, *Appl. Catal. B Environ.* 181 (2016) 389–402.
10. M. Bomio, P. Lavela, J.L. Tirado, Electrochemical evaluation of CuFe₂O₄ samples obtained by sol–gel methods , *J.Solid State Electrochem.* 12 (2008) 729–737.
11. M. Muhammed, Y.Zhang, S.Andersson, *Applied Catalysis B*: 6 (1995) 325-337.
12. Zhou, Z. H., Wang, J., Liu, X. & Chan, H. S. O. Synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles from emulsions. *J. Mater. Chem.* 11, 1704–1709 (2001).
13. Lee, Y., Lee, J., Bae, C. J., Park, J. G., Noh, H. J., Park, J. H. & Hyeon, T. Large-scale synthesis of uniform and crystalline magnetite nanoparticles using reverse micelles as nanoreactors under reflux conditions. *Adv. Funct. Mater.* **15**, 503–509 (2005).

14. Baumgartner, J., Dey, A., Bomans, P. H. H., Le Coadou, C., Fratzl, P., Sommerdijk, N. A. J. M. & Faivre, D. Nucleation and growth of magnetite from solution. *Nat. Mater.* **12**, 310–314 (2013).
15. Hyeon, T., Lee, S. S., Park, J., Chung, Y. & Bin Na, H. Synthesis of highly crystalline . *J. Am. Chem. Soc.* 123, 12798–12801 (2001).
16. Baaziz, W., Pichon, B. P., Fleutot, S., Liu, Y., Lefevre, C., Greneche, J.-M., Toumi, M., Mhiri, T. & Begin-Colin, S. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Reproducible Tuning of the Size and Nanosiz.
17. Bocharadt H.J. and Daniels F., Application of D T Analysis, Vol 79, 41–46, (1957)
18. Rollet A-P. and Bouaziz R., T.1 Paris : Gauthiers-Villars, 357, (1972)
19. René DIDIER, Pierre GRECIAS, exercices et problèmes de chimie générale spé. 2^{ème} édition. 1997.
20. Toufik Jean DAOU, Thèse de Doctorat de l'université Louis Pasteur, Strasbourg, France (2007).
21. S. Saitzek, thèse doctorat de L'université de Toulon – Var (2003).

Chapitre III:

Résultats

et

Discussions.

I. Introduction :

Dans ce chapitre, le travail vise l'étude de l'effet du dopage par cuivre Cu sur les caractéristiques structurales de la structure spinelle $\text{NiFe}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$). À cet effet, nos échantillons préparés par la méthode sol-gel dite (aux-citrates) dans le solvant Propanol puis calcinées à différentes températures 600,700,800,900,1000°C pendant 6 heures pour trouver la phase pure, ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), analyse microscopique MEB, 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 échantillons. Les résultats seront discutés sur la lumière de ces différentes caractérisations.

II. Préparation de l'oxyde $\text{NiFe}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ par voie sol-gel :

La méthode sol-gel a été utilisée pour préparer l'oxyde $\text{NiFe}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$) 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 $n_{\text{Acide citrique}} = n_{\text{Fe}+3} + n_{\text{Ni}+2} + n_{\text{Cu}+2}$, 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 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (BIOCHEM), et $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (BIOCHEM), et $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (BIOCHEM) et $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (JANSSEN CHIMICA) sont dissoutes dans le Propanol. 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°C/min.

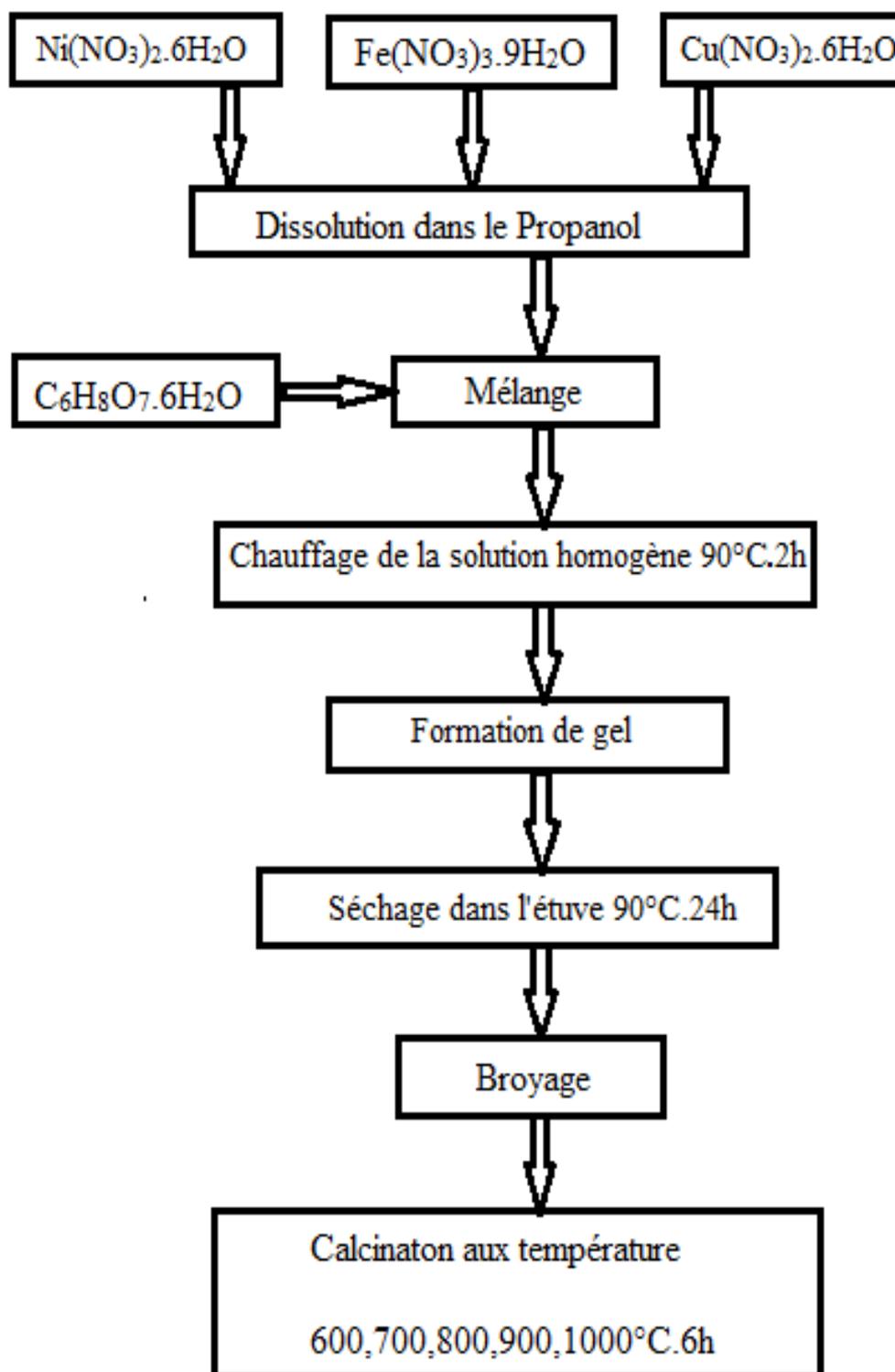


Figure III.1 : Les différentes étapes de synthèse des échantillons par voie Sol-Gel.

III. Caractérisation structurale des poudres $\text{NiFe}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$:

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 $\text{NiFe}_{1.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_4$ 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.

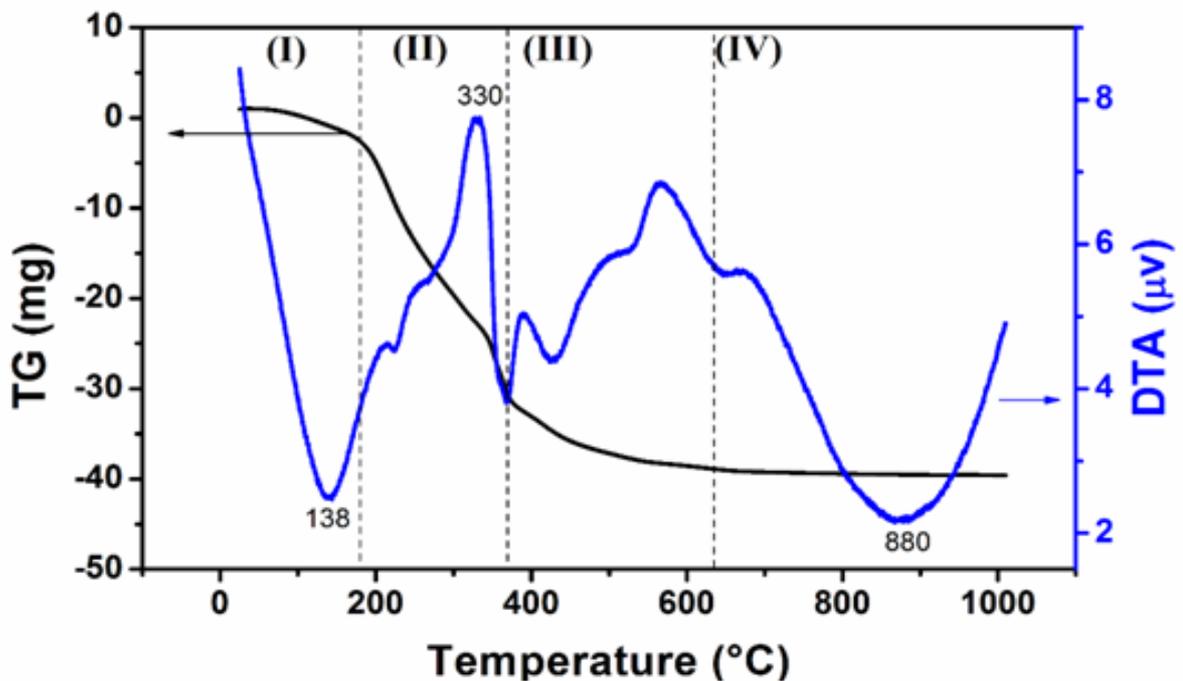


Figure III.2 : Courbe ATD-ATG du précurseur $\text{NiFe}_{1.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_4$.

