

11A-540-176-2

LA REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

Université Saad Dahlab, Blida1

Laboratoire de Chimie Physique Moléculaire et Macromoléculaire (LCPMM)



Faculté des Sciences
Département de Chimie

Mémoire de Fin d'Etudes en vue de l'obtention du diplôme de MASTER

Spécialité : Chimie Appliquée

Présenté par :

Medjdoul Hamida

&

Ouali Zineb



***Préparations et caractérisations
physico-chimiques de matériaux à
structure définie spinelle***



Mémoire présenté le 23/09/2019 devant le jury composé de :

Mr S.Hammani

MCA, U. Saad Dahleb Blida1

Président

Mr N.Chaouati

MCB, U.Saad Dahleb Blida1

Examineur

Mme N.Salhi

Pr, U.Saad Dahleb Blida1

Directeur de Mémoire

Remerciements

Ce travail a été réalisé conjointement au laboratoire pédagogique du pavillon 5 et au laboratoire de recherche LPCMM du département de chimie de la Faculté des Sciences de l'Université Blida1 sous la direction du professeur N. SALHI.

Nous voudrions remercier Professeur R.Belal pour nous avoir accueillies dans son laboratoire et d'avoir mis à notre disposition le matériel nécessaire pour la réalisation de ce mémoire. Nous lui exprimons également notre gratitude la plus sincère.

Nous tenons à exprimer notre sincère reconnaissance à Madame N. SALHI pour avoir guidé ce travail et pour la confiance qu'elle nous a toujours témoignées, pour son aide précieuse, son soutien dans les moments les moins agréables, sa compréhension et ses encouragements durant la réalisation de ce manuscrit. Nous avons profondément apprécié de travailler avec elle pour ses compétences scientifiques avérées, sa bonne humeur, ses qualités humaines et surtout son enthousiasme débordant.

Nous adressons particulièrement nos vifs remerciements à Monsieur A. BOULAHOUACHE, chef de département de chimie, à la Faculté des Sciences, Université de BLIDA 1 pour sa gentillesse, sa grande disponibilité, son écoute, ses conseils techniques et scientifiques et pour les nombreux conseils qu'il nous a prodigués tout au long de notre cycle universitaire, il nous a aidés à franchir les difficultés que nous avons pu rencontrer.

Nous sommes très honorées que Monsieur S.Hammani Docteur à l'Université de Blida 1 ait accepté de juger ce travail et d'être président du jury.

Nous remercions également Monsieur N.Chaouati Docteur à l'Université de Blida 1 pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant de se joindre à ce jury comme examinateur.



Nos chaleureux et vifs remerciements s'adressent à tous les ingénieurs et les techniciens du laboratoire pédagogique et de LPCMM pour leur aide permanente.

Nous remercions en particulier Madame K. HADDAD pour sa bonne humeur et ses précieux conseils.

Nous adressons également nos sincères remerciements à nos familles respectives qui nous ont supportées et aidées de près ou de loin pour que nous puissions arriver à ce stade de notre formation.

Un grand merci à nos amis pour leur amitié, leur aide et leur soutien et pour tous les moments inoubliables passés ensemble.



Dédicace

Ce travail n'aurait jamais pu voir le jour sans le soutien fidèle et sans limites de nos chers parents qui ne cessent de nous donner avec amour le nécessaire pour que nous puissions arriver à ce que nous sommes aujourd'hui. C'est grâce à vous que nous sommes là, et grâce à vous que nous serons loin. Vous resterez toujours dans nos cœurs. Que dieux vous protège et que la réussite soit toujours à notre portée pour que nous puissions vous combler de bonheur.

Nous dédions aussi ce travail à :

- Nos frères et nos sœurs.*
- Tous ceux et celles qui nous sont chers.*



الهدف الرئيسي لهذه الدراسة هو تحضير مواد ذات بنية محددة سبينال أساسها معدن النيكل وصيغتها الكيميائية $NiCe_2O_4$ ، $NiCo_2O_4$ ، $NiAl_2O_4$. لقد تم تحضير هذه المواد بطريقة الصول-جل والترسيب عبر مرحلة النمو. تم تحديد مورفولوجيا المواد المحضرة وخصائصها البنيوية بواسطة التحليل الحراري (ATG)، قياس الطيف الفلوري بالأشعة السينية (FX)، التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (IRTF)، أطياف الأشعة السينية (DRX)، قياس النفاذية (BET) والفحص بالمجهر الإلكتروني عن طريق المسح (MEB). هذا العمل يصف أيضا تأثير طريقة تحضير المواد على خصائصها البنيوية والتركيبية.

الكلمات المفتاحية: السبينال، $Ni-Ce$ ، $Ni-Co$ ، $Ni-Al$ ، صول-جل، مرحلة النمو، خصائص بنيوية، خصائص تركيبية.



L'objectif de cette étude à travers ce projet de master est de synthétiser des matériaux à structure définie spinelle à base de nickel NiAl_2O_4 , NiCo_2O_4 et NiCe_2O_4 . Les méthodes utilisées pour la synthèse de ces matériaux sont le procédé sol-gel et co-précipitation via l'étape de mûrissement. La structure et la morphologie de ces matériaux ont été caractérisées par différentes techniques physiques telles que l'Analyse Thermogravimétrique (ATG), la Spectrométrie de Fluorescence X (FX), la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF), la diffraction des rayons X (DRX), la mesure des Aires Spécifiques (méthode BET) et la Microscopie Electronique à Balayage (MEB). Ce travail décrit ensuite l'influence de la méthode de préparation sur les propriétés structurales et texturales de ces oxydes.

Mots clés : Spinelle, Ni-Al, Ni-Co, Ni-Ce, sol-gel, mûrissement, propriétés structurales, propriétés texturales.



The goal of this study via this master project is to synthesize materials with defined spinel structure based on nickel NiAl_2O_4 , NiCo_2O_4 and NiCe_2O_4 . The preparation of materials has been done by sol-gel and co-precipitation via the maturation routes. The structure and morphology of these materials have been characterized by some physical techniques such as Thermogravimetric Analysis (TGA), X-ray fluorescence (XRF), Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), Specific Surface Area (BET method) and Scanning electron microscopy (SEM). Subsequently, this work describes the impact of the elaboration process on the structural and textural properties of these oxides.

Keywords : Spinel, Ni-Al, Ni-Co, Ni-Ce, sol-gel, maturation, structural properties, textural properties



DRX : Diffraction des Rayons X.

FX : Fluorescence des Rayons X.

MEB : Microscopie Electronique à Balayage.

ATG : Analyse Thermogravimétrie.

IRTF : Spectroscopie Infrarouge à Transformer de Fourier.

BET : Brunauer, Emmett et Teller.

CFC : Cubique à Face Centrée.

NTC : Nano Tubes Carbonés.

Oh : site Octaédrique.

Td : site Tétraédrique.

JCPDS : Joint Committee on Powder Diffraction Standards.

Ni-Al-sol-725 : spinelle NiAl_2O_4 préparé par le procédé sol-gel et calciné à 725°C .

Ni-Al-sol-800 : spinelle NiAl_2O_4 préparé par le procédé sol-gel et calciné à 800°C .

Ni-Al-sol-900 : spinelle NiAl_2O_4 préparé par le procédé sol-gel et calciné à 900°C .

Ni-Co-sol-350 : spinelle NiCo_2O_4 préparé par le procédé sol-gel et calciné à 350°C .

Ni-Co-sol-725 : spinelle NiCo_2O_4 préparé par le procédé sol-gel et calciné à 725°C .

Ni-Co-sol-800 : spinelle NiCo_2O_4 préparé par le procédé sol-gel et calciné à 800°C .

Ni-Co-sol-900 : spinelle NiCo_2O_4 préparé par le procédé sol-gel et calciné à 900°C .

Ni-Al-Mûr-500 : spinelle NiAl_2O_4 préparé par la méthode de co-précipitation via mûrissement et calciné à 500°C .

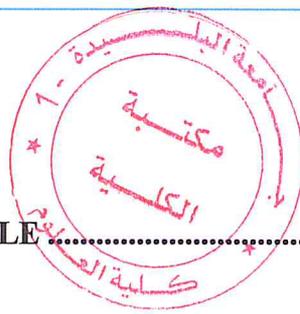
Ni-Al-Mûr-600 : spinelle NiAl_2O_4 préparé par la méthode de co-précipitation via mûrissement et calciné à 600°C .

Ni-Al-Mûr-725 : spinelle NiAl_2O_4 préparé par la méthode de co-précipitation via mûrissement et calciné à 725°C .

Ni-Ce-Mûr-500 : spinelle NiCe_2O_4 préparé par la méthode de co-précipitation via mûrissement et calciné à 500°C .

Ni-Ce-Mûr-600 : spinelle NiCe_2O_4 préparé par la méthode de co-précipitation via mûrissement et calciné à 600°C .





INTRODUCTION GENERALE 1

Références bibliographiques.

CHAPITRE I : ETAT DE L'ART

LES SPINELLES 3

I.1 Introduction 3

I.2 Structure..... 4

I.3 Propriétés 7

I.3.1 Propriétés électroniques 7

I.3.2 Propriétés magnétiques 8

I.4 Domaine d'application des spinelles 9

Références bibliographiques.

CHAPITRE II : PREPARATIONS DES SPINELLES

I. Introduction 11

II. Synthèse par réaction à l'état solide 11

II.1 Méthode céramique 11

III. Synthèse par des procédés de chimie douce..... 12

III.1 Procédé sol-gel 12

III.2 Méthode de Co-précipitation par mûrissement 14

III.3 Méthode d'imprégnation 15

IV. Préparation des spinelles 16

IV.1 Choix des précurseurs 16

IV.2 Préparation des spinelles $NiAl_2O_4$, $NiCo_2O_4$ par le procédé sol-gel 17

IV.2.1 Calcul de la masse des sels précurseurs 17

IV.2.2 Description des étapes de préparation 18

IV.3 Préparation des spinelles $NiAl_2O_4$, $NiCe_2O_4$ par co-précipitation par voie de mûrissement 22

IV.3.1	Calcul de la masse des sels précurseurs	22
IV.3.2	Description des étapes de préparation	22

Références bibliographiques.

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

I.	Caractérisations des spinelles.....	27
I.1	Analyse thermogravimétrie (ATG) des gels non calcinés	27
I.2	Spectroscopie de fluorescence X (FX)	28
I.3	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	30
I.4	Diffraction de rayons X (DRX)	34
I.4.1	Interprétation des spectres.....	34
I.4.2	Taille des particules	39
I.5	Mesure des aires spécifiques (méthode BET)	41
I.6	Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	42

Références bibliographiques.

CONCLUSION GENERALES ET PERSPECTIVES

CONCLUSION GENERALE	48
PERSPECTIVES	49

INTRODUCTION GENERALE

La recherche de nouveaux matériaux dans la chimie appliquée et en particulier dans le domaine de la catalyse appliquée aux procédés industriels est un enjeu économique important. Il est à noter par ailleurs que depuis les années cinquante jusqu'à nos jours les matériaux de type spinelle sont largement étudiés pour leurs propriétés intrinsèques remarquables. En effet, ces structures ont trouvé de multiples applications à l'échelle industrielle [1].

Les composites à base de spinelle se caractérisent par une stabilité à haute température, une résistance chimique, une résistance à l'abrasion et une dureté élevée [2]. Par conséquent ces dernières années, de nombreuses recherches ont été menées à travers le monde sur le développement de ces matériaux en raison de leur utilité comme matériaux magnétiques, pigments résistants à la chaleur, catalyseurs pour la décomposition des polluants organiques et matériaux réfractaires ayant des propriétés optiques [3].

Les spinelles sont une famille de matériaux inorganiques chimiquement et thermiquement stables à structure définie. Ce sont des composés ioniques de formule générale AB_2X_4 formés à partir d'ions métalliques fortement électropositifs et d'ions non métalliques fortement électronégatifs. Ces composés existent couramment sous forme d'oxydes ($X=O$), de sulfures ou d'iodures ($X=S$ et/ou I). De plus, ils se distinguent des autres composés ioniques par leur structure cristallographique [4]. Récemment ils ont été adaptés dans l'industrie moderne pour des applications technologiques étendues telles que la céramique, la catalyse et la photo-catalyse [5].

Les oxydes de métaux de transition cristallisant dans la structure de type spinelle AB_2O_4 ont toujours été l'objet d'une grande attention du fait principalement de leurs propriétés optiques, électroniques et magnétiques très intéressantes liées à la multivalence des cations métalliques constituants A et B [6]. Certains de ces oxydes ont déjà été largement étudiés ces dernières décennies pour diverses applications (conversion photo-thermique, pigments pour peintures utilisées dans l'aéronautique, la thermolyse, les résistances thermiques de type NTC, les verres-céramiques, les capacités à fortes charges, la catalyse...). De plus, ces oxydes à base de métaux de transition en abondance naturelle sont pour la plupart inertes chimiquement et sans effet néfaste pour l'environnement [7].

Il est évident que toutes les propriétés des matériaux solides dépendent de leur structure cristalline ; cette dernière dépend fortement de la méthode de synthèse. C'est ainsi, que diverses voies de synthèse sont utilisées soit par des procédés à température élevée (synthèse à l'état solide) soit à basse température (Co-précipitation, sol-gel) [8].

Le présent travail adopté dans ce manuscrit est focalisé sur l'élaboration et la caractérisation des matériaux de structure spinelle à base de nickel en étudiant l'influence de la méthode de préparation sur les propriétés texturales et structurales de ces matériaux.

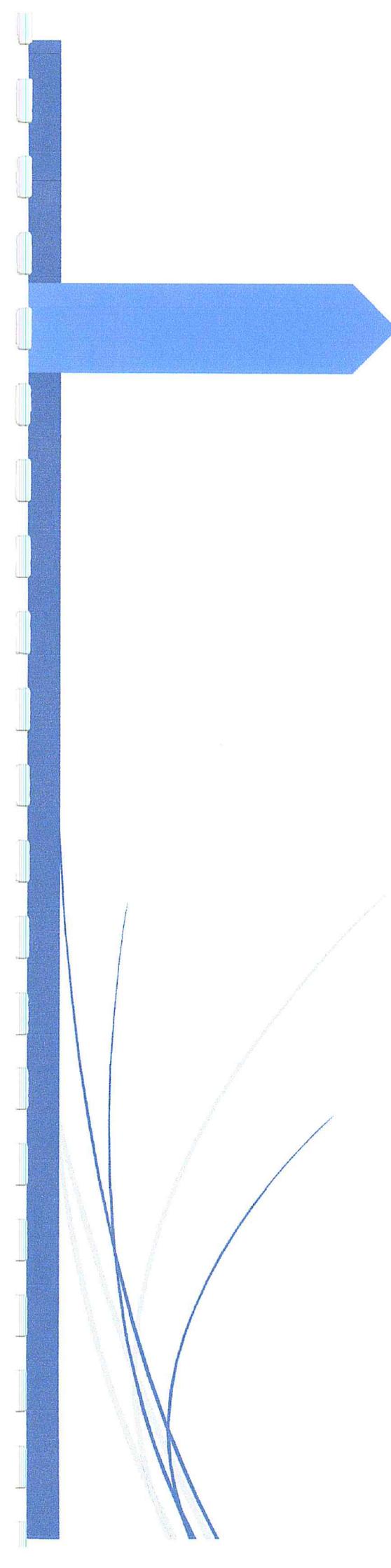
Le mémoire s'articule autour de trois chapitres :

- Le premier chapitre fournit l'état de l'art sur les oxydes mixtes à base de spinelle : définition, structure, propriétés ainsi que l'application de ces oxydes.
- Le deuxième chapitre est destiné à présenter les protocoles opératoires adoptés pour la synthèse des spinelles à base de nickel.
- Le troisième chapitre regroupe les méthodes et les résultats de caractérisation physico-chimiques mises en œuvre à savoir : l'analyse thermogravimétrique (ATG), fluorescence X (FX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la diffraction de rayons X (DRX), spectrométrie de la mesure des aires spécifiques (méthode BET), la microscopie électronique à balayage (MEB).
- Nous terminons cette étude par une conclusion générale incluant l'effet de la méthode de préparation sur la nature des matériaux spinelles étudiés.
- Dans l'annexe, nous présentons une brève explication sur les principes de fonctionnement des différentes techniques de caractérisation utilisées dans ce projet.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] D. Sellam, « Conversion du methane sur des catalyseurs a base de perovskite » Thèse de doctorat(2012),Université de Tizi Ouzou p.162.
- [2] A. Miazga, N. O. Á. Dta, T. G. Ms.«Characterization of composites containing NiAl₂O₄ spinel phase from Al₂O₃/NiO and Al₂O₃ / Ni systems »J Therm Anal Calorim 125(2016)1079-1086.
- [3] C. Ragupathi, J. J. Vijaya, P. Surendhar, L. J. Kennedy.« Comparative investigation of nickel aluminate (NiAl₂O₄) nano and microstructures for the structural , optical and catalytic properties »Polyhedron 72(2014)1-7.
- [4] J. S. Armijoy.«The Kinetics and Mechanism of Solid-State Spinel Formation A Review and Critique »oxydation of metals1(1969)2.
- [5] M. Han, Z. Wang, Ye Xu, Rui Wu, S.Jiao, Yan Chen, S.Feng. «Physical properties of MgAl₂O₄, CoAl₂O₄, NiAl₂O₄, CuAl₂O₄, and ZnAl₂O₄ spinels synthesized by a solution combustion method »Materials Chemistry and Physics 215(2018)251-258.
- [6] Y. H. Hou, Y.J. Zhao, Z.W.Liu, H.Y.Yu1, X.C.Zhong, W.Q.Qiu, D.C.Zeng, L.S.Wen. «Structural, electronic and magnetic properties of partially inverse spinel CoFe₂O₄: A first-principles study » J. Phys. D. Appl. Phys43(2010)1-7.
- [7] C. Ragupathi, J. J. Vijaya, L. J. Kennedy, M. Bououdina. «Combustion synthesis , structure , magnetic and optical properties of cobalt aluminate spinel nanocrystals » Ceramics International40(2014)13067-13074.
- [8] X. Duan, M. Pan, F. Yu, D. Yuan. « Synthesis;structure and optical properties of CoAl₂O₄ spinel nanocrystals » Jof Alloys and Compounds509(2011)1079-1083.





CHAPITRE I

ETAT DE L'ART

CHAPITRE I : ETAT DE L'ART

LES SPINELLES 3

I.1 Introduction 3

I.2 Structure..... 4

I.3 Propriétés 7

 I.3.1 Propriétés électroniques 7

 I.3.2 Propriétés magnétiques 8

I.4 Domaine d'application des spinelles 9

Références bibliographiques.



Nous nous sommes particulièrement intéressées dans ce projet de master à l'étude des spinelles à structure définie à base de nickel NiB_2O_4 en faisant varier le métal B : NiAl_2O_4 , NiCo_2O_4 et NiCe_2O_4 où l'aluminium, le cobalt et le cérium présentent respectivement un métal, un métal de transition et un lanthanide.

I.2 Structure

La structure spinelle a été déterminée pour la première fois par Bragg et Nishikawa en 1915 [7,8]. Les spinelles ayant une formule chimique AB_2O_4 sont connus sous le nom : oxyde spinelle [9].

La structure cristallographique des oxydes spinelles AB_2O_4 forment des cristaux de symétrie cubique à face centrée CFC similaire à celle du spinelle minéral naturel MgAl_2O_4 [10] dans laquelle les cations A sont divalents et les cations B sont trivalents et occupent respectivement les sites tétraédriques et octaédriques [11].

La structure spinelle peut se décrire, en termes d'empilement compact (maille primitive), comme un arrangement cubique à faces centrées CFC [12] constituée de 32 ions oxygène formant un réseau cubique à faces centrées qui définissent 32 sites B et 64 sites A [13]. Seulement 8 sites A et 16 sites B sont occupés par des cations. L'empilement des anions définit deux types de sites interstitiels pouvant accueillir un cation métallique. Ces sites sont tétraédriques (Td) ou octaédriques (Oh) [14]. La plus petite maille cubique contient donc 8 groupes formulaires de type AB_2O_4 . La figure I.2.1 montre la structure de spinelle de type AB_2O_4 .

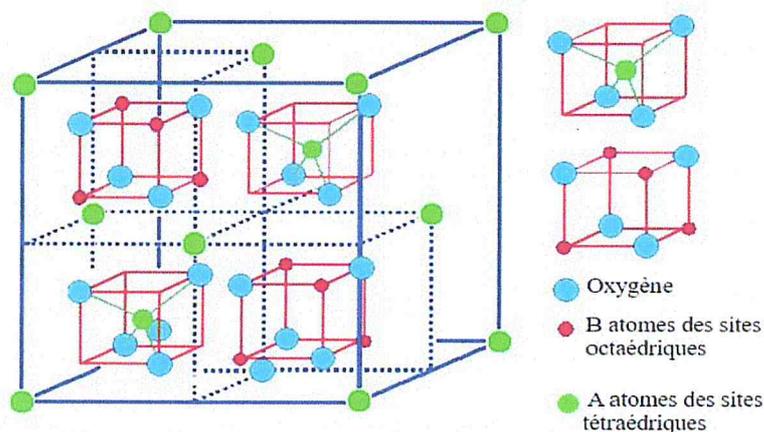


Figure I.2.1 : Structure d'un spinelle type AB_2O_4 .

Pour bien illustrer la structure du spinelle, la maille primitive de paramètre « a » est dévissée en huit cubes d'arête $a/2$ appelés octants : les positions ioniques sont différentes dans deux cubes ayant une face ou un sommet ne partageant qu'une arête. Il est donc suffisant de représenter les positions ioniques dans deux cubes adjacents pour décrire complètement la structure. Les anions oxygène sont positionnés de la même façon dans tous les octants : ils forment les sommets d'un tétraèdre inscrit dans un cube d'arête $a/4$. Les sites A occupés se situent au centre d'un octant sur deux, ainsi que sur la moitié des sommets de tous les octants. Les sites A forment dans la maille cubique deux sous réseaux cubiques à faces centrées translétés l'un par rapport à l'autre de $a/4$ le long de la direction $[111]$. Les sites B occupés se situent dans un octant sur deux. Comme les atomes d'oxygène 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 $a/4$ [15, 16,17]. La figure I.2.2 montre les positions des cations et des anions en deux octants adjacents.

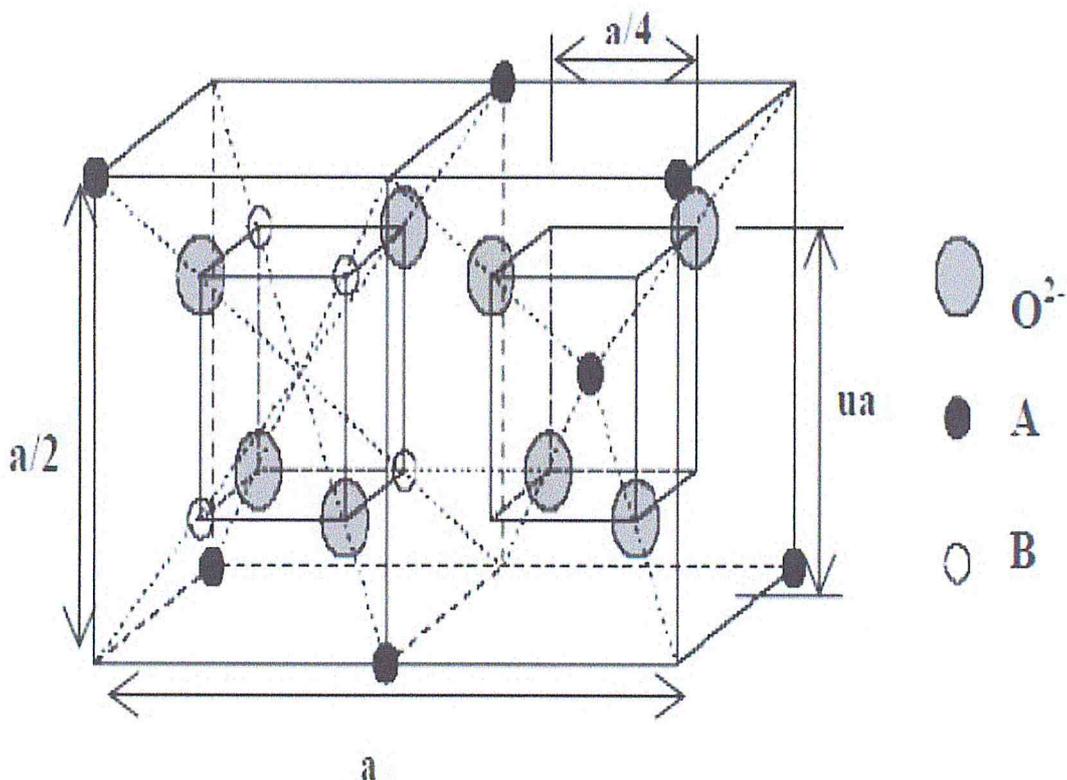


Figure I.2.2 : Représentation détaillée du spinelle illustrant les cubes adjacents.

La distribution des cations pour les spinelles AB_2O_4 dans les sites Td et Oh permet de définir deux types de spinelles pouvant être représentés par $(A_{1-\lambda}B_\lambda)_{Td} (A_\lambda B_{2-\lambda})_{Oh}O_4$ où λ représente le degré d'inversion ($0 < \lambda < 1$). Deux cas de figures peuvent alors se présenter :

- Si $\lambda=0$; $A_{Td} (BB)_{Oh} O_4$, la structure spinelle est dite « Directe ou Normale ».
- Si $\lambda=1$; $B^3+_{Td} (AB)_{Oh}O_4$, la structure spinelle est dite « Inverse » où les ions A manifestent une préférence pour les sites Oh et la moitié des ions B occuperont les sites Td [18].

Le degré d'inversion λ , varie avec la température et la méthode de préparation.

Parmi les principaux facteurs qui influencent l'inversion des cations, on note [19] :

- La température (le spinelle est partiellement inversé (80%) avec un ordre d'inversion ($\lambda \geq 2/3$) aux basses températures et tend vers une distribution ($\lambda = 2/3$) aux hautes températures.)
- Les rayons atomiques des cations.
- La charge des cations.
- La contribution électrostatique à l'énergie du réseau.
- Les effets du champ cristallin.

La Figure I.2.3 montre clairement l'existence des sites tétraédriques (Td) et octaédriques (Oh) d'un spinelle normal [20].

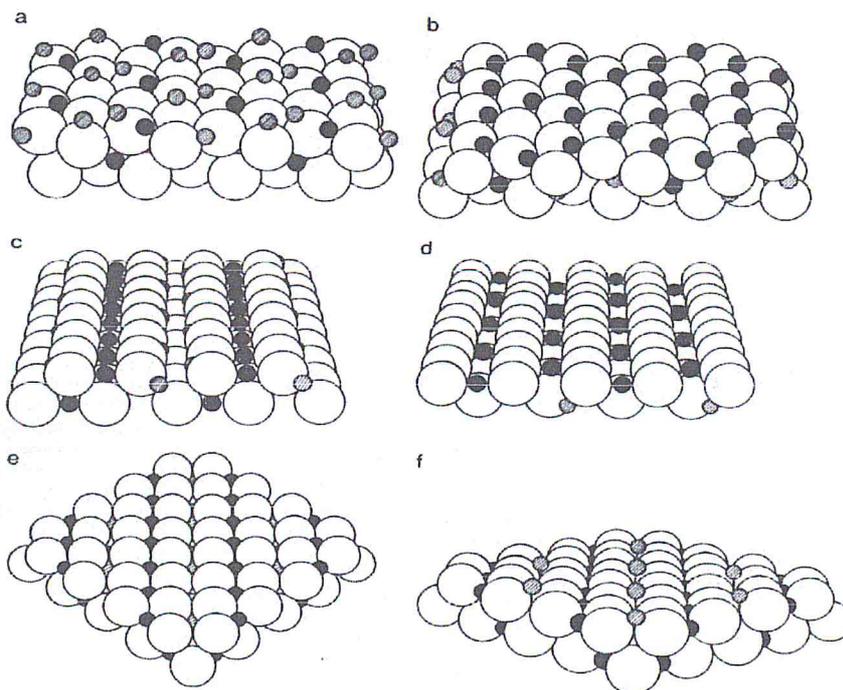


Figure I.2.3 : Les plans de bas index d'un spinelle normal.

(a) (111) A, (b) (111) B, (c) (110) C, d (110) D, (e) (100) E, f (100) F

- Les sphères ouvertes représentent les anions d'oxygène.
- Les sphères noires représentent les cations dans les sites octaédriques.
- Les sphères hachurées représentent les cations dans les sites tétraédriques.

D'autre part, il a été mis en évidence par J.S Armijo [21], l'existence d'un autre type de spinelle de formule A_3X_4 qui représente un spinelle formé d'un seul élément de transition avec deux degrés d'oxydation différents comme dans le cas de spinelle Co_3O_4 . Le tableau I.2 décrit les différentes formules des spinelles.

Tableau I.2 : Les différentes formules des spinelles.

Nomenclature	Formule	Degré d'oxydation		
		A ²⁺	B ³⁺	O ²⁻
Spinelle normale 2-3	AB ₂ O ₄	A ²⁺	B ³⁺	O ²⁻
Spinelle normale 2-4	AB ₂ O ₄	A ⁴⁺	B ²⁺	O ²⁻
Spinelle inverse 2-3	A ₂ BO ₄	A ³⁺	B ²⁺	O ²⁻
Spinelle inverse 2-4	A ₂ B ₀ O ₄	A ²⁺	B ⁴⁺	O ²⁻
Spinelle normale et/ou inverse 2-3[22]	A ₃ O ₄	A ²⁺	A ³⁺	O ²⁻

I.3 Propriétés

Les spinelles représentent une famille riche en propriétés (stabilité à haute température, résistance chimique, résistance à l'abrasion et une dureté élevée) dans le domaine de la science des matériaux [23]. Ces matériaux céramiques avec leur structure cristalline particulière en fonction de la nature des cations, de leurs nombres, de leur proportion et de leur distribution dans les sites tétraédriques et octaédriques peuvent présenter une variété étonnante de propriétés électroniques, magnétiques et catalytiques [24]. A titre d'exemples, nous pouvons citer quelques-unes :

I.3.1 Propriétés électroniques

Les spinelles sont des oxydes semi-conducteurs très importants de point de vue technologique en raison de leurs propriétés électriques concernant principalement : une résistivité élevée, une faible permittivité, constante diélectrique élevée et une faible perte diélectrique [25].

I.3.2 Propriétés magnétiques

Les systèmes avec une structure spinelle s'avèrent plus intéressants dans le domaine magnétique parce qu'ils apportent la possibilité de présenter une grande variété de désordre magnétique et de frustration dans le système ainsi qu'une forte aimantation et une grande température de Curie [26]. Les ferrites FeB_2O_4 et les cobaltites CoB_2O_4 représentent les exemples types.

Les propriétés magnétiques des spinelles dépendent du type de cations et de leur répartition dans les sites tétraédriques et octaédriques. A titre d'exemple, nous pouvons citer l'effet ferromagnétique dans les ferrites FeB_2O_4 qui a été largement abordé dans les études de Néel où il considère que les forces d'échange s'exercent entre les cations métalliques situés dans les sites tétraédrique et octaédrique via les ions oxygènes [27].

Le tableau I.3 récapitule les différentes propriétés des spinelles.

Tableau I.3 : Propriétés générales des spinelles [28].

Description générale	
Nom	Spinelle
Origine	Naturelle ou synthétique
Couleur	Rouge, Orange, Vert, Bleu, Violet, Noir. Jaune...
Système cristallin	Cubique
Propriétés optiques	
Indice de réfraction	$N=1.720$ à 1.730
Caractère optique	Isotrope, partiellement Amorphe.
Luminescence	Variable suivant la couleur du spinelle
Propriétés physiques	
Densité	3.60 à 3.70
Dureté	7 à 8 (selon l'échelle de Mohs)
Résistance au choc	Bonne
Résistance à la chaleur	Bonne

I.4 Domaine d'application des spinelles

Les oxydes spinelles possèdent de propriétés physiques intéressantes, telles que la semi conductivité, le magnétisme, la supraconductivité, la ferroélectricité. Ceci offre à cette famille des matériaux un champ large dans les applications technologiques, telles que les dispositifs photovoltaïques, les cellules solaires et les batteries à base du lithium [29-30]. La transparence de ces composés dans les conditions normales, leur transmissibilité dans le spectre visible et leurs excellentes propriétés électriques les rendent des candidats potentiels pour des applications dans le domaine des oxydes conducteurs transparents des dispositifs optoélectroniques, tels que les écrans plats et les dégivreurs de pare-brise [31]. Ces matériaux à structure définie sont également utilisés comme peintures magnétiques pour les revêtements d'avions et de navires militaires furtifs [32]. Certains sont utilisés comme électro-catalyseurs dans les piles alcalines, ou comme membranes perméables à l'oxygène. D'autres sont appliqués dans la céramique comme dans la technologie des capteurs [33].