Le comportement thermique du précurseur de poudre $\text{NiFe}_{1.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_4$ a été étudié en utilisant une analyse thermique thermogravimétrique et différentielle (TG/DTA) dans la plage de température $25-1000^\circ\text{C}$. Comme le montre la figure III.2, la courbe TG peut être divisée en quatre étapes de perte de poids :

(1) $25-180^\circ\text{C}$, (2) $180-370^\circ\text{C}$, (3) $370-630^\circ\text{C}$ et $630-1000^\circ\text{C}$ avec des pertes de poids organiques correspondantes de $(-5,14\%)$, $(-56,57\%)$, $(-16,12\%)$ et (-2%) respectivement.

Dans la première étape, une perte de poids s'accompagne d'un pic endothermique net à environ 138°C dans la courbe DTA. Ils peuvent être attribués principalement en raison de l'élimination de l'humidité et de la décomposition des sels de nitrate n'ayant pas réagi dans la poudre telle que préparée [1, 2]. Dans la deuxième étape, deux pics exothermiques sont observés vers 215°C et 330°C qui peuvent être attribués à la décomposition des citrates et des nitrates [3,4]. En revanche, la plus forte réduction de poids a été déterminée à l'étape (III), en coïncidence avec l'observation de deux pics exothermiques centrés à 390 et 565°C . Ce qui est attribué à la décomposition conjointe des complexes de type carbonate et carboxylate restant dans les échantillons [5]. Dans la dernière étape, un grand pic endothermique a été observé à environ 880°C . Elle peut être attribuée à la formation de la phase spinelle $\text{NiFe}_{1.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_4$.

III.2. Analyses par diffraction des rayons X :

L'ensemble des diffractogrammes relatifs de l'oxide $\text{NiFe}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$) a été effectué sur un diffractomètre en poudre D8-Advance Brucker en utilisant le rayonnement $\text{Cu K}\alpha$ d'une anticathode en cuivre dont la longueur d'onde est égale 0.1540 nm. Les profils des raies ont été mesurés à l'aide d'un système automatique de comptage point par point avec un pas de 0.010° sur un domaine angulaire compris entre 10 - 90° (2θ). La taille des cristallites (D_{hkl}) des échantillons a été calculée à partir de la largeur à mi-hauteur du profil de diffraction le plus intense en employant l'équation de Scherrer.

Les diagrammes de diffraction des rayons X (XRD) ont été utilisés pour analyser la structure de phase et la composition chimique des échantillons. la figure III.3 présente les modèles XRD des poudres $\text{NiFe}_{1.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_4$ à différentes températures de frittage. Après avoir été séchés à 100°C puis calcinés à 600 , 700 , 800 , 900 et 1000°C pendant 6 h, les pics de diffraction ont été identifiés à $30,2^\circ$; $35,6^\circ$; $43,3^\circ$; $53,8^\circ$; $57,4^\circ$ et $62,8^\circ$, et bien adapté aux plans cristallins de (220), (311), (400), (422), (511) et (440) pour la phase cubique NiFe_2O_4 [6]. Cependant, un petit nombre de pics d'impuretés ont été indexés à partir de la phase secondaire $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS n° 01-073-2234) et NiO (JCPDS n° 01-089-5881) lors du frittage à $T= 900^\circ\text{C}$. De plus, avec l'augmentation de la température de frittage à

1000°C, les pics d'impuretés de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et NiO ont disparu, et seule la phase cubique de

$\text{NiFe}_{1.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_4$ pure a été détectée. Il est indiqué qu'il n'y a pas de transformation directe de la structure cristalline des échantillons $\text{NiFe}_{1.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_4$. La différence de température de cristallisation de $\text{NiFe}_{1.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_4$ observée dans TG-DTA et XRD pourrait être due à la différence de programme de chauffage des échantillons.

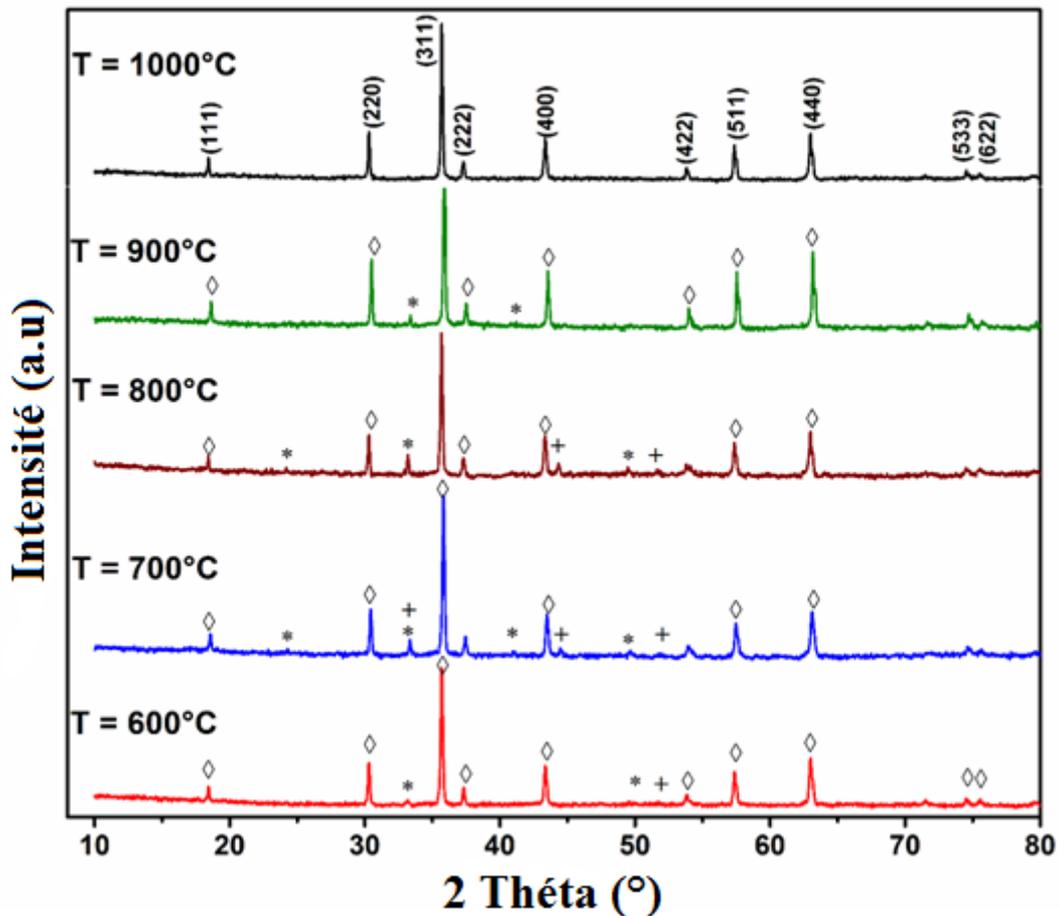


Figure III.3 : Diffractogramme d'oxyde $\text{NiFe}_{1.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_4$ calciné à différentes températures :
 (*) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; (+) NiO ; (\diamond) phase spinelle cubique.

La phase et la pureté du $\text{NiFe}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ tel que synthétisé ($0 \leq x \leq 0,5$) calciné à 1000°C ont été examinées par diffraction des rayons X (XRD) et sont illustrées à la figure III .4. À partir de ces diffractogrammes , les pics nets des diagrammes XRD indiquent une bonne et haute cristallinité des poudres préparées. Il montre la formation d'une phase spinelle pure avec une structure cubique, un groupe spatial Fd3m (JCPDS n° 00-044-1485) et aucun

autre pic de diffraction ne peut être détecté lorsque x est 0,4 ; suggérant une solubilité élevée du cuivre dans le système NiFe_2O_4 . Cependant, à plus forte teneur en dopant $x = 0,5$ une nouvelle phase secondaire est apparue à partir de l'impureté de CuO (JCPDS n° 01-080-0076) avec une faible intensité. Par conséquent, cela révèle que la solubilité des ions Cu dans le réseau NiFe_2O_4 est atteinte dans la plage de composition $0,0 \leq x \leq 0,4$.

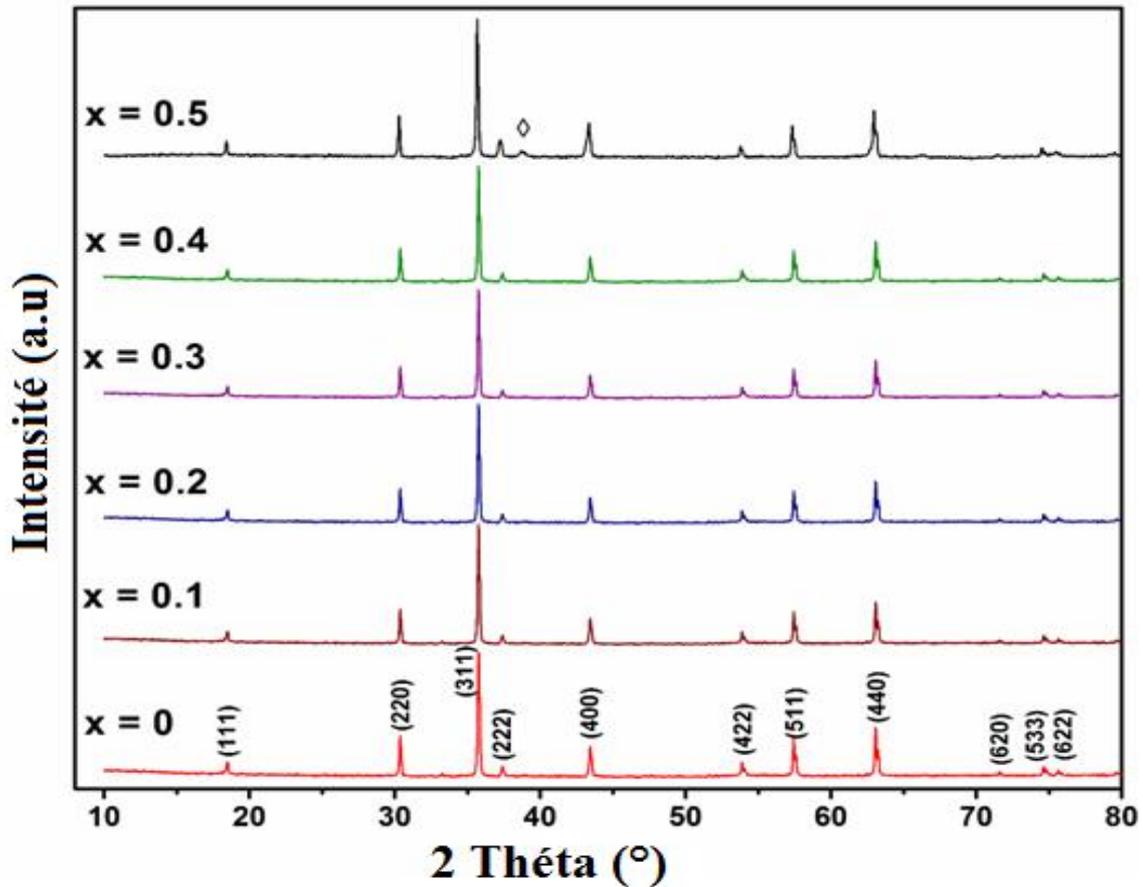


Figure III.4: Diffractogrammes des oxydes $\text{NiFe}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$) calcinés à 1000°C ; (\diamond) : CuO .