Par ailleurs, il est bien établi dans la littérature que les spinelles possèdent également des propriétés catalytiques remarquables et une utilisation très large dans le domaine de la catalyse hétérogène [34]. De plus, les spinelles peuvent de surcroît être utilisés comme des supports catalytiques. Ils sont également utilisés comme photo-catalyseurs dans la dégradation photo-catalytique des polluants organiques dans l'eau et l'air comme les colorants, le phénol, les pesticides et l'acétone. Leur habilité photo-catalytique à dégrader les polluants serait reliée à la taille des pores [18,35].

Il est à noter que le domaine d'application des spinelles diffère selon leurs catégories.

Les ferrites sont des matériaux idéaux pour l'électronique et les télécommunications : inducteurs de hautes fréquences (HF), transformateurs HF, tores pour tubes cathodiques, bâtonnets d'antennes, mémoires magnétiques non volatiles, microcomposants [36].

Les chromites de métaux de transition $M\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($M = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Ni}$ et Zn), ayant une structure de type spinelle ont suscité durant les vingt dernières années beaucoup d'attention en raison de leurs importances technologiques remarquables. Il est avéré que de tels matériaux ont une utilisation très répandue dans certaines applications telles que les pigments résistants à la chaleur, les réfractaires ayant des propriétés optiques, la protection des revêtements pour les inter-connecteurs dans les systèmes de pile à combustible ainsi que des catalyseurs pour la décomposition des polluants organiques chlorés [37].

Les aluminates NiAl_2O_4 sont utilisés dans l'industrie pétrochimique pour le reformage des naphthas. Ils sont également efficaces pour la gazéification de la biomasse et indiqués non seulement pour l'élimination des goudrons mais aussi pour la diminution du méthane et la conversion du gaz à l'eau, permettant de modifier le rapport H_2/CO particulièrement dans le domaine de reformage catalytique du méthane [38]. Ces oxydes peuvent également catalyser les réactions d'élimination des polluants des gaz d'échappement d'automobiles. Ces structures sont donc d'excellents systèmes catalytiques pour les réactions d'intérêt environnemental comme les éliminations de CO et NO_x [39]. Elles peuvent également être utilisées dans des réactions d'hydrogénation d'alcènes ou de déshydrogénation d'alcane [40].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] H. Cui, M. Zayat, D. Levy. « Sol-Gel Synthesis of Nanoscaled Spinel Using Propylene Oxide as a Gelation Agent. », *J of Sol-Gel Science and Technology* 35 (2005)175-181.
- [2] M. F. Zawrah, H. Hamaad, and S. Meky. « Synthesis and characterization of nano $MgAl_2O_4$ spinel by the co-precipitated method » *Ceram Int* 33(2007)969-978.
- [3] M. Kaikhosravi, H. Hadadzadeh, S. Katani. « $NiCo_2O_4$ nanospinel and its catalytic activity for oxidation of Rhodamine B at ambient conditions » *Mater. Chem. Phys* 170 (2016)62–70.
- [4] I.E Achouri. « Diesel Steam reforming: Comparison of two nickel aluminate catalysts prepared by wet-impregnation and co-precipitation » *Catal Today* 207 (2015)13-20.
- [5] J. B. Goodenough, A. L. Loeb. « Theory of ionic ordering, crystal distortion, and magnetic exchange due to covalent forces in spinels » *Phys.Rev* 98 (1955)391-408.
- [6] B. Ahlam. « Etude Des Propriétés Electroniques Et Optiques Du Matériaux De Groupe Spinnelle (Galaxite) » Thèse de doctorat (2018) UMAB, Mostaganem.
- [7] E.C. O'Quinn, J. Shamblin, B. Perlov, R.C. Ewing, J. Neuefeind, M. Feyngenson, I. Gussev, M. Lang. « Inversion in $Mg_{1-x}Ni_xAl_2O_4$ Spinel: New Insight into Local Structure » *J. Am. Chem. Soc* 139 (2017)10395-10402.
- [8] W.H. Bragg D.Sc.F.R.S. « XXX. The structure of the spinel group of crystals. » *Philosophical Magazine Series* 630(1915)305-315.
- [9] J. Wittlinger, S. Werner, and H. Schulz « Pressure-Induced Order ± Disorder Phase Transition of Spinel Single Crystals. » *Acta Cryst.* 54B (1998)714-721.
- [10] S. Wei and S. B. Zhang, « First-principles study of cation distribution in eighteen closed-shell $A^{II}B_2^{III}O_4$ and $A^{IV}B_2^{II}O_4$ spinel oxides. » *physical review* 63B (2001)1-8.
- [11] R. Michalsky, B. A. Peterson, P. H. Pfromm, « Rapid synthesis of nanocrystalline magnesium chromite and ferrite ceramics with concentrated sunlight, » *Thermochim. Acta* 582(2014.)10-16.
- [12] X. Duan, M. Pan, F. Yu, D. Yuan. « Synthesis, structure and optical properties of $CoAl_2O_4$ spinel nanocrystals, » *J of Alloys and Compounds* 509(2011)1079-1083.
- [13] I. Ganesh, « A review on magnesium aluminate ($MgAl_2O_4$) spinel: synthesis, processing and applications » *Int. Mater. Rev* 58 (2012)63-112.
- [14] M. Han, Z. Wang, Ye Xu, Rui Wu, S. Jiao, Yan Chen, S. Feng. « Physical properties of $MgAl_2O_4$, $CoAl_2O_4$, $NiAl_2O_4$, $CuAl_2O_4$, and $ZnAl_2O_4$ spinels synthesized by a solution combustion method » *Materials Chemistry and Physics* 215(2018)251-258.
- [15] S. Derradji « Etude de l'influence des conditions de synthèse sur les propriétés des oxydes de la structure spinelle $NiFe_2O_4$ » Mémoire de Magister (2015) Biskra.

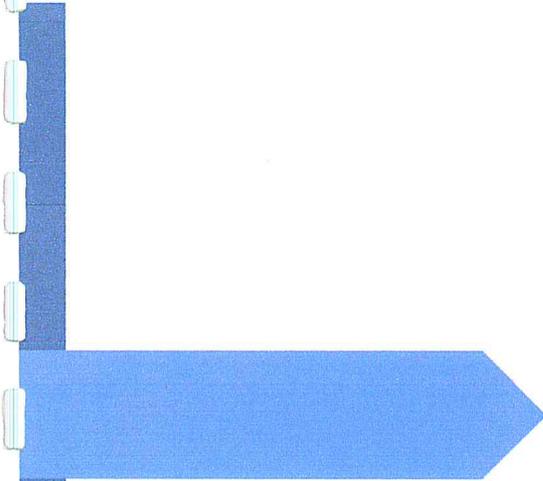


- [16] A. Ferahtia « La structure cristalline et le magnétisme dans le système spinelle $MnFe_2O_4$ » Mémoire de Master(2018) M'silla.
- [17] K. Belakroum « Magnétisme et structure dans le système spinelle $Cu_yCr_yZr_{2-y}Se_4$ (1.003y31.30) : frustration et comportement verre de Spin » Thèse de Doctorat (2009) Constantine.
- [18] S. Chandrasekaran, Ch. Bowen, P. Zhang, Zh.Li, Q. Yuan, X. Ren, L.Deng. « Spinel photocatalysts for environmental remediation, hydrogen generation, CO_2 reduction and photoelectrochemical water splitting » *J. Mater. Chem*6 (2018)11078-11104.
- [19] K. E. Sickafus, J. M. Wills, N. W. Grimes, « Structure of Spinel, » *J. Am. Ceram. Soc* 82(1999)3279-92.
- [20] N. Salhi «Etude de catalyseur à structure définie à base de nickel et d'aluminium actifs dans les réactions CH_4/H_2O et CH_4/CO_2 » Thèse de Doctorat d'Etat (2006), USTHB, Alger.
- [21] J. S. Armijo. « The Kinetics and Mechanism of Solid-State Spinel Formation A Review and Critique » *Oxidation of Metals* 1(1969) N°2.
- [22] G. Busca M. Daturi, E. Finocchio, V. Lorenzelli, G. Ramis, R.J. Willey «Transition metal mixed oxides as combustion catalysts: preparation, characterization and activity mechanisms» *Catal Today* 33(1997)239-249.
- [23] J. Guo, H. Lou, H. Zhao, X. Wang, X. Zheng. « Novel synthesis of high surface area $MgAl_2O_4$ spinel as catalyst support. » *Materials Letters* 58(2004)1920- 1923.
- [24] B. De Rivas, J. I. Guti, « Effect of Ni/Al molar ratio on the performance of sub stoichiometric $NiAl_2O_4$ spinel-based catalysts for partial oxidation of methane ». *App Catal: B, Environ* 209(2017)128-138.
- [25] E. Oumezzine, S. Hcini, F.I.H. Rhouma, M. Oumezzine. « Frequency and temperature dependence of conductance, impedance and electrical modulus studies of $Ni_{0.6}Cu_{0.4}Fe_2O_4$ spinel ferrite. ». *J of Alloys and Compounds* 726(2017)187-194.
- [26] M. Benali. « Élaboration et caractérisation magnétique des nanoparticules de ferrite spinelle en vue d'applications dans le domaine médical et de télécommunication » Thèse de Doctorat physico-chimie des matériaux université Mohamed V Rebat (2016). Maroc.
- [27] C. Stéphanie. « Couches minces de ferrites spinelles à propriétés semiconductrices destinées à la réalisation de microholomètres » Thèse de doctorat Matériaux(2005). Université Paul Sabatier - Toulouse III France.
- [28] Geminterest, site web: <https://www.geminterest.com>.
- [29] K. Rida, A. Benabbas, F. Bouremmad, M, A. Pen. «Influence of the synthesis method on structural properties and catalytic activity for oxidation of CO and C_3H_6 of pirochromite $MgCr_2O_4$. » *Appl Catal A. General* 375(2010)101-106.
- [30] Z. QuanChao, X.JinMei, F.XiaoYong, D.QuanFeng, J.YanXia, H. Ling & S.ShiGang. «An electrochemical impedance spectroscopic study of the electronic and ionic transport properties of $LiCoO_2$ cathode». *J. Phys. Chem.C*114 (2010)8614-8621.



- [31] D. Segev and S. Wei. «Structure-derived electronic and optical properties of transparent conducting oxide » Physical review B71 (2005)125-129.
- [32] Robert Valls « Chimie Inorganique : De la classification périodique au cristal » ISTE Edition ,p.226.
- [33] N.F.P. Ribeiro, R.C.R. Neto, S.F. Moya, M.M. V.M. Souza, M. Schmal. «Synthesis of NiAl_2O_4 with high surface area as precursor of Ni nanoparticles for hydrogen production» Int.J. Hydrogen Energy 35(2010)11725-11732.
- [34] S. Farhadi, S. Panahandehjoo. «Spinel-type zinc aluminate (ZnAl_2O_4) nanoparticles prepared by the co-precipitation method: A novel, green and recyclable heterogeneous catalyst for the acetylation of amines, alcohols and phenols under solvent-free conditions. » Appl. Catal .A382 (2010)293-302.
- [35] Z. Qiao, T. Yan, X. Zhang, C. Zhu, W. Li, B. Huang. «Low-temperature hydrothermal synthesis of Zn_2SiO_4 nanostructures and the novel photocatalytic application in wastewater treatment. »Catal. Comm.106(2018)78-81.
- [36] Robert Valls « Chimie Inorganique : De la classification périodique au cristal » ISTE Edition ,p226
- [37] G. Busca, V. Lorenzelli, G. Ramis, R. J. Willey. « Surface Sites on Spinel-Type and Corundum-Type Metal Oxide Powders » Langmuir 9(1993)1492-1499.
- [38] Salhi N, Petit C, Roger AC, Kiennemann A, Libs S, Bettahar MM. « Ni catalysts from NiAl_2O_4 spinel for CO_2 reforming of methane. »Catal. Today 113(2006)18793.
- [39] D. Fino, N. Russo, G. Saracco, V. Specchia. « Catalytic removal of NO_x and diesel soot over nanostructured spinel-type oxides » J. Catal. 242 (2006)38-47.
- [40] M. Daturi, «Transition metal mixed oxides as combustion catalysts: preparation, characterization and activity mechanisms. » Catal.Today33 (1997)23.





CHAPITRE II PREPARATIONS DES SPINELLES



CHAPITRE II : PREPARATONS DES SPINELLES

I.	Introduction	11
II.	Synthèse par réaction à l'état solide	11
II.1	Méthode céramique	11
III.	Synthèse par des procédés de chimie douce.....	12
III.1	Procédé sol-gel	12
III.2	Méthode de Co-précipitation par mûrissement	14
III.3	Méthode d'imprégnation	15
IV.	Préparation des spinelles	16
IV.1	Choix des précurseurs.....	16
IV.2	Préparation des spinelles NiAl_2O_4 , NiCo_2O_4 par le procédé sol-gel	17
IV.2.1	Calcul de la masse des sels précurseurs	17
IV.2.2	Description des étapes de préparation.....	18
IV.3	Préparation des spinelles NiAl_2O_4 , NiCe_2O_4 par co-précipitation par voie de mûrissement.....	22
IV.3.1	Calcul de la masse des sels précurseurs	22
IV.3.2	Description des étapes de préparation.....	22

Références bibliographiques.



I. Introduction

Le choix d'une méthode de préparation adéquate est fondamental pour l'obtention d'un matériau présentant des caractéristiques physiques et chimiques recherchées. En effet, la méthode de préparation permet d'accéder à une structure, une texture et/ou une morphologie particulière du matériau. Pour cela différents procédés de synthèse de spinelles ont été rapportés dans la littérature.

L'élaboration de ces derniers peut se faire via des méthodes de synthèse dites traditionnelles correspondant à des réactions à l'état solide (méthode céramique) ou via des méthodes de chimie douce.

Les méthodes par réaction à l'état solide se font généralement par mélange mécanique à hautes températures d'oxydes MO_x , d'hydroxydes ou de sels précurseurs (nitrates, sulfates, chlorures, acétates). Cette méthode permet l'obtention de matériaux à particules fines [1].

Les méthodes de chimie douce se font généralement à basse température [2] et correspondent généralement à la condensation en solution de précurseurs moléculaires. Elles permettent ainsi l'obtention de matériaux chimiquement homogènes [3].

II. Synthèse par réaction à l'état solide

II.1 Méthode céramique

C'est la méthode de préparation la plus classique, très utilisée dans l'industrie étant donné qu'elle est simple à mettre en œuvre. Elle consiste à faire réagir deux ou plusieurs précurseurs solides. Ces précurseurs introduits en quantités stœchiométriques sont soigneusement mélangés mécaniquement (broyés) dans un mortier. C'est également au cours de cette opération qu'une répartition uniforme des grains est obtenue [1, 4]. Le mélange des poudres est alors soumis à des traitements thermiques successifs sévères allant jusqu'à 1200°C (calcination) suivi d'une opération de rebroyage jusqu'à l'obtention de la phase recherchée.

Toutefois, cette méthode présente certains inconvénients :

- Elle n'assure pas toujours une bonne homogénéité.
- Elle nécessite un traitement thermique à haute température ($T > 1000^\circ\text{C}$).
- Elle conduit à des matériaux de très faibles surfaces spécifiques liées aux hautes températures de calcination.

Dans ce genre de procédé, les précurseurs les plus utilisées sont des nitrates, des sulfates ou des chlorures. Lors de la mise en solution des précurseurs métalliques, la viscosité du milieu augmente jusqu'à ce que le sol se condense en gel. Le gel ainsi formé est appelé hydrogel (alcogel si le solvant est un alcool) [10]. Après vieillissement et séchage de l'hydrogel, le solvant quitte les pores pour former un xérogel par évaporation du solvant. En fonction du mode de séchage du gel, le matériau final prend des formes très différentes : matériaux denses (séchage lent), poudres (séchage conventionnel), aérogels (séchage supercritique). La figure III.1.1 récapitule les principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol-gel.

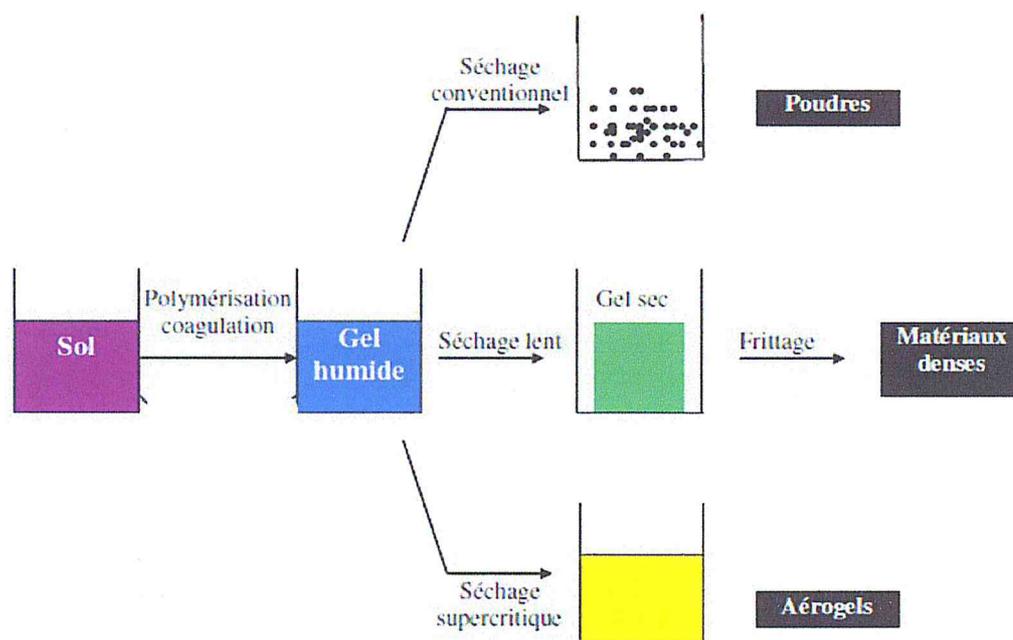


Figure III.1.1 : Schéma illustrant les principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol-gel [11].

Cette technique de synthèse offre certains avantages [12] :

- La synthèse des matériaux se fait à des températures relativement basses comparée à celles requises par la voie céramique, d'où une économie d'énergie thermique.
- Facile à mettre en œuvre (simple et rapide).
- Elle permet une meilleure homogénéité de la distribution des précurseurs.
- Elle permet la formation de films de verre et de céramiques utilisables dans le domaine de la microélectronique.

III.2 Méthode de Co-précipitation par mûrissement

La Co-précipitation est l'une des méthodes de synthèse la plus commode, couramment développée dans l'industrie et la plus facile pour la synthèse des oxydes par addition d'une base sur des solutions aqueuses. Elle peut conduire à l'obtention de plus grandes quantités de poudre et permet de contrôler la taille des grains [13].

Le principe de cette méthode consiste à dissoudre des précurseurs métalliques en proportions stœchiométriques généralement dans l'eau, puis à faire précipiter les cations métalliques par l'addition d'une solution basique tel que l'hydroxyde de sodium (NaOH), hydroxyde de potassium (KOH) ou une solution ammoniacale (NH₄OH) [14]. La réaction entre les solutions des sels précurseurs et la solution basique peut être représentée comme suit :



Où M et M' représentent des cation métalliques (Ni²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, Sn⁴⁺, Zr⁴⁺) et X représente les ions (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻).

La suspension ainsi obtenue subit les étapes suivantes : mûrissement (vieillissement, maturation), séparation solide/liquide et transformation thermique (calcination) pour obtenir les oxydes mixtes recherchés [15].

Le vieillissement donne habituellement lieu à trois types de changements :

- ✓ Une augmentation de la taille des particules par mûrissement d'Ostwald. Les petites particules se dissolvent au profit des plus grosses, le moteur de cette transformation étant la diminution de l'énergie inter-faciale du système oxyde-solution. La figure III.2.1 montre la croissance des tailles de particules au cours de mûrissement.
- ✓ Un changement de morphologie dans le cas où les faces cristallines de la particule ont des énergies de surface très différentes.
- ✓ La cristallisation d'une phase amorphe ou le changement de structure cristalline.

D'un point de vue thermodynamique, on peut dire que l'état de stabilité du réseau cristallin est atteint lorsque toute la matière est sous la forme d'une seule particule. En effet, dans ce cas, l'énergie de surface sera minimale.

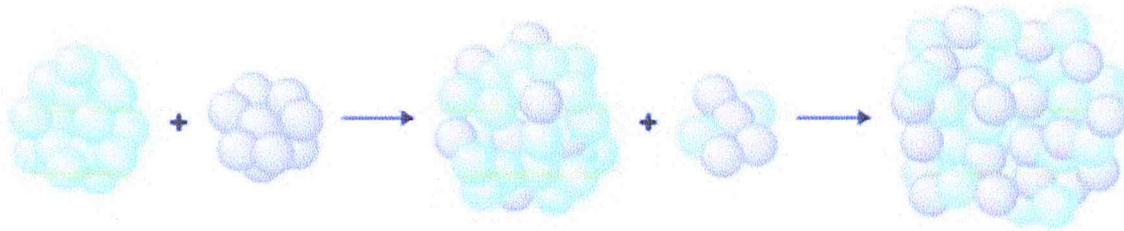


Figure III.2.1 : Schéma illustrant la croissance des tailles de particules au cours du mûrissement d'Ostwald [16].

III.3 Méthode d'imprégnation

L'imprégnation est l'une des méthodes de synthèse les plus courantes pour élaborer des matériaux mixtes ou supportés du fait de la facilité de sa mise en œuvre et la possibilité de recyclage de l'eau utilisée comme solvant. De plus elle permet de préparer des systèmes ayant une résistance mécanique importante et une bonne dispersion de la phase active [17].

Cette méthode consiste à mélanger un support oxyde (Ce_2O , Al_2O_3 , TiO_2) préalablement calciné avec des sels précurseurs (nitrates, carbonates, sulfates) dissous dans un volume d'eau déminéralisée (volume poreux). L'imprégnation comporte trois étapes essentielles :

- L'imprégnation du support par un précurseur métallique (nitrates, carbonates, sulfates...) dissous dans un solvant.
- Le séchage du solide imprégné.
- La calcination.

Il en existe deux types d'imprégnation : imprégnation sèche et humide.

Lors d'une imprégnation sèche, le support est mis en contact avec une solution de sel métallique, le solvant est par la suite évaporé. Le dépôt de produit prend place principalement dans l'étape de séchage, qui suit l'étape d'imprégnation. Afin d'obtenir une dispersion maximale, une imprégnation suffisamment longue est nécessaire pour permettre un dépôt uniforme du métal jusqu'au plus profond des pores [18].

Quant à l'imprégnation humide (en excès du solvant), elle consiste à immerger le support dans un volume de solution, souvent, largement supérieur au volume poreux en maintenant le système sous agitation pour améliorer les échanges entre la solution et le support. Un équilibre est finalement atteint après diffusion des différentes espèces dans les pores du support. La figure III.3.1 décrit les différentes étapes d'imprégnation [18].

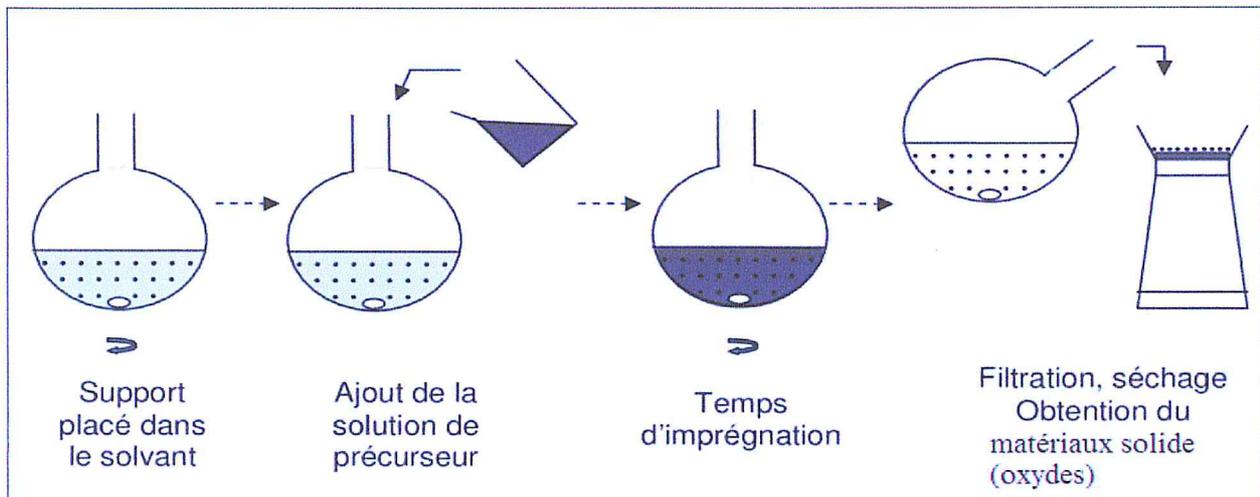


Figure III.3.1 : les différentes principales étapes pour la préparation par imprégnation [17].

IV. Préparation des spinelles

Dans notre travail, nous nous sommes intéressées particulièrement à la préparation de spinelles ; matériaux à structure définie de type AB_2O_4 , où l'élément A représente le nickel et B peut être (l'aluminium, le cobalt et le cérium) ($NiAl_2O_4$, $NiCo_2O_4$ et $NiCe_2O_4$).

Nous avons retenu deux principales méthodes de préparation pour la synthèse de ces spinelles : la méthode sol-gel et la méthode de co-précipitation par mûrissement.

IV.1 Choix des précurseurs

La préparation des matériaux dans ce travail a nécessité l'utilisation des sels réactifs suivants :

- ❖ Précurseurs de Nickel :
 - Nitrates de nickel $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (pureté 98%).
 - Sulfates de nickel $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ (pureté 98%).
- ❖ Précurseurs d'aluminium :
 - Nitrates aluminium $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (pureté 98%).
 - Sulfates aluminium $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ (pureté 98%).
- ❖ Précurseurs de cobalt :
 - Nitrates de cobalt $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (pureté 98%).

- ❖ Précurseurs de cérium :
 - Nitrates de cérium $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (pureté 98%).
- ❖ Les solutions utilisées :
 - L'acide propionique $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ (pureté 99 %).
 - L'eau bi-distillée (H_2O).
 - Solution d'hydroxyde de sodium NaOH .
- ❖ Caractéristiques des sels précurseurs :

Sels Précurseurs	Formule chimique	Masse molaire g/mol	Etat physique/Aspect	Solubilité dans l'eau g/l	point de fusion °C	Toxicité expérimentale
Nitrates de nickel	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	290.81	Solide / vert	940	56.7	irritants
Nitrates Aluminium	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	375,13	Solide / blanc	637	73	irritants
Nitrate de cobalt	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	291.04	Solide / rouge	2170	57	irritants
Nitrates de cérium	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	434.23	Solide / jaune	1754	140	irritants
Sulfates Aluminium	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	342,15	Solide / blanc	360 - 364	87	irritants
Sulfates de Nickel	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	262,84	Solide / vert	655,2	-	irritants

IV.2 Préparation des spinelles NiAl_2O_4 , NiCo_2O_4 par le procédé sol-gel

IV.2.1 Calcul de la masse des sels précurseurs

➤ Spinelle NiAl_2O_4

A titre d'illustration, nous détaillons le calcul des masses des sels précurseurs utilisés pour obtenir une masse de 15 g de spinelle NiAl_2O_4 .



$$M(\text{NiAl}_2\text{O}_4) = M(\text{Ni}) + 2M(\text{Al}) + 4M(\text{O})$$

$$M(\text{NiAl}_2\text{O}_4) = 58.70 + 2(26.98154) + 4(16) = 176.66 \text{ g/mol}$$

$$n(\text{NiAl}_2\text{O}_4) = m/M = 15/176.66 = 0.084 \text{ mol}$$

- Nitrates de Nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$$M(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = M(\text{Ni}) + 2M(\text{N}) + 12M(\text{O}) + 12M(\text{H})$$

$$M(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 58.70 + 2(14) + 12(16) + 12$$

$$M(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 290.7 \text{ g/mol}$$

$$m = n \times M = 0.084 \times 290.7$$

$$m_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 24.42\text{g}$$

- Nitrates aluminium $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

$$M(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = M(\text{Al}) + 3M(\text{N}) + 18M(\text{O}) + 18M(\text{H})$$

$$M(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 26,98154 + 3(14) + 18(16) + 18$$

$$M(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 374.98 \text{ g/mol}$$

$$n = 2n(\text{NiAl}_2\text{O}_4) = 2 \times 0.084 = 0.168 \text{ mol}$$

$$m = n \times M = 0.168 \times 374.98$$

$$m_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} = 63 \text{ g}$$

Le tableau IV.2.1.1 récapitule les différentes masses des sels précurseurs requises pour obtenir 10 à 15 g de spinelle AB_2O_4 .

Tableau IV.2.1.1 : Masses des sels précurseurs utilisés.

Spinelle	Masse du spinelle	Précurseurs	Masse du précurseur
NiAl_2O_4	15g	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	24.42g
		$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	63g
NiCo_2O_4	10g	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	12.21g
		$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	24.44g

IV.2.2 Description des étapes de préparation

- Spinelle NiAl_2O_4

Les sels des précurseurs métalliques ont été préalablement séchés à l'étuve à 50°C pendant une nuit. La première étape consiste à peser respectivement les précurseurs des nitrates de nickel et d'aluminium. Ces précurseurs sont ensuite dissous séparément à 80°C dans 50 ml

d'une solution organique d'acide propionique. Après dissolution totale, les solutions homogènes des sels précurseurs ont été mélangés et le mélange ainsi obtenu appelé 'sol' est chauffée à 80°C sous agitation permanente jusqu'à évaporation complète du solvant avec un dégagement de vapeurs rousses et formation d'une résine verte appelée « gel ».

Le gel obtenu est enfin calciné dans un four à moufle à différentes températures : 725°C, 800°C et 900°C avec une montée en température de 4°C/min suivie d'un pallier de quatre heures (4h). L'étape de calcination permet d'éliminer les composés organiques pour former le matériau oxyde inorganique NiAl_2O_4 . La figure IV.2.2.1 récapitule le protocole opératoire de la préparation du spinelle NiAl_2O_4 par voie sol-gel.

- **Spinelle NiCo_2O_4**

Pour la préparation du spinelle NiCo_2O_4 , le même protocole utilisé pour la synthèse de NiAl_2O_4 est adopté. Les sels précurseurs des nitrates de nickel et de cobalt ont été séchés à 45°C pendant une nuit à l'étuve thermostatée avant leur utilisation. Comme première étape, nous avons pesé des quantités de masse des précurseurs dans des proportions stœchiométriques. Ces sels sont ensuite solubilisés séparément à 80°C dans 50 ml d'acide propionique. Après dissolution totale des sels, leurs solutions respectives ont été mélangées. Le mélange obtenu a été maintenu sous chauffage et agitation permanents. Un dégagement de vapeurs brunâtres est observé. Après évaporation totale du solvant, une résine sous forme de gel de couleur violet est obtenue.

Il est à noter que lors de l'étape d'évaporation et de dégagement des vapeurs, une décomposition exothermique quasi explosive a eu lieu et le gel obtenu est ainsi transformé en poudre noir correspondant à la formation de la phase spinelle Co_3O_4 (cette phase est mise en évidence par DRX figure V.4.1.2). Les mêmes observations ont été rapportées par El Baydi et al [19] lors de la synthèse d'un spinelle NiCo_2O_4 .

Il a été également rapporté par Zhibin et al [20] que la formation de la phase Co_3O_4 serait reliée à la substitution d'un atome de Ni par un atome de Co. Ce résultat est dû au fait que ces deux éléments appartiennent à la triade (Fe, Co, Ni) et possédant une masse molaire similaire. Cette substitution aura pour effet de modifier la structure cristallographique du spinelle ainsi que ses propriétés électrochimiques.

Après évaporation totale, la poudre obtenue est transvasée dans des creusets en porcelaine pour une calcination dans un four à moufle à différentes températures : 350°C, 750°C, 800°C,

900°C pendant quatre heures avec une vitesse de chauffage de 4°C/min. La figure IV.2.2.2 schématise les étapes de préparation du spinelle NiCo₂O₄ par la voie sol-gel.