Les positions des pics caractéristiques sont décalées vers des angles plus élevés avec une augmentation de la teneur en cuivre (x), ce qui indique une réduction de la taille du réseau à des teneurs en cuivre plus élevées (voir tableau III .1). Puisque le rayon ionique de Fe^{3+} ($0,64 \text{ \AA}$) est plus grand que celui de Cu^{2+} ($1,36 \text{ \AA}$). Une tendance similaire a déjà été trouvée pour les échantillons LaNiO_3 Co-dopés [7].

III.2.1. 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 (JCPDS n° 00-044-1485) 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 a 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 :

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

d_{hkl} : la distance inter-réticulaire.

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

h, k, l : les indices de Miller.

Les paramètres de maille des oxydes spinelle NiFe_{2-x}Cu_xO₄ ont été calculés pour chaque valeur x à partir des modèles XRD. Les valeurs des paramètres cellulaires (Å) et du volume (Å³) en fonction du degré de substitution sont résumées dans le tableau III .1. Avec la substitution de l'atome de Fe par l'atome de Cu sur le site B de la structure spinelle, une diminution des paramètres de maille et par conséquent, une diminution du volume de maille unitaire est observée.

Tableau III .1 : Paramètres cristallographiques des oxydes NiFe_{2-x}Cu_xO₄ ($0 \leq x \leq 0.5$) :

Echantillons	Parametre de maille a=b=c (°A)	Volume unitaire (°A ³)
NiFe ₂ O ₄	8,345	581.14
NiFe _{1.9} Cu _{0.1} O ₄	8,340	580.11
NiFe _{1.8} Cu _{0.2} O ₄	8,338	579.75
NiFe _{1.7} Cu _{0.3} O ₄	8,335	579,39
NiFe _{1.6} Cu _{0.4} O ₄	8,333	579,14
NiFe _{1.5} Cu _{0.5} O ₄	8,332	579,02

III.2.2.Effet sur la taille moyenne de cristallite :

Afin de mettre en évidence l'effet du mode de synthèse du système $\text{NiFe}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$) sur la taille moyenne des cristallites (D), a été calculée à partir de la largeur mi-hauteur de la ligne XRD en utilisant la relation Debye-Scherrer la figure III.5 Pour cela, il a nécessité considérer les pics (311) des oxydes $\text{NiFe}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ de type spinelle. Les oxydes présentent une taille moyenne de cristallite comprise entre 30,2 et 66,3 nm, ce qui indique que les poudres d'oxydes mixtes préparées par la méthode sol-gel sont composées de particules nanométriques. On observe que la taille des cristallites augmente avec l'augmentation de la teneur en cuivre. Ceci est probablement dû à l'incorporation de Cu^{2+} dans le réseau NiFe_2O_4 , ce qui conduit à la croissance des cristallites. De plus, des résultats similaires ont également été trouvés précédemment pour des échantillons de MnCo_2O_4 à substitution Zn synthétisés par une technique hydrothermale simple [8].

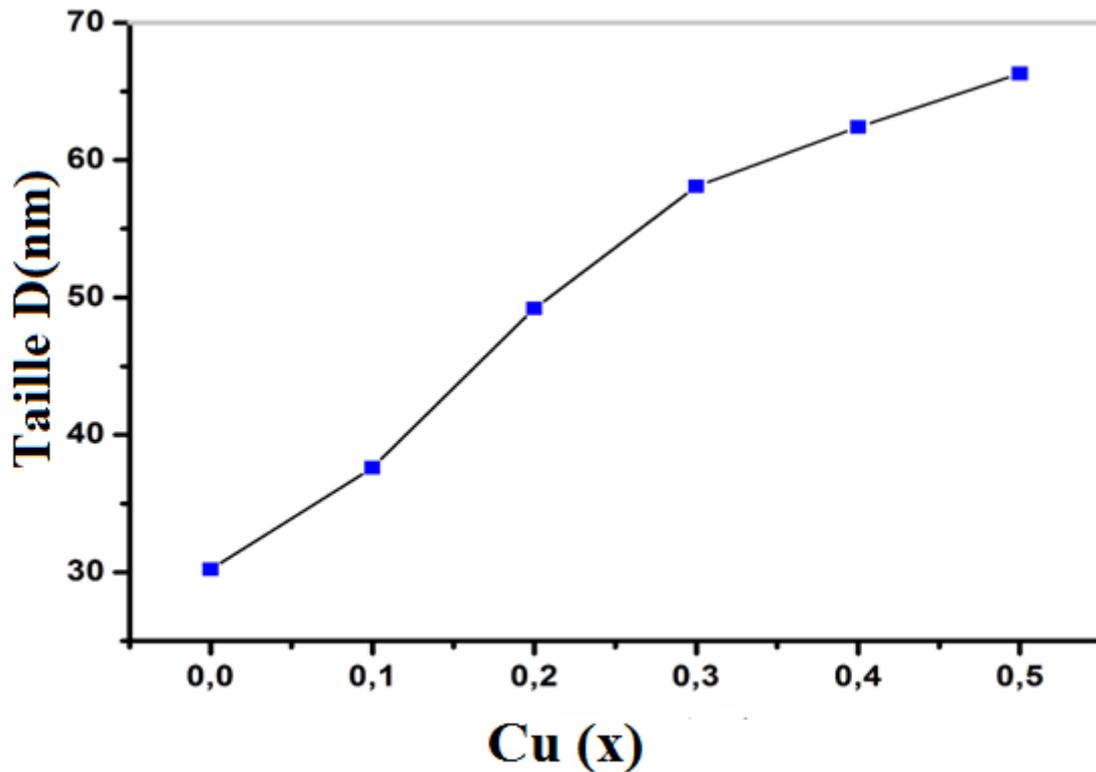
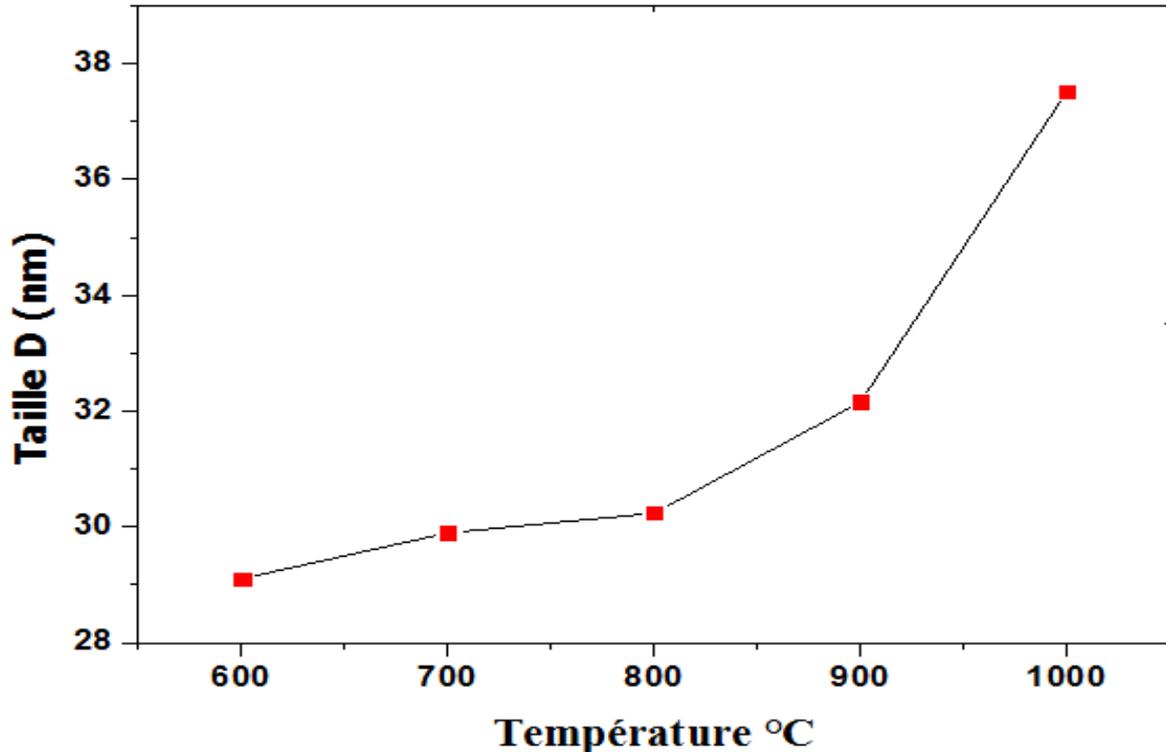


Figure III.5 : Evolution de la taille des cristallites en fonction du taux de Cuivre (x).

Tableau III .2 : Taille moyenne des cristallites $\text{NiFe}_{1.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_4$ à différentes températures.

Température (°C)	Position de la raie La plus intense 2θ (°)	Largeur à mi-hauteur B (rad)	Taille moyenne de cristallite D(nm)
600	35.68	0.004989	29.11
700	35.67	0.004989	29.90
800	35.86	0.004989	30.24
900	35.80	0.004549	32.16
1000	35.95	0.004082	37.52

La figure III.6 présente les tailles de cristallite moyennes de l'oxyde de $\text{NiFe}_{1.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_4$ calcinés à différentes température de calcination. La taille moyenne de cristallites augmente avec l'augmentation de la température de calcination dans la plage de 29.11 à 37.52 nm. C'est probablement dû à la migration des grains sous l'effet de la température, qui provoque la coalescence des petits grains et la formation de gros grains.

**Figure III.6 :** Evolution de la taille des cristallites pour l'oxyde $\text{NiFe}_{1.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_4$ à différentes températures.

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 $400\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$. La technique de granulé de KBr a été utilisée (1mg d'échantillon pour 300 mg de matrice de KBr).

Les spectres infrarouges relatifs à l'oxyde spinelle $\text{NiFe}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$) calcinés à 1000°C pendant 6 heures sont présentés sur la figure III.7.

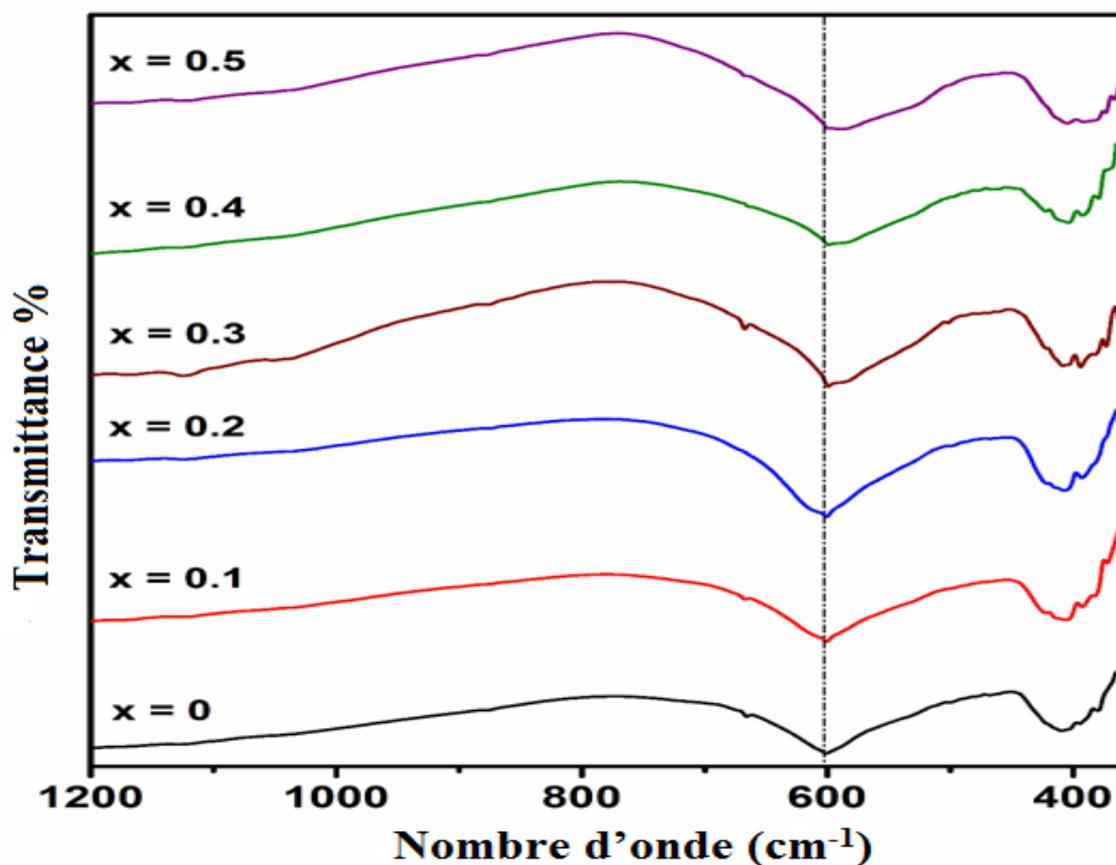


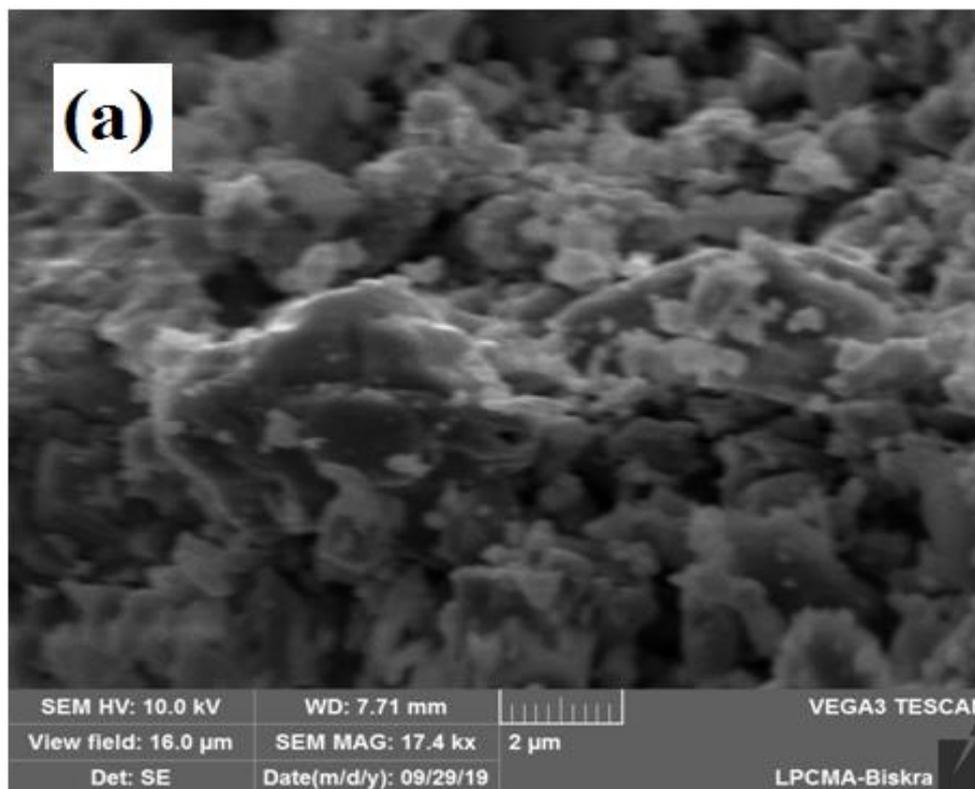
Figure III .7: Les spectres d'absorption infrarouge FTIR de l'oxyde spinelle $\text{NiFe}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$)

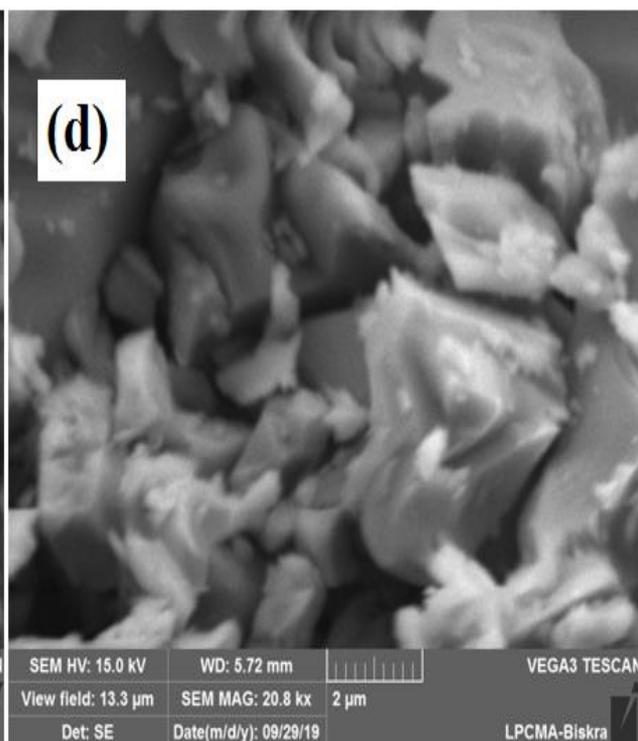
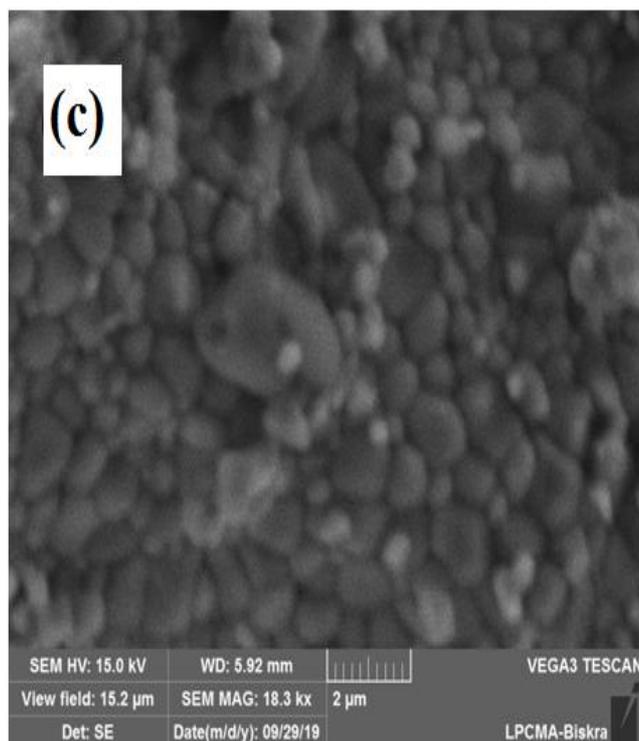
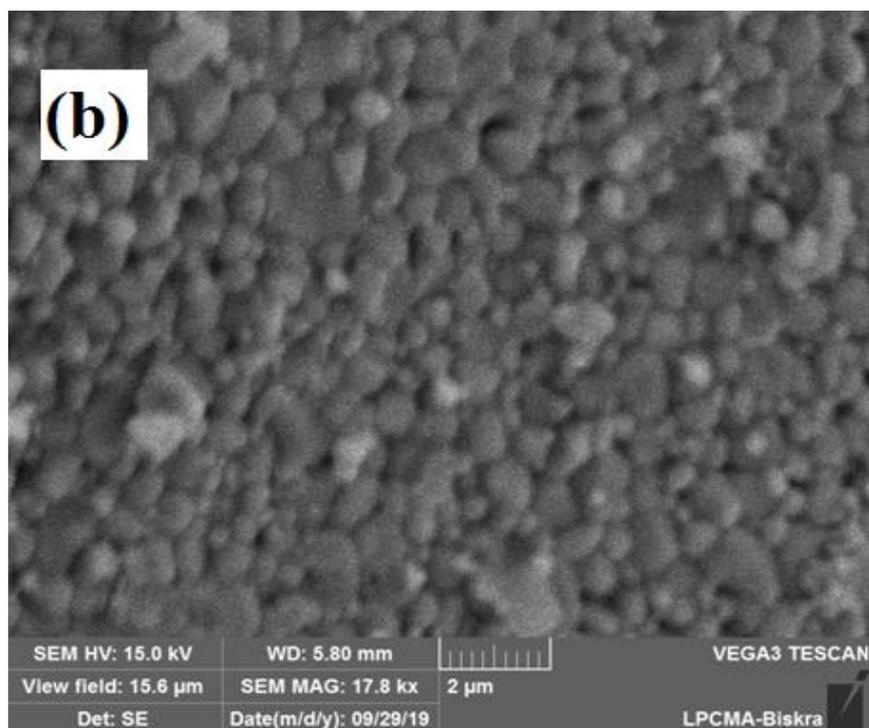
Tous ces spectres sont de forme similaire. Chaque spectre montre des bandes d'absorption fortes et bien définies, typiques des oxydes de spinelle [9,10]. Les forts pics