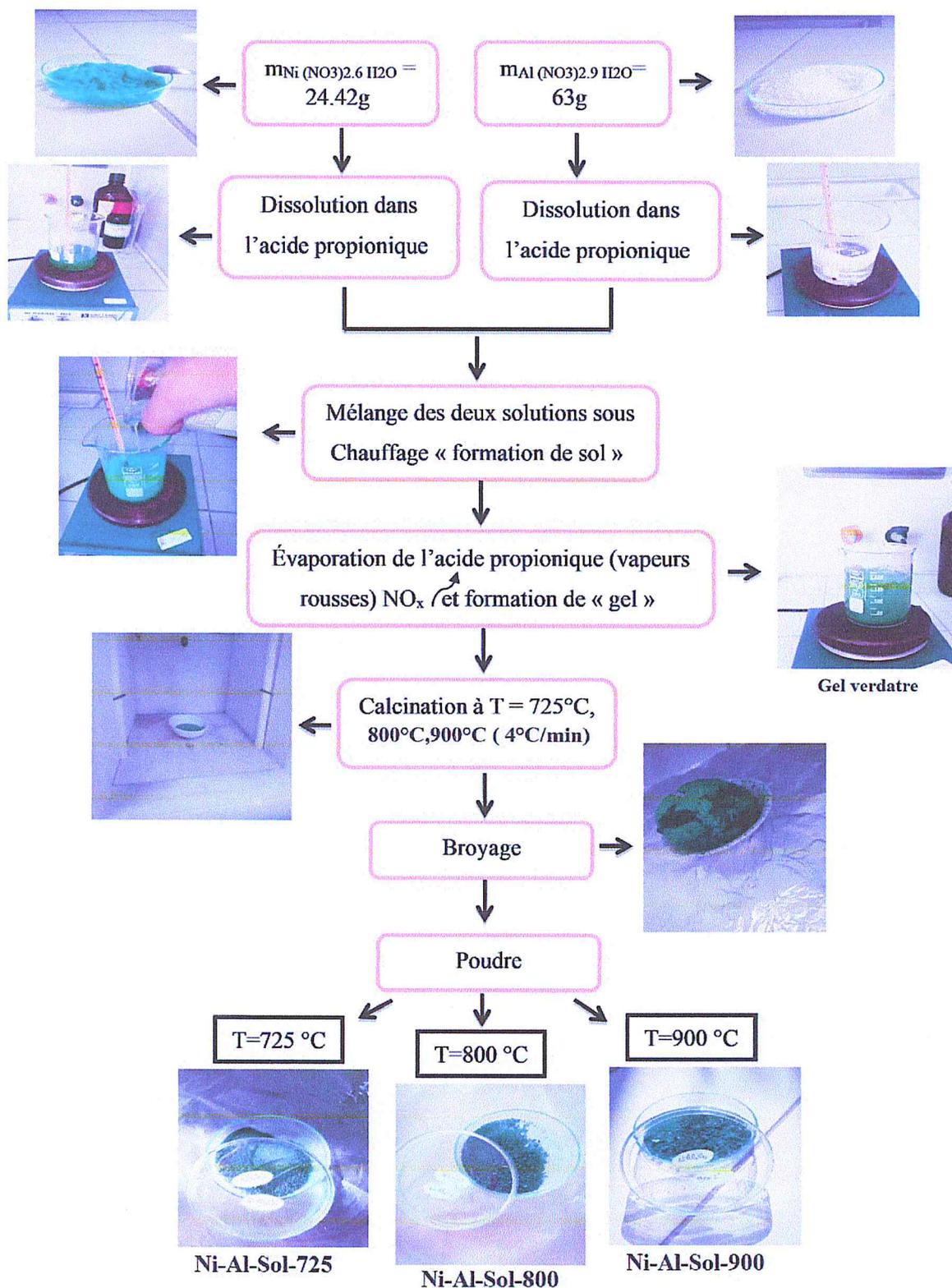


Figure IV.2.2.1 : Protocole opératoire de préparation du spinelle NiAl₂O₄ par voie sol-gel.

IV.3 Préparation des spinelles NiAl_2O_4 , NiCe_2O_4 par co-précipitation par voie de mûrissement

IV.3.1 Calcul de la masse des sels précurseurs

Nous avons calculé les masses nécessaires pour obtenir une masse de 30 g du spinelle NiAl_2O_4 en utilisant respectivement les sulfates de nickel et d'aluminium et le tableau IV.3.1.1 illustre les différentes quantités utilisées.

Tableau IV.3.1.1 : Masses des sels précurseurs utilisés pour la synthèse des spinelles NiAl_2O_4 , NiCe_2O_4 par co-précipitation par voie de mûrissement.

Spinelle	Masse du spinelle	Sel précurseur	Masse du sel précurseur
NiAl_2O_4	30g	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	45g
		$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	107g
NiCe_2O_4	30g	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	22g
		$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	64.24g

IV.3.2 Description des étapes de préparation

- Spinelle NiAl_2O_4

Nous avons utilisé la méthode de co-précipitation par voie de maturation en utilisant l'hydroxyde de sodium NaOH comme agent précipitant pour l'obtention du spinelle NiAl_2O_4 . 45 g de sulfates de nickel $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sont dissous à l'ambiante dans de l'eau bi-distillée. La solution ainsi obtenue est maintenue sous agitation vigoureuse et chauffée jusqu'à 70°C. Après dissolution totale des sels précurseurs de sulfates de nickel, nous avons introduit 107 g des sulfates d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ dans la solution précédente.

Des tests préliminaires ont été effectués en utilisant différentes concentrations d'une solution de NaOH. Cette dernière est préalablement versée dans la solution aqueuse obtenue pour ajuster le pH à 11 comme le montre le tableau IV.3.2.1. Cette étape est maintenue toujours sous agitation et chauffage à 70°C. Un précipité blanc est immédiatement obtenu après ajout d'une solution de NaOH et la valeur du pH atteint une valeur constante de 3 justifiant ainsi la formation des hydroxydes de nickel $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$. Pour accélérer le phénomène de précipitation, une pastille de 0.4 g de NaOH est ajoutée à la solution précédente. Le tableau IV.3.2.1 récapitule les solutions de NaOH requises ainsi que les différentes valeurs de pH mesurées.

Tableau IV.3.2.1 : Solutions NaOH ajoutées et les valeurs de pH mesurées.

Solution NaOH	Valeurs de pH
0.1M	3
0.2M	3
2M	3
8M	3

Cette solution est ensuite stockée dans un flacon hermétique et placée dans une étuve à 70°C pendant 22 jours. Durant cette période de mûrissement, quelques prélèvements de pH ont été effectués. Le tableau IV.3.2.2 représente les valeurs du pH mesurées durant les 22 jours de vieillissement.

Tableau IV.3.2.2 : valeurs du pH mesurées au cours du mûrissement.

Avant mûrissement	1 jour	2 jours	3 jours	22 jours
pH=3	pH=2	pH=2	pH=2	pH=2

Après un jour de maturation, la valeur du pH passe de 3 à 2 et devient constante pendant toute la durée du mûrissement.

Le précipité obtenu après mûrissement est ensuite filtré, lavé trois fois puis séché et enfin calciné à 500°C, 600°C et 700°C. La figure IV.3.2.1 illustre les étapes de préparations du spinelle NiAl_2O_4 par co-précipitation par mûrissement.

- Spinelle NiCe_2O_4

Pour la préparation du spinelle NiCe_2O_4 par co-précipitation via l'étape de mûrissement, nous avons adopté le même protocole opératoire pour la synthèse de l'aluminate de nickel NiAl_2O_4 . 22 g des nitrates de nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sont dissous à l'ambiante dans de l'eau bi-distillée. La solution ainsi obtenue est maintenue sous agitation vigoureuse et chauffée à 70°C . Après dissolution totale des sels de nitrates de nickel, les nitrates de cérium $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sont introduits dans la solution précédente. Une solution de NaOH est ensuite ajoutée au mélange obtenu précédemment en faisant varier sa concentration. Cette étape est maintenue toujours sous agitation et chauffage à 70°C . Le tableau IV.3.2.3 illustre les différentes concentrations de NaOH utilisées et les valeurs de pH respectives.

Tableau IV.3.2.3 : Concentrations d'hydroxyde de sodium NaOH ajoutées et les valeurs de pH respectives.

Solution NaOH	Valeurs de pH
0.1M	7
0.2M	7
2M	7
5M	7
25M	7

Un précipité blanc est instantanément formé après ajout de quelques gouttes de NaOH. De même, quelle que soit la concentration en NaOH, le pH atteint la valeur 7 et se stabilise. Ce résultat indique la formation d'un précipité blanc sous la forme d'un hydroxyde $\text{Ni}(\text{OH})_2$. De même, pour activer la vitesse de précipitation, une pastille de 1 g de NaOH est ajoutée à la solution précédente.

Le mélange final ainsi obtenu est déposé dans un flacon imperméable et placé dans une étuve à 70°C pendant 22 jours. Quelques mesures de pH ont été effectuées pendant la période de vieillissement. Le tableau IV.3.2.4 représente les valeurs de pH prises.

Tableau III.3.2.4 : Valeurs de pH mesurées durant l'étape de maturation.

Avant mûrissement	1 jour	2 jours	3 jours	22 jours
pH=7	pH=5	pH=4	pH=3	pH=2

Le précipité obtenu après mûrissement est ensuite filtré, lavé trois fois, puis séché et enfin calciné à 500°C, 600°C et 725°C. La figure IV.3.2.2 schématise les différentes étapes de préparation du spinelle NiCe₂O₄ par co-précipitation par mûrissement.

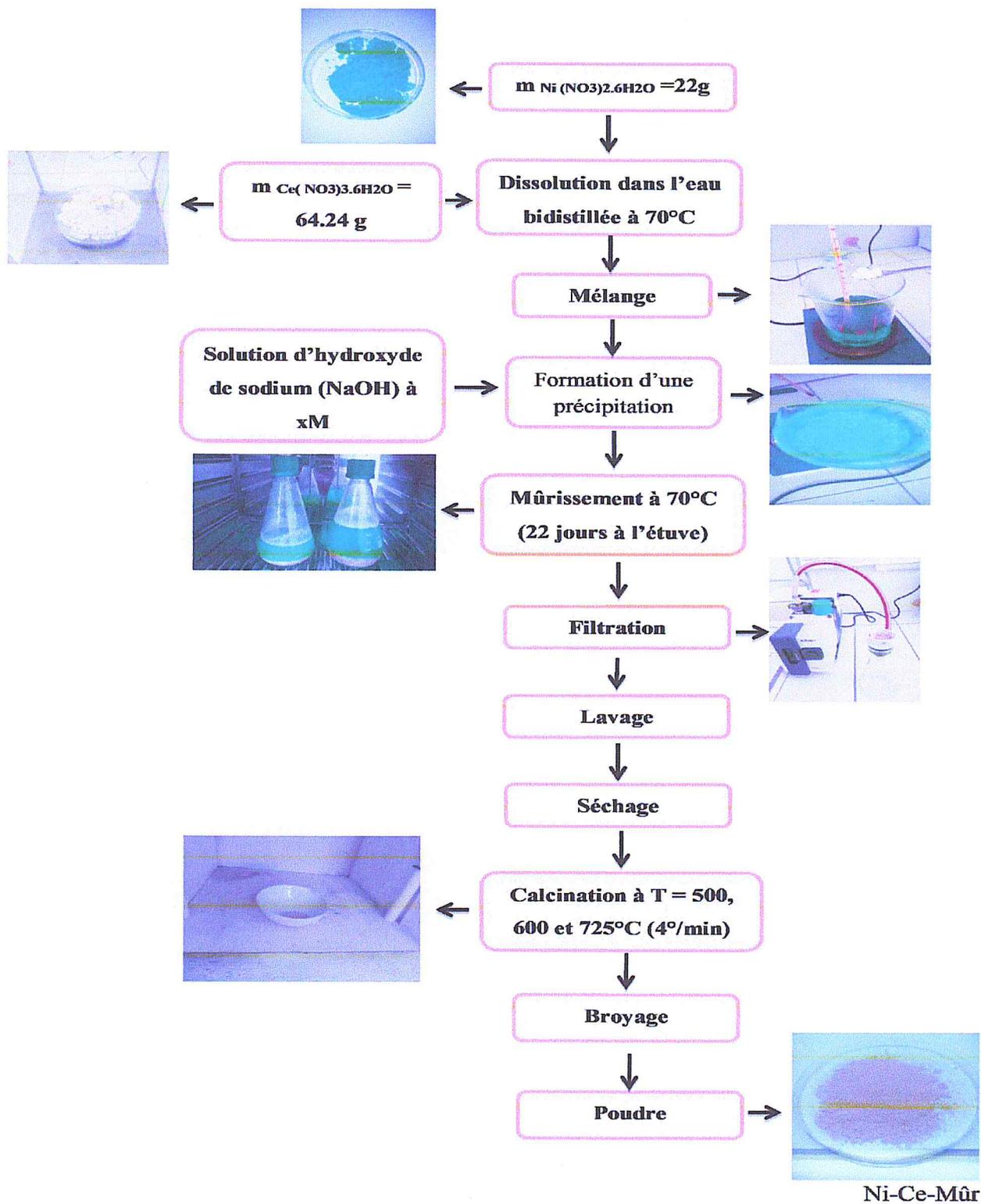


Figure IV.3.2.2 : Protocole de préparation du spinelle NiCe₂O₄ par co-précipitation via le procédé de mûrissement [21].

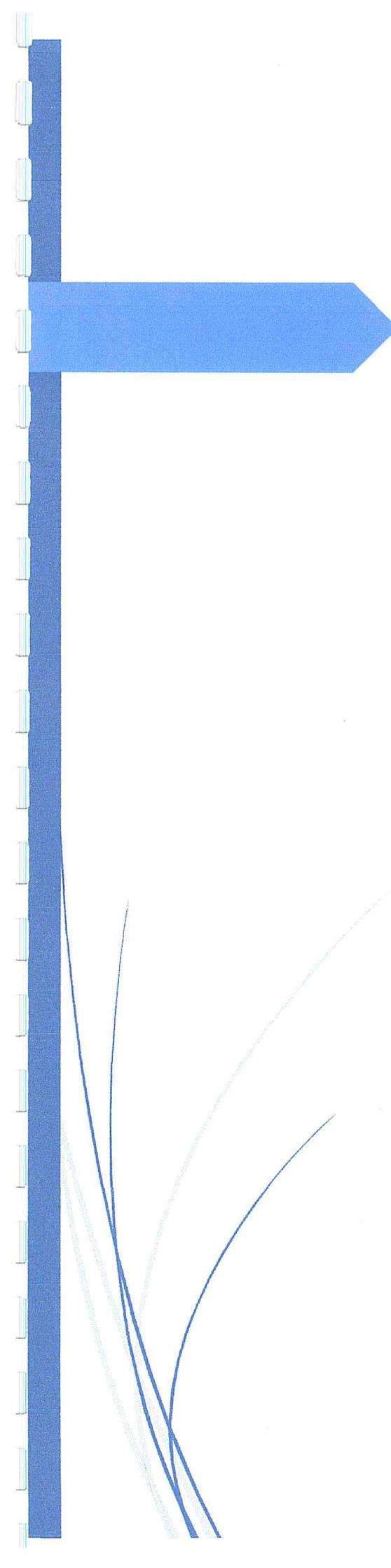
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] P. Cousin and R. A. Ross, « Preparation of mixed oxides: a review. » *Mater. Sci. Eng.* 130(1) (1990)119–125.
- [2] k. Melghit « Soft Chemistry Routes to New Nanosize Materials. » *SQU J for Science*, 12(2) (2007)87-100.
- [3] G. Salek « Elaboration et caractérisation de films minces absorbants de lumière à partir de dispersions colloïdales de nanoparticules d'oxydes $Mn_{3-x}Co_xO_4$ ($0 < x < 3$) et Cu_2O . » Thèse de doctorat Science et Génie des Matériaux (2013) l'Université Toulouse III - Paul Sabatier, France.
- [4] D. Athayde, F. Souza, A. Silva, D. Vasconcelos, Eduardo Nunes, C. Diniz da Costa, L. Vasconcelos « Review of perovskite ceramic synthesis and membrane preparation methods. » *Ceram. Int* 42(6) (2016)6555–6571.
- [5] H. Schmidt, «Considerations about the sol-gel process: From the classical sol-gel route to advanced chemical nanotechnologies» 40 (2006) 115–130.
- [6] B. Faure « Synthèse et caractérisation de nouveaux catalyseurs hétérogènes pour la dépollution de l'air » Thèse de doctorat (2014), Université de Toulouse 3 (UT3 Paul Sabatier), France.
- [7] M. Chougrani, « Synthèse par voie sol-gel et caractérisation des solutions solides de type pyrochlore $Bi_1, 5Sb_1, 5Cu_{1-x}Co_xO_7$ $Bi_1, 56-xCa_xSb_1, 48Co_0, 96O_7$ » Mémoire de Magister (2010), USTO, Oran.
- [8] M. Kakihana, «Invited Review Sol-Gel Preparation of High Temperature Superconducting Oxides. » *J of Sol-Gel Science and Technology* 6(1996)7-55.
- [9] C. Sanchez et al., « Chimie douce: A land of opportunities for the designed construction of functional inorganic and hybrid organic-inorganic nanomaterials » *C. R. Chimie* 13 (2010)3–39
- [10] N. Salhi « Etude de catalyseur à structure définie à base de nickel et d'aluminium actifs dans les réactions CH_4/H_2O et CH_4/CO_2 » Thèse de Doctorat d'Etat (2006), USTHB, Alger.
- [11] S. Derradji, « Etude de l'influence des conditions de synthèse sur les propriétés des oxydes de la structure spinelle $NiFe_2O_4$ » Mémoire de Magister (2015) Université Mohamed KHEIDER-BISKRA.
- [12] J. B. Blum, S. R. gurvovich. « Sol-gel-derived $PbTiO_3$. » *J of materials science* 20 (1985) 4479–4483.