observés à 602 et 408 cm^{-1} sont les liaisons M-O aux sites tétraédriques et octaédriques de la structure spinelle [11-12]. Ce résultat est également en accord avec celui de Waldron [10], affecté les bandes basses fréquences au groupe octaédrique ($450 \leq \nu \leq 400 \text{ cm}^{-1}$) et les bandes hautes fréquences au groupe tétraédrique ($630 \leq \nu \leq 555 \text{ cm}^{-1}$). Ces bandes se déplacent vers des nombres d'onde plus courts en augmentant la substitution du fer par le cuivre. Ceci est supposé être le résultat de deux positions cristallographiques différentes des cations B existant dans le réseau spinelle à distorsion cubique. Une tendance similaire a été trouvée précédemment pour des échantillons avec $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ [13].

III.4. Analyse microstructurale des oxyde $\text{NiFe}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ (MEB) :

La microscopie électronique à balayage apporte des informations sur la structure et la texture de la poudre mais aussi sur la taille et la forme des grains élémentaires ou agglomérats dans l'étape de calcination. L'observation de la morphologie et de la taille des grains des six compositions a été effectuée. la figure III.8 illustre les photos MEB des oxydes $\text{NiFe}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0.0 \leq x \leq 0.4$) après calcination à 1000°C .





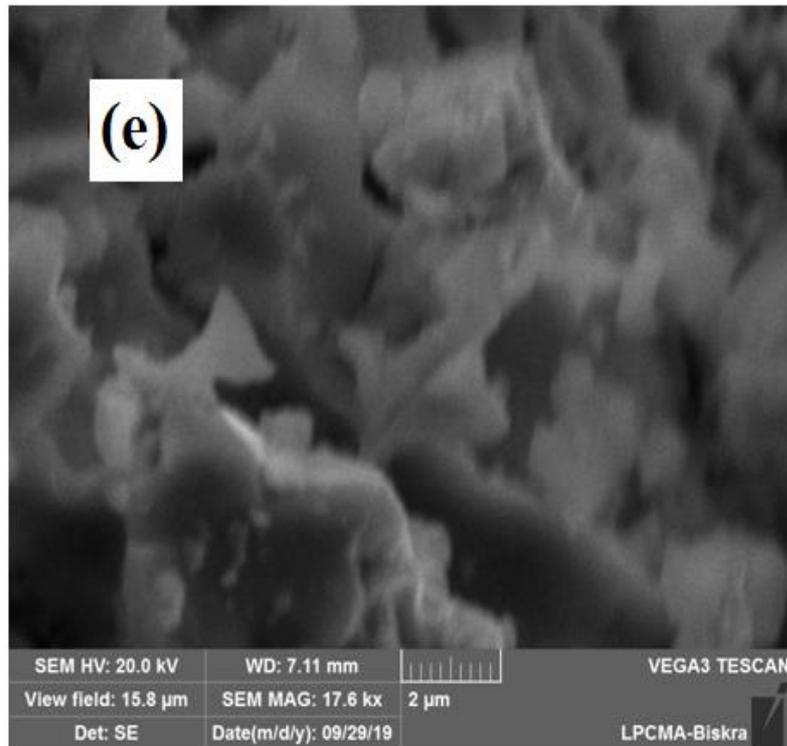


Figure III .8: morphologie des oxydes $\text{NiFe}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$.

(a) : $x=0$; (b) : $x=0.1$; (c) : $x=0.2$; (d) : $x=0.3$; (e) : $x=0.4$, calcinées à 1000°C .

Les morphologies des échantillons $\text{NiFe}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0.0 \leq x \leq 0.4$) étudiées par MEB sont présentées dans La figure III.8. Dans tous les cas, les formes des grains ne sont pas bien définies. Les poudres sont composées de particules macro-agglomérées ayant différentes tailles et formes (interactions particule-particule). La formation d'agglomérats est peut-être due à la nature du solvant utilisé dans la préparation du gel. Une distribution non uniforme avec quelques particules groupées est observée. Ces poudres semblent avoir une surface non poreuse. De plus, la morphologie de surface indique une microstructure dense.

III.5. Etude électrochimique :

L'électrochimie est l'étude des réactions rédox associées à des réactions d'échanges d'énergie, sous forme de travail électrique. Cette discipline a diverses applications dans le domaine de la chimie organique, physique, inorganique, elle repose sur plusieurs techniques, qui sont essentiellement : la voltammétrie linéaire, l'électrolyse, etc...

III.5.1. Etude par Voltammétrie linéaire :

Le potentiel de l'électrode varie avec une vitesse ($v = dE/dt$) constante. Le courant est porté en fonction du potentiel et l'on obtient une vague qui à l'allure d'un voltammogramme déformé présentant un maximum (pic). Comme pour les autres voltammétries, le courant observé est affecté par le courant capacitif qui augmente avec la vitesse de balayage. Ainsi lorsqu'on ne dispose pas d'un système de compensation de chute ohmique, on ne peut guère envisager des vitesses de balayage supérieures à 10 V/s.

• Dispositif expérimental :

L'étude électrochimique a été réalisée avec des électrodes de travail d'oxydes spinelle $\text{NiFe}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.4$) préparées par peinture sur un support de cuivre de dimensions 2cm^2 .

Les manipulations électrochimiques sont réalisées à température ambiante (25°C) dans une cellule Metrohm à trois électrodes, à l'aide d'un potentiostat-galvanostat de marque Parstat 4000, l'interface est pilotée par ordinateur.

• Electrode de travail : c'est l'oxyde mixte $\text{NiFe}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0.0 \leq x \leq 0.4$).

La poudre d'oxyde est mise en suspension dans un solvant dichlorométhane content 1% de polystyrène en masse. Par pinceau, on peint pour obtenir une couche mince d'oxyde sur un support de cuivre d'une surface de 2cm^2 , l'électrode est ensuite séchée. Pour effectuer les tests électrochimiques, le contact avec l'électrode est assuré par un fil de cuivre.

• Electrode de référence : c'est une électrode de l'argent métallique-chlorure d'argent (Ag/AgCl), son potentiel est de 0.098 V.

• Electrode auxiliaire : assure le passage du courant dans la pile et sa mesure.

Les solutions électrolytiques : sont constituées d'une solution de KOH (1M). Avant d'effectuer une mesure voltammétrique, la solution à étudier est purgée au moyen d'un gaz (azote) afin d'éliminer l'oxygène dissous.

Enfin, des voltammogrammes linéaire sont effectués dans un milieu 1M KOH à une vitesse de balayage de potentiel à $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ entre 0 et 0.7 V, jusqu'à l'obtention de courbes intensité-potential reproductibles et présentant une allure caractéristique des matériaux d'électrode dans le milieu considéré.

III.5.2 Effet du taux de dopant sur la densité de courant :

La Figure III.9 représente les voltammogrammes linéaires des oxydes spinelle $\text{NiFe}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0.0 \leq x \leq 0.5$) tel que préparé a été étudiée par la voltamétrie à balayage linéaire (LSV) dans la plage de potentiel de 0 V - 0,7 V (vs Ag /AgCl) à une vitesse de balayage de $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

On observe en général que ces électrodes ont un comportement qualitativement similaire. Les films d'électrode enrobés ont montré une bonne cohésion par polarisation. Chaque voltamogramme présente un seul pic anodique ($430 \text{ mV} \leq E_p \leq 500 \text{ mV}$) lié au couple redox Ni(II)/Ni(III) [14,15]. Un léger décalage de la position des pics redox dans la région à potentiel plus élevé est détecté. Cela peut être attribué à l'interaction synergique entre le métal Ni (substrat) et les catalyseurs $\text{NiFe}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ [16]. Ainsi, le Ni pur utilisé comme support dans la présente étude peut produire une réaction d'oxydoréduction ($\text{Ni}^{+2}/\text{Ni}^{+3}$) pendant la condition de cyclage anodique en raison au contact de l'électrolyte à travers les pores, les fissures, etc. [17]. Le courant anodique obtenu au potentiel supérieur à $E = 500 \text{ mV}$ est dû à la réaction de dégagement d'oxygène.

La densité de courant augmente dans l'ordre suivant :

$\text{NFC40} \approx \text{NFC30} \approx \text{NFC20} < \text{NFC10} < \text{NF}$. L'électrode NF montre la densité de courant la plus élevée ($\sim 26 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) à 0,55 V par rapport aux autres échantillons. Ces résultats indiquent clairement que la meilleure l'électroactivité pour la réaction d'évolution d'oxygène (OER) a été obtenue avec l'électrode NF.

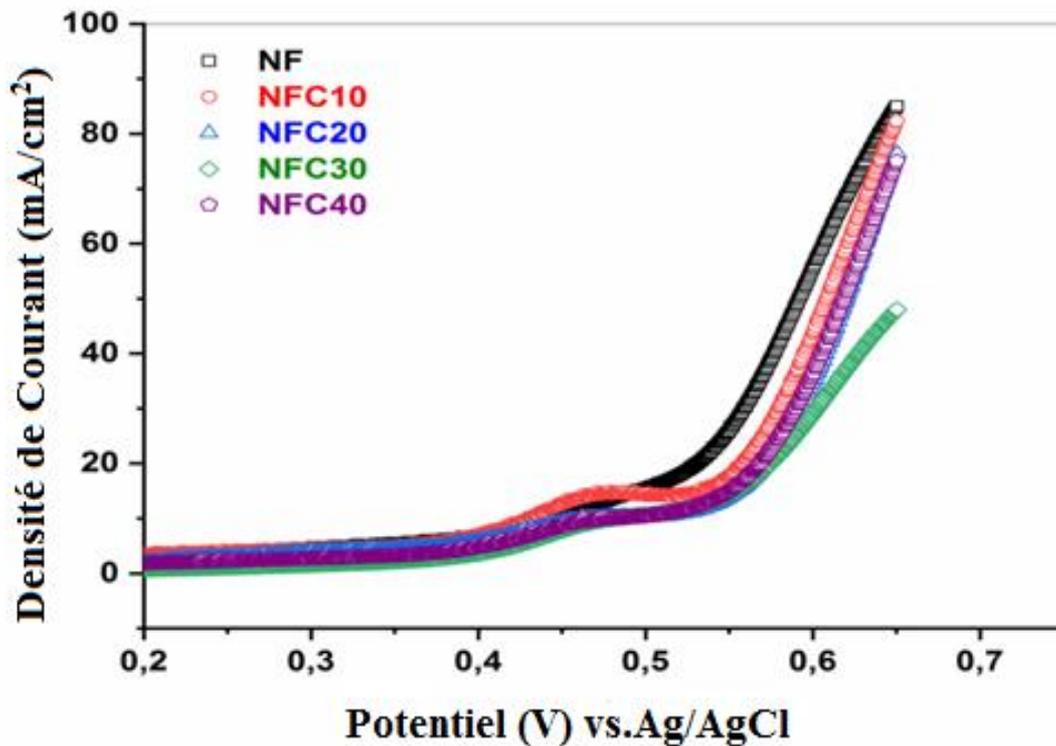


Figure. III .9 : voltammogrammes linéaires à balayage des oxydes $\text{NiFe}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,4$) calciné à $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

L'augmentation de la teneur en cuivre réduit l'électroactivité de ces électrodes. Les mêmes résultats ont également été trouvés dans [18]. Il a été rapporté que LaMnO_3 présente les meilleures performances pour l'OER par rapport à $\text{LaMn}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_3$. Ce résultat s'explique par exemple par le fait que le remplissage orbital des sites B dans LaMnO_3 est proche de l'unité alors qu'il est plus faible ($\sim 0,3$) pour l'échantillon dopé. L'occupation de l'orbitale e_g par exemple du métal de transition B proche de l'unité facilite efficacement l'étape de détermination de la vitesse, ce qui améliore fortement l'activité OER. Guo et al. [19] ont indiqué que les électrons dans les orbitales par exemple peuvent influencer la liaison de l'intermédiaire contenant de l'oxygène, en particulier pour OH^* , pendant le processus OER qui optimise ses performances. La meilleure performance de l'électrode non dopée pour l'OER est probablement due au fait que seul le dopage du site Fe s'écarte du remplissage optimal [20].

D'autre part, la même tendance de la performance OER a également été obtenue lorsque le nickel est remplacé par du cobalt dans NiFe_2O_4 . En effet, ce résultat s'explique par l'effet négatif possible de la présence de plus de lacunes en oxygène dans l'échantillon dopé par rapport à l'oxyde parent [21].

L'activité du NF a également été étudiée comparativement avec d'autres électrocatalyseurs OER illustrés sur la Figure. III.10. L'électrode NF présente les meilleures performances ($\sim 26 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) à 0,55 V vs Ag/AgCl par rapport aux autres matériaux CoO_4 ($\sim 1 \text{ mA}/\text{cm}^2$), NiCo_2O_4 ($\sim 2 \text{ mA}/\text{cm}^2$) [22], RuO_2 ($\sim 20 \text{ mA}/\text{cm}^2$) [19], IrO_2 ($\sim 20 \text{ mA}/\text{cm}^2$), Mn_2CoO_4 ($\sim 5 \text{ mA}/\text{cm}^2$), MnCo_2O_4 biphasé ($10 \text{ mA}/\text{cm}^2$) [23], CoFe_2O_4 ($2,5 \text{ mA}/\text{cm}^2$) [24], CoMoO_4 ($\sim 1 \text{ mA}/\text{cm}^2$), $\text{CoMoO}_{4-x}\text{S}_x$ ($3 \text{ mA}/\text{cm}^2$), $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{MoO}_4$ ($\sim 4 \text{ mA}/\text{cm}^2$) [25]. Ces valeurs mettent clairement en évidence les performances OER des électrocatalyseurs NF par rapport à celles des matériaux précédents.

III.5.3 Cinétique des courbes de polarisation :

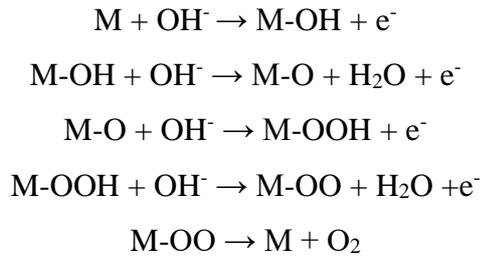
Pour estimer l'activité électrocatalytique, les courbes de polarisation anodique de Tafel ont été déterminées à une vitesse de balayage de $0,2 \text{ mV} / \text{s}$ pour les oxydes $\text{NiFe}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,4$) sur un support de nickel dans $\text{KOH} 1 \text{ M}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ et les résultats sont présentés sur la Figure III.10. Toutes les courbes ne sont pas similaires. Deux pentes de Tafel, l'une ($b_1 = 2,303 \text{ RT} / \text{F}$) à faible et l'autre ($b_2 = 2 \times 2,303 \text{ RT} / \text{F}$) à haut potentiel, ont été obtenues pour chaque composition.

La pente de Tafel de la polarisation correspondant à la réaction souhaitée de l'électrode est obtenue à partir de l'équation: $\eta = a + b \log j$, où a et b représentent les paramètres cinétiques caractéristiques du système étudié.

Le paramètre b représente la pente de Tafel qui ne dépend que du mécanisme de réaction et non de la taille de l'électrode. C'est donc un paramètre important, car il a des valeurs spécifiques pour les mécanismes définis. Les valeurs obtenues à bas potentiel sont de 68, 75, 81, 83 et 87 $\text{mV}\cdot\text{déc}^{-1}$ pour NF, NFC10, NFC20, NFC30 et NFC40 respectivement. La pente de Tafel de NF était de $68 \text{ mV}\cdot\text{déc}^{-1}$, ce qui était plus petit que les échantillons dopés, ce qui implique une meilleure cinétique de réaction dans une

certaine plage de potentiel. Les électrodes NFC20, NFC30 et NFC40 présentent des performances OER similaires en termes de pente de Tafel et de densité de courant, nous pouvons donc dire que l'ajout de plus de cuivre n'a pas d'effet significatif sur les performances OER pour les compositions $x \geq 0,2$. Ceci est en bon accord avec les résultats du LSV.

Le mécanisme général possible de ces catalyseurs [26-28] est :



M sont des sites actifs et la deuxième étape est supposé être l'étape déterminante du débit.

Ce mécanisme n'est qu'une tentative mais d'autres sont également possibles et non exclus. La force des interactions entre la surface de l'oxyde et les intermédiaires oxygénés influence fortement l'étape déterminant la vitesse [29]. Ceci indique que la variation de la pente de Tafel de 68 à 87 mV.dec^{-1} est probablement due à l'augmentation de la difficulté de la première étape à se produire.

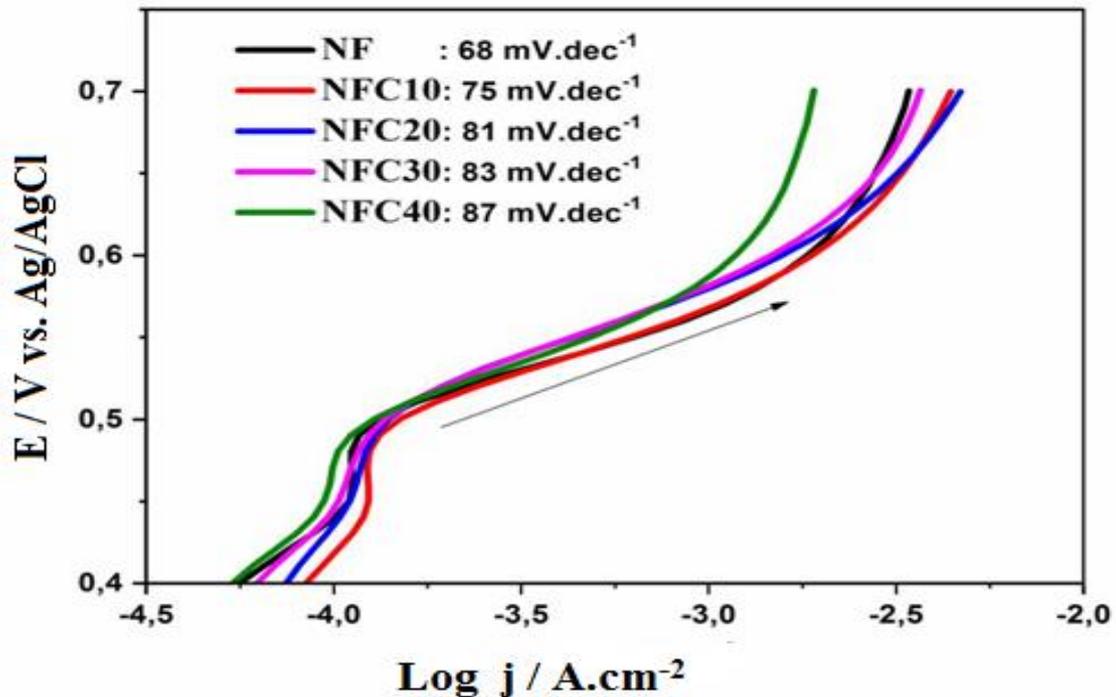


Figure.III.10 : Diagrammes de Tafel de $\text{NiFe}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,4$) calciné à 1000 °C.