- [13] M.A. Willard, L.K. Kurihara, E.E. Carpenter, S. Calvin Harris, «Chemically prepared magnetic nanoparticles. » 49(2004)125–170.
- [14] M. Halouane, « Production du gaz de synthèse via le reformage sec du méthane en présence de catalyseurs supportés. » Mémoire de Magister (2011). Université d'U.M.M.T.O. Tizi-Ouzou
- [15] E. C. Claverie, « Matériaux pour les batteries Li-AIR : nouvelles approches vers des nano hétérostructures spinelles/graphène pour électrode à air » Thèse de Doctorat (2017) Chimie-Physique Université Pierre et Marie Curie - Paris VI. France.
- [16] I. Moog, « Sur des oxydes de cérium contenant du fer nanostructurés et de morphologies contrôlées » Thèse de Doctorat (2009) physico-chimie de la matière condensée Université Bordeaux 1, France.
- [17] L. Barthe « Synthèse et dépôt de nanoparticules métalliques dans un support poreux par imprégnation en voie sèche dans un lit fluidisé : élaboration de catalyseurs supportés » Thèse de Doctorat (2007) Génie des Procédés et de l'Environnement, Institut National Polytechnique de Toulouse, France.
- [18] N.M. Deraz, «The comparative jurisprudence of catalysts preparation methods: I. precipitation and impregnation methods. » J of Ind and Env Chemistry 2(2018)1–3.
- [19] M. El Baydi, Sh.kant Tiwari, R.Nath Singh, J.Luc Rehspringer, P.Chartier, J.F Koenig & G.Poillerat. « High Specific Surface area nickel mixed oxide powders LaNiO_3 (perovskites) and NiCo_2O_4 (spinel) via sol-gel type route for oxygen electro-catalysis in alkaline media » J of Solid-State Chem 116 (1995)157–169.
- [20] Zhibin Wu, Y. Zhu & X. Ji. « NiCo_2O_4 -based Materials for Electrochemical Supercapacitor » J of Mater.Chem A (2014).
- [21] M.John, S.Heuss-Aßbichler, So-HyunPark, A.Ullrich, G.Benka, N.Petersen, D.Rettenwander, S.R.Horn. «Low-temperature synthesis of CuFeO_2 (delafossite) at 70 °C: A new process solely by precipitation and ageing. » J of Solid-State Chem 233(2016)390-396.





CHAPITRE III RESULTAS ET DISCUSSIONS

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

I.	Caractérisations des spinelles	27
I.1	Analyse thermogravimétrie (ATG) des gels non calcinés	27
I.2	Spectroscopie de fluorescence X (FX)	28
I.3	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	30
I.4	Diffraction de rayons X (DRX)	34
I.4.1	Interprétation des spectres	34
I.4.2	Taille des particules.....	39
I.5	Mesure des aires spécifiques (méthode BET).....	41
I.6	Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	42

Références bibliographiques.



I. Caractérisations des spinelles

Dans cette partie, nous exposons les principaux résultats de caractérisations physiques des spinelles à structure définie obtenus via les méthodes sol-gel et co-précipitation par mûrissement. Différentes techniques ont été utilisées :

1. L'analyse thermogravimétrique (ATG)
2. La spectrométrie de fluorescence X (FX).
3. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).
4. La diffraction de rayons X (DRX).
5. La mesure des aires spécifiques (méthode BET).
6. La microscopie électronique à balayage (MEB).

I.1 Analyse thermogravimétrie (ATG) des gels non calcinés

La thermogravimétrie est une méthode d'analyse thermique qui permet de suivre la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température dans une atmosphère contrôlée.

L'analyse thermogravimétrie TG a été réalisée de l'ambiante à 580°C sous atmosphère inerte d'azote N_2 avec un flux de $100 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ et une montée en température de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ en utilisant un appareil de type SDT-Q600. Le profil TG du gel spinelle $NiCo_2O_4$ non calciné est représenté sur la figure suivante :

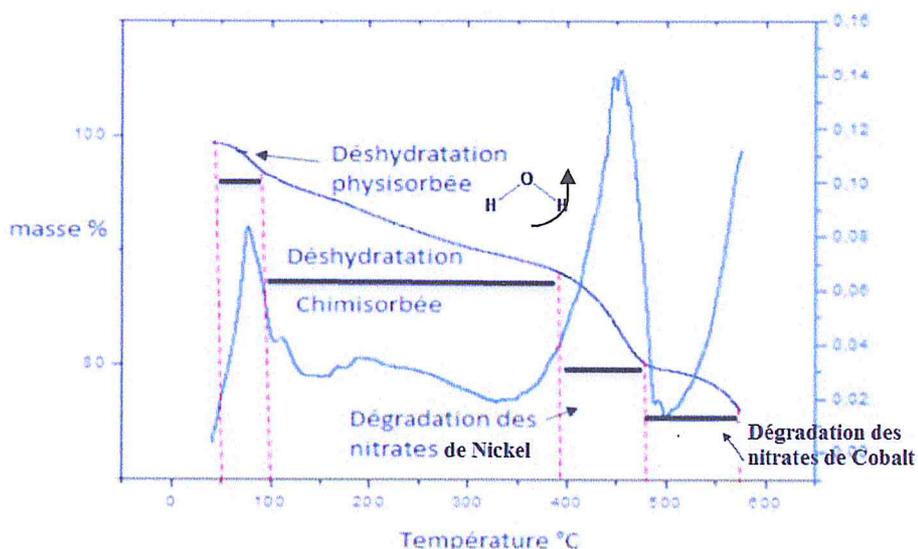


Figure V.1.1 : Courbe TG du gel spinelle $NiCo_2O_4$ non calciné obtenu par voie sol-gel.

D'après la courbe TG du gel spinelle NiCo_2O_4 , une première perte de masse graduelle de 3.07% est observée dans l'intervalle 50-100°C. Cette perte serait attribuée au départ des molécules d'eau physisorbées. Une deuxième perte de masse progressive de 8.20% est enregistrée entre 100 et 380 °C attribuée à une dégradation simultanée de l'eau de constitution des deux sels précurseurs $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Une troisième perte relativement brutale de 8.20% est enregistrée entre 380 et 470°C. Elle serait attribuable à la dégradation des nitrates de nickel sous forme de NO_x . Au-delà de 470°C, le départ progressif des NO_x sous forme de vapeurs rousses indique la décomposition des nitrates de cobalt. Pour des raisons techniques relatives à l'appareil ATG que nous avons utilisé, nous étions contraintes d'arrêter le processus de l'analyse thermique à 580°C. Un palier indiquant la formation de la phase spinelle NiCo_2O_4 apparaîtrait dès 600°C comme rapporté dans la littérature [1].

I.2 Spectroscopie de fluorescence X (FX)

La spectroscopie de Fluorescence X (FX) est une technique d'analyse qui permet de déterminer et d'identifier les éléments chimiques présents dans un matériau donné en pourcentage massique. Les analyses ont été effectuées avec un appareil de type ZSX PRIMUS II DE RIGAKU.

Les résultats de l'analyse élémentaire en nickel, aluminium, cobalt et cérium respectivement des spinelles NiAl_2O_4 , NiCo_2O_4 et NiCe_2O_4 sont présentés dans les tableaux suivants.

Tableau V.2.1 : Pourcentages massiques des éléments chimiques obtenus par FX du spinelle NiAl_2O_4 préparé par la voie sol-gel

Spinelle	%Ni		%Al		$\Delta\%$ écart en Ni	$\Delta\%$ écart en Al
	Théorique	Mesuré	Théorique	Mesuré		
Ni-Al- Sol-725	33.17	33.9	30.50	24.5	0.73%	6%
Ni-Al-Sol-800	33.17	33.4	30.50	25	0.23%	5.5
Ni-Al-Sol- 900	33.17	34.2	30.50	26.3	1.03%	4.2%

Tableau V.2.2 : Pourcentages massiques des éléments chimiques obtenus par FX du spinelle NiCo_2O_4 préparé par la voie sol-gel.

Spinelle	%Ni		%Co		$\Delta\%$ écart en Ni	$\Delta\%$ écart en Co
	<u>Théorique</u>	<u>Mesuré</u>	<u>Théorique</u>	<u>Mesuré</u>		
Ni-Co-Sol-350	24.40	27.6	48.99	42.6	3.2%	6.39
Ni-Co-Sol-725	24.40	27.1	48.99	44.6	2.7	4.39

Tableau V.2.3 : Pourcentages massiques des éléments chimiques obtenus par FX du spinelle NiAl_2O_4 préparé par co-précipitation par voie de mûrissement.

Spinelle	%Ni		%Al		$\Delta\%$ écart en Ni	$\Delta\%$ écart en %Al
	<u>Théorique</u>	<u>Mesuré</u>	<u>Théorique</u>	<u>Mesuré</u>		
Ni-Al-Mûr-500	33.17	0.8770	30.50	21	32.29	9.5

Tableau V.2.4 : Pourcentages massiques des éléments chimiques obtenus par FX du spinelle NiCe_2O_4 préparé par co-précipitation par voie de mûrissement.

Spinelle	%Ni		%Ce		$\Delta\%$ écart en Ni	$\Delta\%$ écart en Ce
	<u>Théorique</u>	<u>Mesuré</u>	<u>Théorique</u>	<u>Mesuré</u>		
Ni-Ce-Mûr-500	14.56	0.06	69.55	18.50	14.5	51.05

Les tableaux ci-dessus présentent ainsi des différences entre les pourcentages massiques théoriques et expérimentaux (Δ) respectivement en nickel, aluminium, cobalt et cérium.

Les résultats obtenus montrent que :

- Dans le spinelle NiAl_2O_4 préparé par sol-gel et calciné à différentes températures, les proportions en nickel théoriques et mesurées sont relativement proches néanmoins celles mesurées en aluminium s'écartent de la teneur théorique avec :
 - $\Delta(\text{Al}) = 6\%$ pour le spinelle Ni-Al-Sol-725.
 - $\Delta(\text{Al}) = 5.5\%$ pour le spinelle Ni-Al-Sol-800.
 - $\Delta(\text{Al}) = 4.2\%$ pour le spinelle Ni-Al-Sol-900.

Il est à noter que plus la température de calcination augmente plus l'écart $\Delta(\text{Al})$ diminue et passe de 6 à 4.2%.

- Dans le spinelle NiCo_2O_4 préparé par sol-gel et calciné à différentes températures, nous notons des écarts entre les proportions mesurées et théoriques respectivement pour le nickel et le cobalt avec :

- $\Delta(\text{Ni})= 3\%$ pour le spinelle Ni-Co-Sol-350.
 - $\Delta(\text{Ni})= 2.7\%$ pour le spinelle Ni-Co-Sol-725.
 - $\Delta(\text{Co})= 6\%$ pour le spinelle Ni-Co-Sol-350.
 - $\Delta(\text{Co})= 4\%$ pour le spinelle Ni-Co-Sol- 725.
- Dans les spinelles NiAl_2O_4 et NiCe_2O_4 synthétisés par voie de co-précipitation par mûrissement et calcinés à 500°C , nous remarquons que les teneurs théoriques respectives en Ni, Al et Ce s'écartent d'une façon significative des valeurs expérimentales.

Les résultats obtenus montrent que $\Delta > 3\%$, ce qui reste dans le domaine de l'erreur liée probablement à la pesée.

I.3 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge est l'une des techniques spectroscopiques d'absorption non destructive qui permet d'identifier les fonctions chimiques des molécules présentes dans les matériaux analysés en se basant sur les modes vibratoires de ces molécules. Nous avons jugé utile d'utiliser la spectroscopie infra rouge pour contrôler la pureté des matériaux préparés (présence éventuelle des carbonates, hydroxydes). Les spectres IR des différents solides ont été réalisés dans un domaine allant de 400 à 4000cm^{-1} .

Les pastilles des poudres à analyser sont formées de 1% en masse du produit broyé et dispersé dans du KBr anhydre avec : $m_{\text{KBr}}=0.05\text{mg}$; $m_{\text{catalyseur}}=0.0005\text{mg}$.

➤ NiAl_2O_4 préparé par sol-gel

Les spectres IR du spinelle NiAl_2O_4 enregistrés après calcination à 725°C , 800°C et 900°C sont consignés dans la figure V.3.1, V.3.2 et V.3.3.

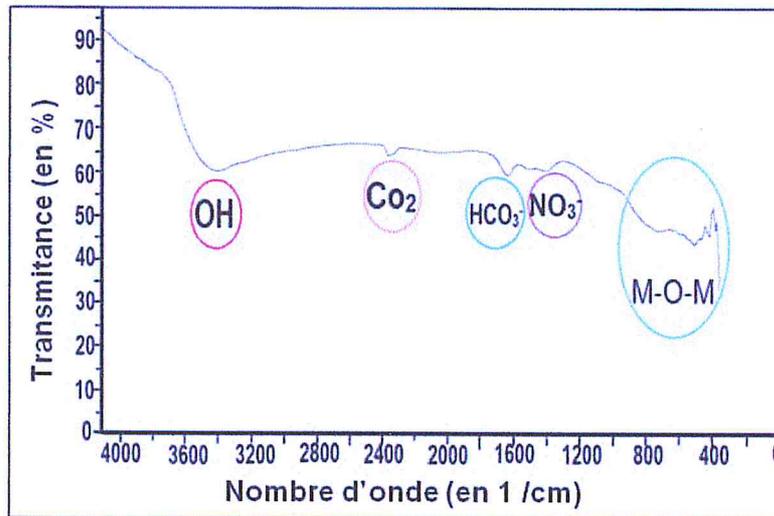


Figure V.3.1 : Spectre IRTF du spinelle Ni-Al-Sol-725.

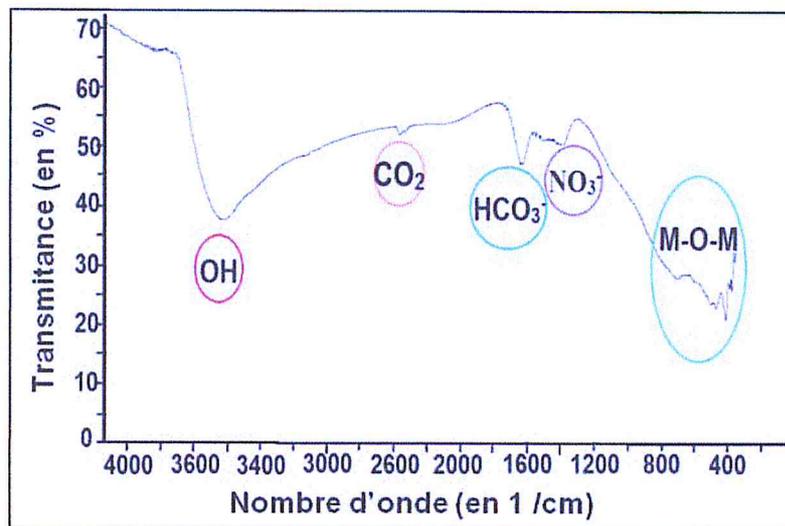


Figure V.3.2 : Spectre IRTF du spinelle Ni-Al-sol-800.