III.5.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique :

Les mesures ont été réalisées avec l'appareil Parstat 4000. La fréquence balayée est comprise entre 0.1-10⁴ Hz, le logarithme des fréquences est indiqué sur les diagrammes d'impédance. L'amplitude du signal sinusoïdal en tension varie de quelques millivolts, en fonction de type de l'échantillon. L'acquisition des données est disponible à partir de programme Zsimple. Dans ce travail, les mesures ont été effectuées à 25°C.

Afin de déterminer la surface active électrochimique vis-à-vis de la cinétique de réaction d'évolution de l'oxygène (OER), la Figure III.11 montre Les spectres de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) représentatif des parcelles de Nyquist mesurées dans une plage de fréquences de 100 kHz à 10 mHz avec un potentiel appliqué de 550 mV par rapport à Ag/AgCl. Dans le cas de toutes les électrodes, deux demi-cercles ont été observés dans les régions de haute et de basse fréquence qui sont principalement associés aux propriétés des oxydes métalliques et des OER des catalyseurs. Le demi-cercle observé dans les régions à basse fréquence est principalement dû à l'adsorption/désorption des intermédiaires réactifs (H^+/OH^-) par relaxation et diffusion des intermédiaires de surface associés à la charge alors qu'à haute fréquence est la réponse de la résistance de transfert de charge [30].

Le meilleur ajustement des données expérimentales avec un modèle de circuit équivalent a été trouvé avec $R_s (Q_{dl} (R_{ct} W))$ pour l'échantillon non dopé et $R_s (C_{ad} R_{ad} (Q_{dl} R_{ct}))(Q_0 R_0)$ pour les autres échantillons.

- R_s : la résistance de solution.
- Q_{dl} : la capacité double couche.
- R_{ct} : la résistance de transfert de charge et l'impédance de Warburg.
- $(Q_{ads} R_{ads})$ est l'impédance d'adsorption de l'intermédiaire O (OH_{ads}) qui entraîne un processus de relaxation de ces espèces [31].
- $(Q_0 R_0)$ est l'impédance de l'oxyde métallique.

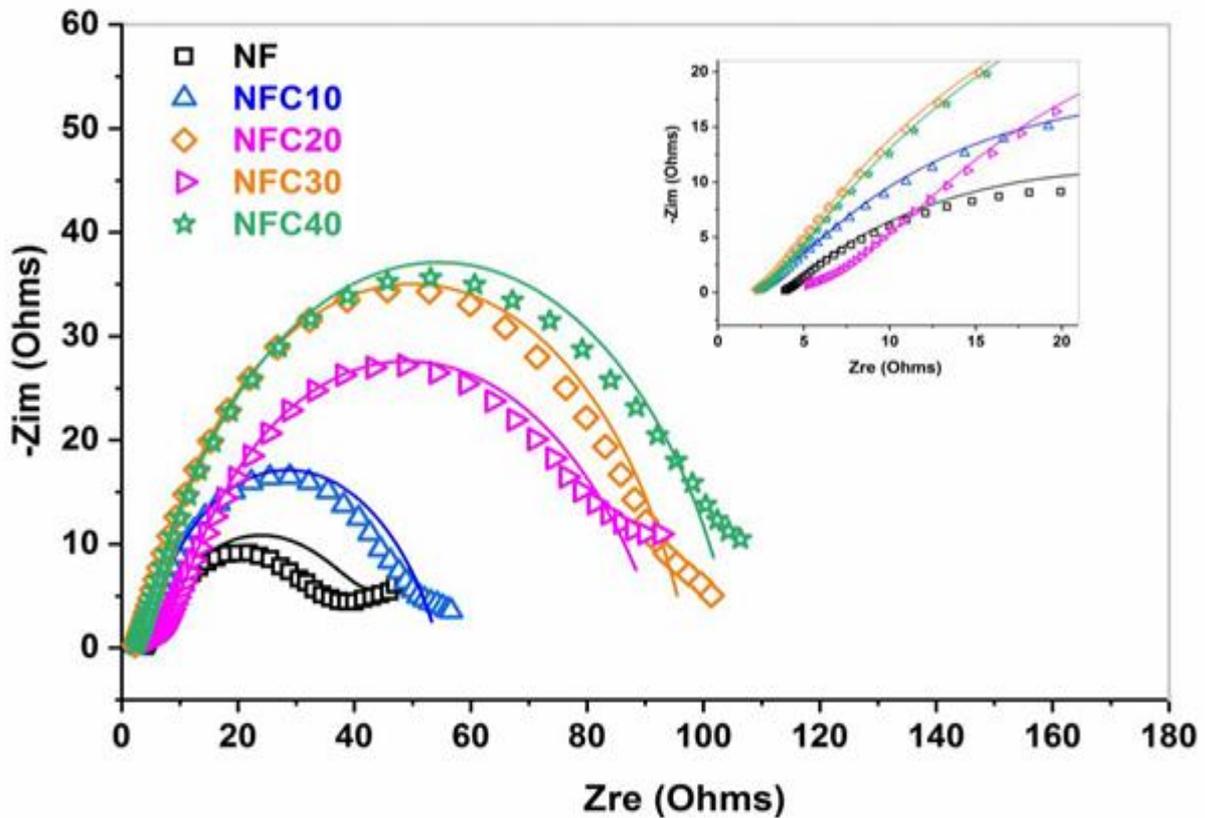


Figure.III.11 : Diagrammes de Nyquist des électrodes $\text{NiFe}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,4$) à 0,55 V.

Les paramètres estimés à partir du circuit le mieux adapté qui explique le comportement des électrodes ont été tabulés dans le Tableau III.3. Les valeurs obtenues pour la résistance de l'électrolyte oscillent entre 2,27 et 5,046 Ω . Cela peut être lié à une certaine augmentation systématique de la résistance du câblage utilisé dans les mesures OER, car l'électrolyte était le même que celui utilisé dans toutes les expériences. La capacité de la double couche C_{dl} , la pseudo-capacité montre des valeurs de l'ordre de $10^{-5} - 10^{-3} \text{ F.cm}^{-2}$, qui sont légèrement supérieures à celles rapportées précédemment [32,33]. La surface électrochimiquement active (ECSA) est généralement supposée proportionnelle à la capacité double couche [34]. ce qui indique que la valeur C_{dl} est pertinente pour caractériser l'activité OER. La valeur la plus élevée du C_{dl} ($2,81 \cdot 10^{-3} \text{ F.cm}^{-2}$) pour l'électrode NF est en accord avec sa haute électroactivité. Ceci est probablement dû à sa densité de sites actifs élevée par rapport aux autres électrodes, ce qui améliore ses propriétés catalytiques.

Tableau III.3: Valeurs des paramètres du circuit des électrodes $\text{NiFe}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,4$) à 0,55V.

Electrode	R_s (Ω)	$Q_{dl} \times 10^{-3}$ ($\Omega^{-1}S^n$)	R_{ct} (Ω)	$W \times 10^{-1}$ (Ω^{-1})			
NF	3.94 ± 0.02	2.81 ± 0.10	38.60 ± 0.04	2.76 ± 0.50			
	R_s (Ω)	$C_o \times 10^{-5}$ (F)	R_o (Ω)	$Q_{dl} \times 10^{-5}$ ($\Omega^{-1}S^n$)	R_{ct} (Ω)	$Q_{ads} \times 10^{-4}$ ($\Omega^{-1}S^n$)	R_{ads} (Ω)
NFC10	2.48 ± 0.02	5.21 ± 0.16	1.25 ± 0.21	143 ± 0.16	52.15 ± 0.01	5.29 ± 0.23	55.91 ± 0.14
NFC20	2.27 ± 0.09	5.77 ± 0.09	50.79 ± 0.81	6.12 ± 0.20	95.17 ± 0.01	7.73 ± 0.02	1.40 ± 0.12
NFC30	5.05 ± 0.02	2.14 ± 0.15	49.70 ± 0.51	9.07 ± 0.20	88.11 ± 0.01	15.7 ± 0.01	1.76 ± 0.08
NFC40	2.41 ± 0.01	6.29 ± 0.13	1.24 ± 0.50	71.10 ± 0.25	103 ± 0.01	5.69 ± 0.20	10.35 ± 0.10

La résistance de transfert de charge R_{ct} , associée à la relaxation à haute fréquence, a montré une valeur très faible de $38,60 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ pour l'électrode NF, alors qu'elle augmente avec l'augmentation de la teneur en cuivre jusqu'à $\sim 2,5$ fois plus élevée pour le NF40. Cela implique clairement que l'échantillon NF non dopé présente le taux de transfert d'électrons le plus rapide ce qui conduit à ses meilleures performances pour le processus OER. Ces résultats de l'EIS appuient clairement les résultats LSV et Tafel.