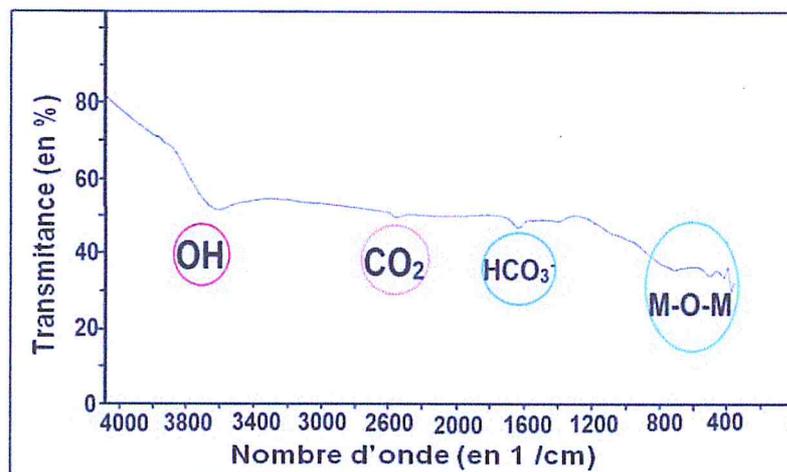


Figure V.3.3 : Spectre IRTF du spinelle Ni-Al-Sol-900.

Les spectres IR obtenus pour le spinelle Ni-Al-Sol calciné à 700, 800 et 900°C sont similaires. Nous notons la présence de bandes de vibration suivantes :

- Une bande de vibration large apparait dans le domaine 3400-3700 cm^{-1} , caractéristique de l'élongation symétrique des groupements hydroxyles **OH**.
- Une bande située à 2400 cm^{-1} est attribuable au dioxyde de carbone (CO_2 de l'air).
- Une bande de vibration apparait vers 1650 cm^{-1} et indique la présence des espèces hydrogénocarbonates HCO_3^- provenant du CO_2 de l'air.
- Une bande située entre 1300-1400 cm^{-1} attribuée aux ions nitrates NO_3^- résiduels.
- Des bandes apparaissant entre 400 à 800 cm^{-1} montrent les élongations de vibrations caractéristiques des liaisons **M-O-M** (Ni-O ; Ni-O-Ni ; Al-O ; Al-O-Al).

Il est à noter que la bande caractéristique des ions de nitrate NO_3^- n'apparaît pas dans le spectre Ni-Al-Sol-900. Ce résultat serait probablement lié à la dégradation totale des nitrates à 900°C.

➤ NiCo_2O_4 préparé par sol-gel

Les profils IR du spinelle NiCo_2O_4 calciné à différentes températures sont consignés dans les figures suivantes :

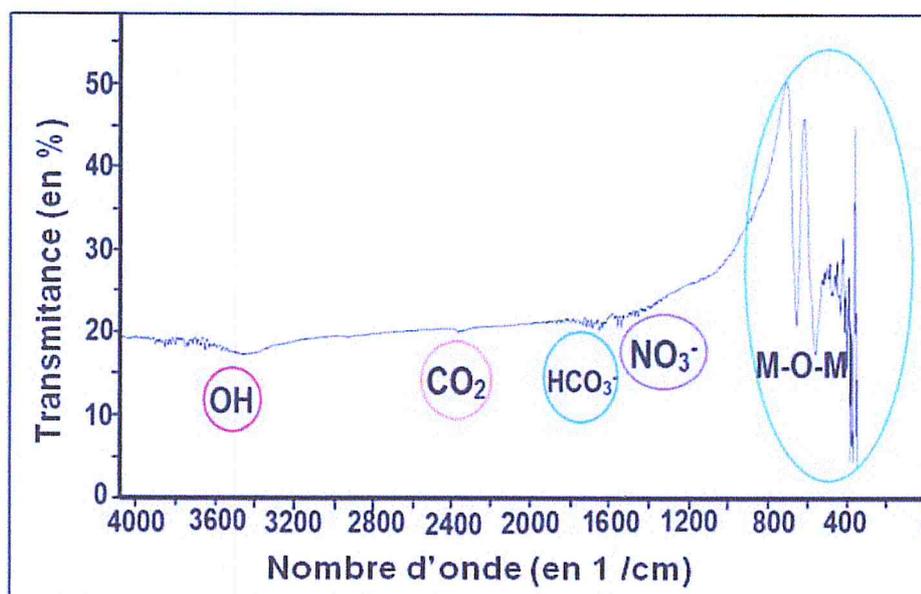


Figure V.3.4 : Spectre IRTF du spinelle Ni-Co-sol-725.

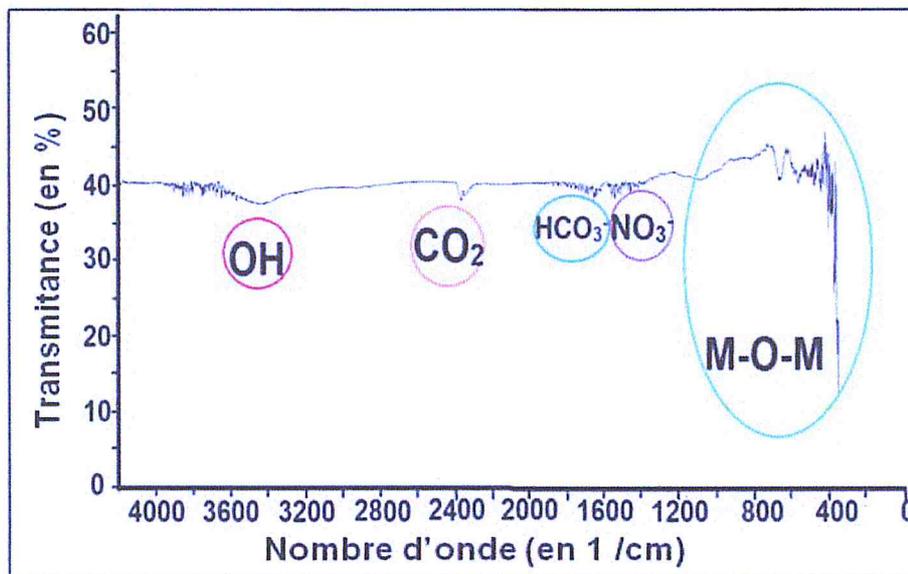


Figure V.3.5 : Spectre IRTF du spinelle Ni-Co-sol-800.

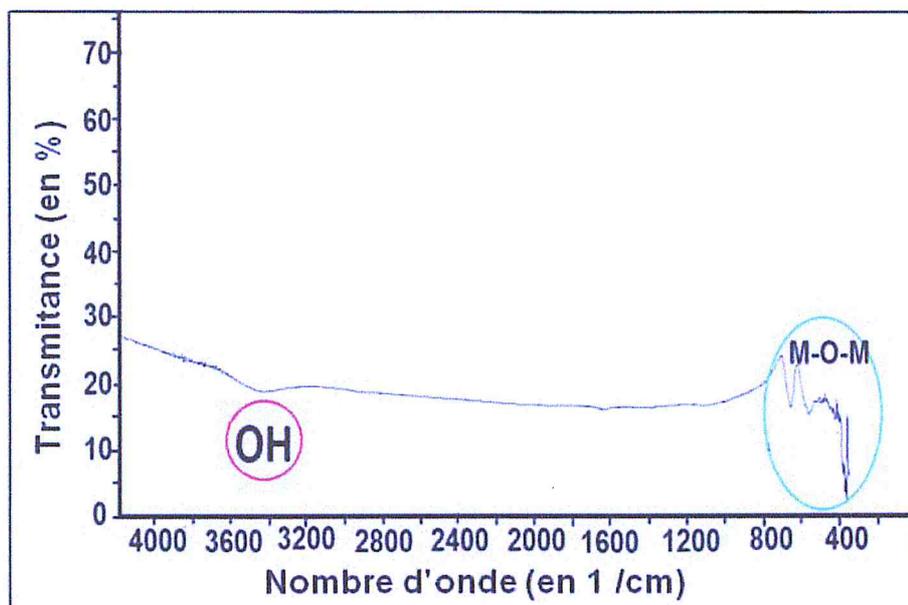


Figure V.3.6 : Spectre IRTF du spinelle Ni-Co-sol-900.

Les spectres IR du spinelle Ni-Co-Sol-725 et Ni-Co-Sol-800 sont comparables et nous pouvons noter l'apparition des bandes d'absorption suivantes :

- Une bande caractéristique des groupements hydroxyles **OH** apparaît dans le domaine $3400-3700\text{ cm}^{-1}$.
- Une bande située à 2400 cm^{-1} est attribuable au dioxyde de carbone (**CO₂** de l'air).
- Une bande de vibration apparaissant vers 1650 cm^{-1} indique la présence des espèces hydrogencarbonates **HCO₃⁻** provenant du **CO₂** de l'air.
- Une bande située dans l'intervalle $1300\text{cm}^{-1}-1400\text{cm}^{-1}$ serait attribuée aux ions nitrates **NO₃⁻**.

- Des bandes apparaissant dans la zone $400-800\text{cm}^{-1}$ indiquent la présence d'élongations de vibrations des liaisons **M-O-M** (Ni-O ; Ni-O-Ni ; Co-O-Co ; Ni-O-Co).

Tout fois, dans le spectre du spinelle Ni-Co-Sol-900, seules les bandes caractéristiques des groupements OH et des liaisons M-O-M (Ni-O ; Ni-O-Ni ; Ni-O-Co ; Co-O-Co) ont été observées.

I.4 Diffraction de rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X constitue l'une des techniques les plus utiles pour la caractérisation des matériaux cristallins. Elle permet d'identifier la nature et la structure de chaque phase cristalline au sein d'un mélange. Les analyses ont été réalisées avec un appareil de type D8 ADVANCE-BRUKER.

I.4.1 Interprétation des spectres

➤ NiAl_2O_4 préparé par sol-gel

Les résultats de l'analyse radiocristallographique des échantillons sont représentés sur la figure V.4.1.1 et le tableau V.4.1.1 regroupe les différentes valeurs de 2θ caractéristiques des phases NiO, NiAl_2O_4 et $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

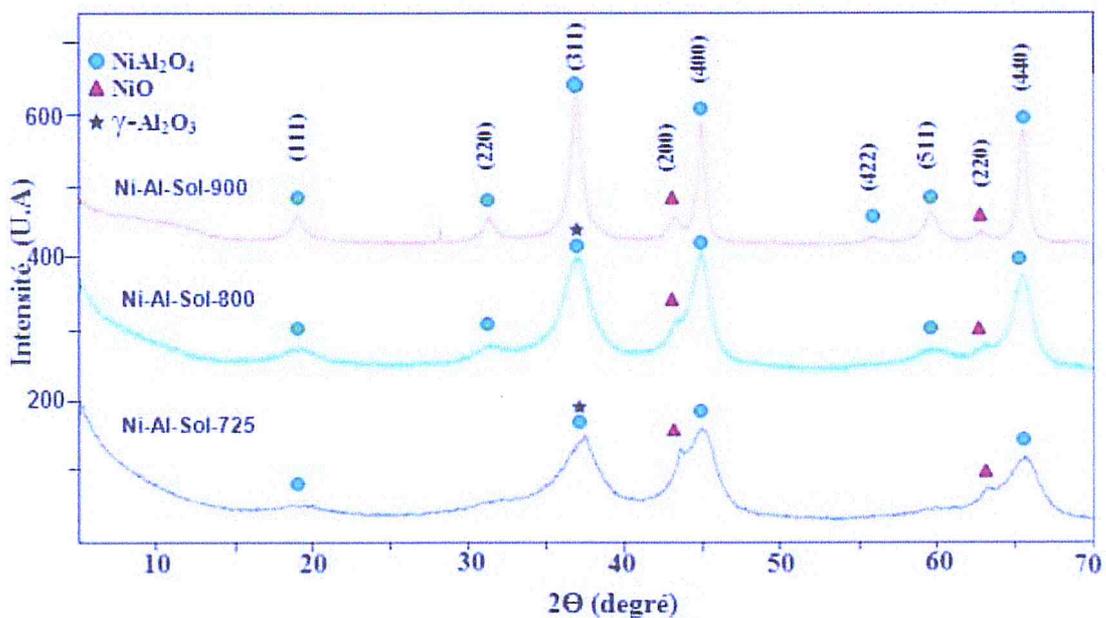


Figure V.4.1.1 : Spectres DRX du spinelle Ni-Al-Sol.

Tableau V.4.1.1 : Valeurs de 2θ des phases NiO, NiAl₂O₄ et γ -Al₂O₃.

Phase	2θ (°)	JCPDS N°
NiO	37-43 - 62-76	47-1049
NiAl ₂ O ₄	19-31-37-45-56-59-65-77	10-0339
γ -Al ₂ O ₃	19-32-37-39-45-60-67	46-1131

La phase spinelle NiAl₂O₄ apparaît dès 725°C montrant ainsi l'effet bénéfique de la méthode de préparation par sol-gel sur la structure de nos matériaux. La présence de la structure spinelle est confirmée par les données « JCPDS » illustrées dans le tableau V.4.1.1. Il est bien établi dans la littérature que la méthode sol-gel nous permet d'accéder à des structures bien cristallisées à des températures nettement plus basses comparées aux méthodes conventionnelles qui nécessitent des conditions de calcination très sévères [2].

La cristallinité de la phase spinelle augmente avec la température de calcination et les pics relatifs à cette phase s'affinent.

Contrairement à ce qu'était attendu, les pics d'intensité négligeable apparaissant respectivement à $2\theta=43$ et 62 et correspondant à la phase NiO (cubique à faces centrées) sont observés pour Ni-Al-Sol-900. Effectivement, à 900°C, la phase NiO devrait totalement disparaître au profit de la formation de la phase spinelle.

Toutefois, nous notons l'absence des raies caractéristiques de la phase γ -Al₂O₃ aux $2\theta=19$, 37 et 45 . Ce résultat serait probablement lié à la coïncidence des raies de la phase NiAl₂O₄ avec celles de γ -Al₂O₃ notamment à $2\theta=37$.

➤ NiCo₂O₄ préparé par sol-gel

La Figure V.4.1.2 montre les résultats des analyses DRX obtenues avec le spinelle NiCo₂O₄ calciné à différentes températures. Les phases NiO, NiCo₂O₄ et Co₃O₄ ont été identifiées à partir de fiches JCPDS regroupées dans le tableau V.4.1.2. Les pourcentages obtenus en phases sont regroupés dans le tableau V.4.1.3.

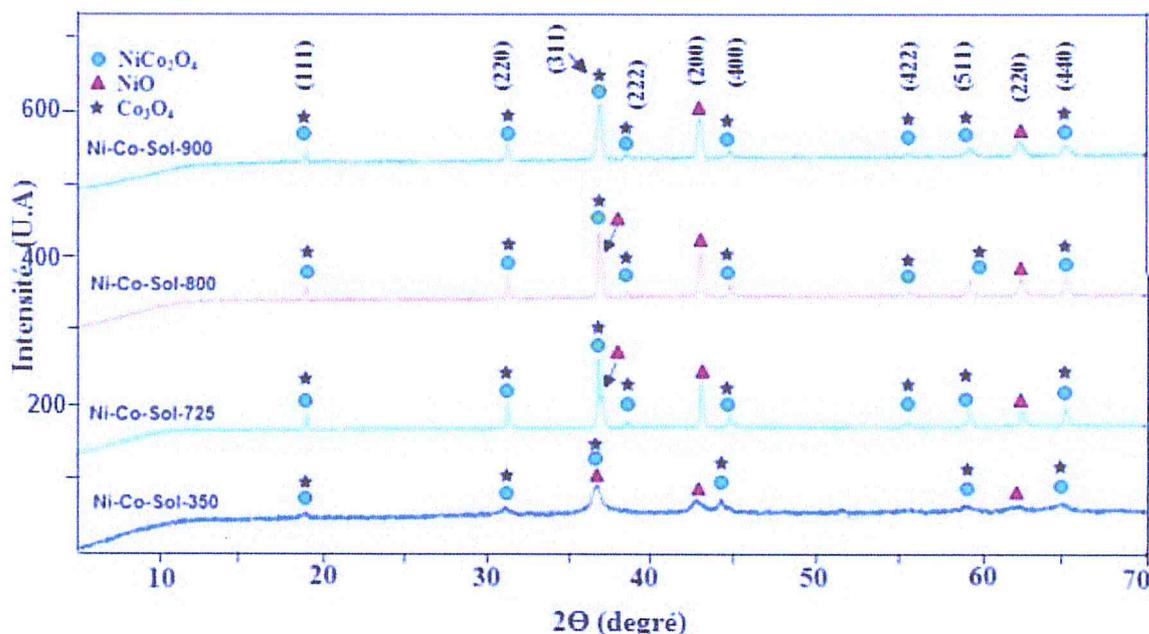


Figure V.4.1.2 : Spectres DRX du spinelle Ni-Co-Sol.