Références chapitre 3 :

1. L.J. Groven, T.L. Pfeil, T.L. Pourpoint, *Int. J. Hydrog. Energy* 38, 6377 (2013)
2. E. Omari, M. Omari, D. Barkat, *Polyhedron* 156, 116 (2018).
3. S. Zhao, Y. Wang, L. Wang, Y. Jin, *Inorg. Chem. Front.* 4, 994 (2017).
4. A. Khort, K. Podbolotov, R. Serrano-Ga, Y. Gunko, *In. Chem.* 57, 1464(2018)..
5. M. Huang, S. Lv, C. Zhou, *Thermochim. Acta* 552, 60 (2013) .
6. M. Kooti, A. Naghdi Sedeh, *J. Mater Sci Tech.* 29(1), 34 (2013).
7. E. Omari, S. Makhloufi, M. Omari, *J Inorg Organomet Polym.* 27(5), 1466 (2017)
8. A. Rebekah, Sengenianantharaj, C. Viswanathan, N. Ponpandian, *Int. J. Hydrog. Energy* 45(29), 14713 (2020).
9. A. Rebekah, E. Ashok Kumar, C. Viswanathan, N. Ponpandian, *Int. J. Hydrog. Energy* 45 (11), 6391 (2020).
10. R.D. Waldron, *Phys. Rev.* 99, 1727 (1955).
11. S. Balaji, R.KSelvan, L.J Berchmans, S. Angappan, K. Subramanian, C.O Augustin, *J. Mater. Sc. Eng. B.* 119, 119 (2005).
12. K. Nakamoto, D. Huang, R. Wang, *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds.* The Press of Chemical Industry, Beijing; 1986; 231–244.
13. S. Makhloufi, M. Omari, *J. Inorg. Organomet. Polym.* 26, 32–40 (2016).
14. R.N Singh, Madhu, R. Awasthi, S.K Tiwari, *Int. J. Hydrog. Energy* 34, 4693 (2009).

15. S. Egelund, M.Caspersen, A.Nikiforov, P.Møller, *Int. J.Hydrog. Energy* 41,10152 (2016).
16. R.N Singh, Madhu, R.Awasthi, ASK Sinha,*ElectrochimActa* 54, 3020 (2009).
17. V. Raghuv eer, T.ARavindranathan, N.Xanthopoulos, H.JMathieu, B.Viswanathan, *Solid State Ion.*140, 263 (2001).
18. J. Suntivich, K. J. May, H. A. Gasteiger, J. B. Goodenough, Y. Shao-Horn , *Science* 334 (2011) 1383-1385
19. Q. Guo, X. Li, H. Wei, Y. Liu, L. Li,X. Yang, X. Zhang, H. Liu and Z. Lu, *Front. Chem.* 7 (2019) 224.
20. Y. Q. Guo, Y. Tong, P. Chen, K. Xu, J.Y. Zhao, Y. Lin, W. Chu, Z. Peng, C. Wu, Y. Xie, *Adv. Mater.* 27 (2015) 5989–5994.
21. S. Pal, U. P. Azad, A. K. Singh, D. Kumar, R. Prakash, *Electrochim. Acta* 320(2019).
22. J. Béjar, L. Álvarez-Contreras, J. Ledesma-García , N. Arjona, L.G. Arriaga, J. *Electroanal. Chem.*847 (2019) 113190.
23. Lankauf, K. Cysewska, J. Karczewski, A. Mielewczyk-Gryń, K. Górnicka, G. Cempura, G., M. Chen, P. Jasinski, *Int. J. Hydrogen Energy* 45 (2020) 14867-14879.
24. . Malaie, M. R. Ganjali, *Mater. Chem. Phys.* 253 (2020) 123339.
25. Fei, Z. Chen, Y. Ha, R. Wang, H. Yang, H. Xu, R. Wu,*Chem.Eng. J.* 394 (2020) 124926.
26. Bockris and T. Otagawa, *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 2960-2971.
27. P Singh, N.K Singh, R.N Singh, *Int. J. Hydrogen Energy* 24 (1999) 433–439.
28. R. N Singh, , J. P. Singh, B. Lal, MJK Thomas, S. Bera, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 5515–5523.
29. J. Gaudet, A.C. Tavares, S. Trasatti, D. Guay, *Chem. Mater.* 17 (2005) 1570-1579.

30. R. John ; S.S. Klaus, L.Trotochaud, A. T. Bell, T. D. Tilley , J. Phys. Chem. C 119 (2015) 19022-19029.
31. M.E.G. Lyons, M.P. Brandon, J. Electroanal. Chem. 631 (2009) 62–70.
32. M. Vasic, M. Cebela, I. Pasti, L. Amaral, R. Hercigonja, D.M.F Santos, B. Sljuki , Electrochim. Acta 259 (2018) 882-892.
33. E.A. Franceschini, G.I. Lacconi, H.R. Corti, Electrochim. Acta 159 (2015) 210-218.
34. Y. Y. Chen, Y. Zhang, W. J. Jiang, X. Zhang, Z. Dai, L. J. Wan and J. S. Hu, ACS Nano, 10 (2016) 8851–8860.

Conclusion

générale

Conclusion générale

Dans cette étude, l'objectif de notre travail était consacré à la synthèse par la méthode sol-gel, la caractérisation physicochimique et l'étude de l'effet de la substitution du fer par le cuivre et l'étude du comportement électrochimique, de quelques poudres ayant une structure spinelle de la formule générale $\text{NiFe}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$). Les échantillons ont été caractérisés par plusieurs techniques (ATG/ATD, FTIR, DRX, MEB, voltamètre linéaire (LSV)).

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

- L'analyse thermogravimétrique et différentielle (ATD /ATG), nous a permis d'identifier les différentes transformations qui ont lieu au cours d'un cycle de chauffage (ambiante 1000°C), la température de calcination correspondante au passage de la forme complexe des différents métaux à la forme oxyde qui commence à partir de 880°C pour l'échantillon étudié $\text{NiFe}_{1.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_4$, et de déterminer le domaine de stabilité de la phase spinelle pure dans le domaine de température étudié.
- L'étude par diffraction des rayons X, nous a permis d'identifier la formation de phase spinelle du système $\text{NiFe}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.4$) à une gamme de température de calcination ($600-1000^\circ\text{C}$), Une phase secondaire a été observée pour $x = 0,5$, indiquant qu'une solubilité est atteinte jusqu'à $x = 0,4$. la substitution du fer par le Cuivre entraîne des augmentation des paramètres et le volume de la maille , et aussi une augmentation de taille moyenne de cristallite.
- Les spectres infrarouges (IR) relative à l'oxyde $\text{NiFe}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$) montrent que deux bandes sont observées 602 et 408 cm^{-1} sont les liaisons M-O aux sites tétraédriques et octaédriques de la structure spinelle. affecté les bandes basses fréquences au groupe octaédrique ($450 \leq \nu \leq 400\text{ cm}^{-1}$) et les bandes hautes fréquences au groupe tétraédrique ($630 \leq \nu \leq 555\text{ cm}^{-1}$), qui indiqué la formation de la structure spinelle.

- La morphologie des surfaces des oxydes est visualisée par microscopie électronique à balayage. Les micrographies MEB de $\text{NiFe}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$, après calcination montrent que les particules ont différentes formes et tailles, les poudres sont agglomérées et la taille des particules est appréciée entre 0,6 et 4 μm .

- L'étude électrochimique montre que la substitution partielle du fer par le cuivre dans la matrice ; les propriétés électro-catalytiques du matériau obtenu vis-à-vis de la réaction d'évolution d'oxygène. La meilleure activité a été observée pour l'oxyde NiFe_2O_4 à $E = 0.55$ V.

Enfin tous ces résultats que nous venons de vous présenter, nous laisse envisager comme perspectives pour nos travaux, de poursuivre notre étude pour d'autres applications de ces matériaux.

Résumé

Les oxydes $\text{NiFe}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$), de type spinelle ont été préparés par la méthode sol-gel pour déterminer l'effet de la substitution de fer par le cuivre sur les propriétés de l'oxyde. Les résultats de l'analyse thermique thermogravimétrique et différentielle (ATG/ATD) indiquent que la décomposition du précurseur à l'oxyde s'est terminée à 880°C . Les composés étudiés montrent une phase spinelle pure dans la gamme de température de calcination à ($600-1000^\circ\text{C}$) et la solubilité du cuivre dans la structure NiFe_2O_4 était limitée à $x = 0.4$. L'analyse par spectroscopie IR montre que les échantillons présentent deux modes de vibration actifs observés à 602 et 408 cm^{-1} sont les liaisons M-O aux sites tétraédriques et octaédriques de la structure spinelle. Les images MEB montrent l'agglomération des particules de différentes formes et tailles. L'étude de la réaction de dégagement d'oxygène (OER) sur chaque catalyseur oxyde dans 1 M KOH , indiquent clairement que la meilleure électroactivité vers l'OER peut être obtenue avec l'électrode NiFe_2O_4 .

Abstract

The spinel-type $\text{NiFe}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$) oxides were prepared by the sol-gel method to determine the effect of the substitution of iron by copper on the properties of the oxide. The results of thermogravimetric and differential thermal analysis (ATG /ATD) indicate that the decomposition of the oxide precursor was completed at 880°C . The compounds studied show a pure spinel phase in the calcinations temperature range at ($600-1000^\circ \text{C}$) and the solubility of copper in the NiFe_2O_4 structure was limited to $x = 0.4$. IR spectroscopy analysis shows that the samples show two active modes of vibration observed at 602 and 408 cm^{-1} are the M-O bonds at the tetrahedral and octahedral sites of the spinel structure. SEM images show the agglomeration of particles of different shapes and sizes. The study of the oxygen evolution reaction (OER) on each oxide catalyst in 1 M KOH , clearly indicates that the best electroactivity towards the OER can be obtained with the NiFe_2O_4 electrode.

المخلص

تم تحضير أكاسيد الإسبينيل من نوع $\text{NiFe}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$) بواسطة طريقة محلول هلامي لتحديد تأثير استبدال الحديد بالنحاس على خواص الأكسيد. تشير نتائج التحليل الحراري الوزني والتفاضلي (ATG / ATD) إلى أن تحلل مادة الأكسيد قد اكتمل عند 880 درجة مئوية. أظهرت المركبات المدروسة طور الإسبينيل النقي في نطاق درجة حرارة التكليل عند ($600-1000$ درجة مئوية) وانحلالية النحاس في بنية NiFe_2O_4 كانت محدودة بـ $x = 0.4$. يُظهر التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء أن العينات تُظهر وضعين نشطين للاهتزاز لوحظ عند 602 و 408 سم^{-1} هما روابط O-M في مواقع رباعي السطوح وثمانى السطوح لتكوين الإسبينيل، تُظهر صور المسح المجهرى الإلكتروني تكاثر الجسيمات ذات الأشكال والأحجام المختلفة. تشير دراسة تفاعل تطور الأكسجين (OER) على كل محفز للأكسيد في 1 M KOH بوضوح إلى أنه يمكن الحصول على أفضل نشاط كهربائي تجاه OER باستخدام قطب NiFe_2O_4 .