Tableau V.4.1.2 : Valeurs de 2θ caractéristiques des phases NiO, NiCo₂O₄ et Co₃O₄.

Phase	2θ	JCPDS N°
NiCo ₂ O ₄	19-31-37-38-45-56-59-65-68	20-0781
NiO	37-43-62-76	47-1049
Co ₃ O ₄	19-31-37-39-45-55-59-65-69-74-77-79	42-1467

Tableau V.4.1.3 : Les pourcentages obtenus en phases

Spinelle	Phase	% en phase
Ni-Co-Sol-725	NiO	39
	NiCo ₂ O ₄	14
	Co ₃ O ₄	47
Ni-Co-Sol-800	NiO	34
	NiCo ₂ O ₄	8
	Co ₃ O ₄	58
Ni-Co-Sol-900	NiO	36
	NiCo ₂ O ₄	7
	Co ₃ O ₄	57

Comme attendu, la phase NiO apparaît à 350°C en parfait accord avec les données de la littérature. En effet, Mao- Cheng et al [3] ont mis en évidence la phase NiO à 250°C. Il est à noter que le petit épaulement apparaissant à 2θ=37° et caractéristique de la phase oxyde de nickel diminue jusqu'à disparition totale avec l'augmentation de la température de calcination au profit de l'apparition des phases spinelles Co₃O₄ et NiCo₂O₄ comme l'indiquent les fiches JCPD

présentées dans le tableau V.4.1.2. La cristallinité des phases spinelles NiCo_2O_4 et Co_3O_4 augmente avec la température de calcination. Les pourcentages des deux phases spinelles obtenues (tableau V.4.1.3) montrent que le spinelle Co_3O_4 est la phase prépondérante dans nos conditions opératoires. Ce résultat a été rapporté par Te-Yu Wei et al [4] puis par Mao-Cheng et al [3].

➤ NiAl_2O_4 préparé par co-précipitation via le mûrissement

Les résultats de l'analyse radiocristallographique de l'échantillon sont représentés sur la figure V.4.3 et le tableau V.4.3 relatif aux fiches JCPD permet d'identifier les raies présentes sur le spectre DRX.

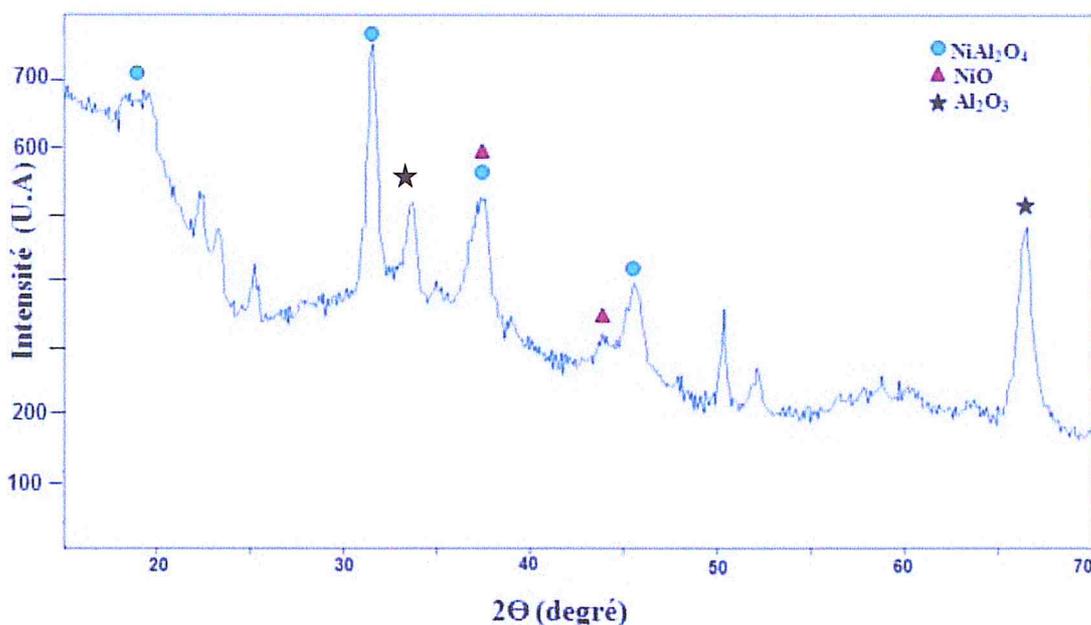


Figure V.4.1.3 : Spectres DRX du spinelle Ni-Al-Mûr-725.

En se basant sur les fiches JCPDS, le spectre DRX met en évidence la présence des phases NiAl_2O_4 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et NiO . Les raies de NiAl_2O_4 apparaissent à ($2\theta = 19, 31,37, 45$) comme l'indiquent la fiche JCPDS dans le tableau V.4.1.1 (ci-dessus). Les pics identifiés à ($2\theta = 32$ et 67) indiquent la présence de la phase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Nous notons aussi la présence des raies à ($2\theta = 37$ et 43). Ces dernières sont attribuables à la phase NiO . Toutefois, nous notons l'apparition de certains pics aux valeurs de $2\theta = 18, 22, 24, 25, 50$ et 52 qui seraient probablement liées à la présence de certaines impuretés. Ce phénomène d'impuretés ne nous est pas propre et a été déjà observé par certains auteurs [5].

➤ **NiCe₂O₄ préparé par Co-précipitation par voie de mûrissement**

La figure V.4.1.4 présente les résultats des analyses DRX obtenues avec le spinelle NiCe₂O₄ calciné à 500°C. Le tableau V.4.1.4 rassemble les différentes valeurs de 2θ caractéristiques des phases NiO, NiCe₂O₄ et CeO₂.

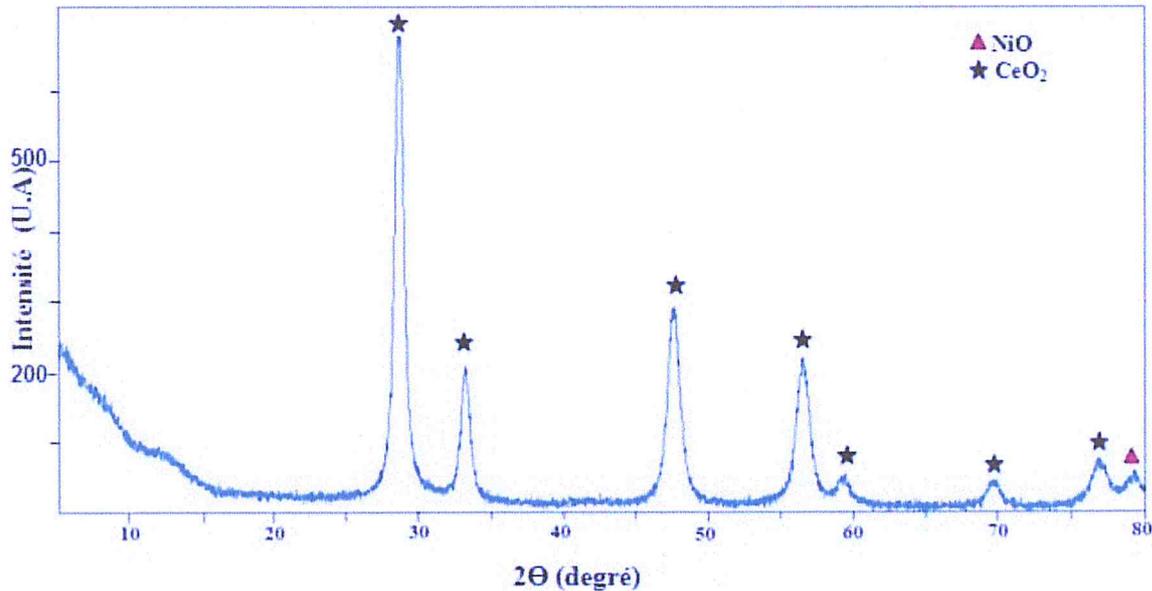


Figure V.4.1.4 : Spectres DRX du spinelle Ni-Ce-Mûr-500.

Tableau V.4.3 : Valeurs de 2θ des phases NiO et CeO₂.

Phase	2θ	JCPDS N°
NiO	37-43-62-76-79	47-1049
CeO ₂	29-33-47-56-59-69-75	34-0394

Le spectre DRX du spinelle NiCe₂O₄ montre la présence de pics fins témoignant d’une bonne cristallinité. Il apparaît clairement selon les fiches JCPDS, la présence des phases NiO (2θ=79) et l’oxyde de cérium (2θ= 29°, 33°, 47°, 56°, 59°, 69°,75°).

En revanche, la phase NiCe₂O₄ n’a pas été détectée dans nos conditions opératoires.

I.4.2 Taille des particules

La taille moyenne D des cristallites a été calculée selon la formule empirique de Debye-Scherrer :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Où :

D : la taille moyenne des cristallites en nm.

K : constante. (K=0.94).

λ : la longueur d'onde monochromatique de cuivre. (1.54178Å).

β : la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction la plus intense.

θ : la position du pic de diffraction la plus intense.

➤ Exemple de calcul de la taille du spinelle NiAl₂O₄

Dans le spectre du spinelle Ni-Al-Sol-900 on a :

$$\beta = 0.1 \text{ cm}$$

$$\text{On a: } 1.8 \text{ cm} \rightarrow 10^\circ$$

$$0.1 \text{ cm} \rightarrow 1^\circ$$

$$\beta = 0.009 \text{ rad}$$

$$2\theta = 37^\circ \rightarrow \theta = 18.5^\circ$$

$$\theta = 0.323 \text{ rad}$$

$$D = \frac{0.94 \lambda}{\beta \cos\theta} = \frac{0.94 \times 1.5406}{0.009 \times \cos 0.323}$$

$$D = 160.91 \text{ \AA} = 16.1 \text{ nm.}$$

Le tableau V.4.2.1 regroupe les valeurs des tailles moyennes des cristallites des spinelles NiAl₂O₄, NiCo₂O₄ et l'oxyde de nickel NiO calculées selon la formule empirique de Debye Scherrer et estimées par le logiciel MATCH V 3.8.1.143.

Tableau V.4.2.1 : Tailles des cristallites de NiAl₂O₄, NiCo₂O₄, NiO

Spinelle	Phase	D /empirique nm	D/Logiciel nm	D/ [Réf] nm
Ni-Al-Sol-725	NiO	2.8	4.34	-
	NiAl ₂ O ₄	4.3	6.6	-
Ni-Al-Sol-800	NiO	3.0	4.92	7[6]
	NiAl ₂ O ₄	5.0	7.6	5[6]
Ni-Al-Sol-900	NiO	7.6	4.8	-
	NiAl ₂ O ₄	16.1	15.28	16.6 [9]
Ni-Co-Sol-350	NiO	20.7	-	-
	Co ₃ O ₄	9.7	-	8[10]
Ni-Co-Sol-725	NiO	48.3	-	-
	Co ₃ O ₄	20.7	-	-
Ni-Ce-Mûr-500	CeO ₂	8.3	14.4	-
Ni-Al-Mûr-725	NiAl ₂ O ₄	7.2		5[6]

La taille des cristallites de NiO, NiAl₂O₄ et Co₃O₄ préparé par sol-gel et calculée selon la formule de Debye Scherrer s'écarte de peu de celle estimée par le logiciel MATCH V 3.8.1.143, et la différence (Δ) varie de 1 à 3 %. Néanmoins celle obtenue pour les particules CeO₂ et NiAl₂O₄ préparés par co-précipitation via le mûrissement varie de 2 à 6%.

La taille moyenne du spinelle NiAl₂O₄ préparé par mûrissement et calciné à 725°C est de 7.2 nm ; valeur proche de celle donnée par la littérature [6]. Celle de la phase CeO₂ obtenue dans les mêmes conditions de préparation et calcinée à 500°C est de 8.3nm.

La taille moyenne des cristallites de NiO et NiAl₂O₄ augmente progressivement avec la température de calcination. Elle passe respectivement de 2.8 à 7.6 nm pour NiO et de 4.3 à 16.1 nm pour le spinelle NiAl₂O₄ lorsque la température de calcination augmente de 725 à 900°C. Ces valeurs restent comparables à celles rapportées dans la littérature [6, 7].

La préparation de la cobaltite NiCo₂O₄ par sol-gel a conduit à des tailles moyennes des particules de NiO et Co₃O₄ respectivement de l'ordre de 20.7- 48.3 nm et 9.7-20.7nm. Lorsque la température de calcination augmente de 350 à 725°C. Ce résultat est comparable avec celui de Khalid et al [8] qui ont préparé par précipitation sous irradiations de micro-onde un spinelle NiCo₂O₄ calciné à 300°C.

En revanche et étant donné que les pics relatifs aux phases NiO et Co₃O₄ obtenus respectivement pour les spinelles Ni-Co-Sol-800 et Ni-Co-Sol-900 sont assez fins, nous ne pouvions estimer convenablement par calcul selon la formule empirique de Debye Scherrer leurs tailles respectives.

En conclusion, ces méthodes de préparations ont permis la synthèse des cristallites de NiO, NiAl₂O₄, Co₃O₄ et CeO₂.

I.5 Mesure des aires spécifiques (méthode BET)

La surface spécifique d'une poudre est estimée à partir de la quantité d'azote adsorbée en relation avec sa pression à la température d'ébullition de l'azote liquide et sous une pression atmosphérique normale. Les informations sont interprétées selon le modèle de Brunauer, Emmett et Teller (méthode BET) [9].

Les aires spécifiques et les volumes poreux ont été mesurés par un porosimètre QUANTACHROME.NOVA 3200E. La porosité et les surfaces spécifiques des différents spinelles sont données sur le tableau V.5.1.

Tableau V.5.1 : Aires spécifiques et porosité des spinelles NiAl₂O₄ et NiCo₂O₄ préparés par sol-gel.

Spinnelle	BET (m ² /g)	Réf [10]	Réf [6]	Réf [11]	Volume poreux (cm ³ /g)
Ni-Al-Sol-800	102.84	105	105	-	0.15
Ni-Al-Sol-900	51.48	6	6	-	0.12
Ni-Co-Sol-800	0.60	-	-	24	0.00
Ni-Co-Sol-900	0.00	-	-	-	0.00

L'aire spécifique du spinelle NiAl₂O₄ diminue de moitié lorsque la température de calcination passe de 800 à 900°C ; elle diminue de 102.84 à 51.87 m²/g. Ce résultat est en parfait accord avec les données de la littérature. En effet, pour un spinelle NiAl₂O₄ calciné à 800°C, Salhi et al [10], Benrabaa et al [6] ont obtenu une surface spécifique comparable de 105m²/g. Cette dernière passe à 6m²/g lorsque la température de calcination augmente à 900°C.

Dans nos conditions opératoires, les surfaces spécifiques du spinelle NiCo_2O_4 calciné à 800 et 900°C sont négligeables ($0\text{m}^2/\text{g}$). Ce résultat est très logique et en parfait concordance avec les résultats obtenus par El Baydi et al. [19] qui ont préparé une cobaltite NiCo_2O_4 par la méthode sol-gel et obtenu une surface spécifique de $24\text{m}^2/\text{g}$ à une température de calcination de 400°C.

La variation du volume poreux suit la même évolution. Il passe de $0.15\text{ cm}^3/\text{g}$ à $0.12\text{ cm}^3/\text{g}$ quand la température de calcination augmente de 800 à 900°C.

I.6 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie à balayage est une technique d'analyse texturale basée sur l'interaction des matériaux avec un faisceau d'électrons focalisés. Elle permet d'identifier les différentes propriétés du matériau telles que la morphologie, la taille des cristaux et la composition chimique. Les analyses ont été réalisées avec un microscope électronique de type Quanta 250FEI.

Par MEB, nous avons réalisé les clichés suivants :

➤ NiAl_2O_4 préparé par sol-gel

Les figures V.6.1 et V.6.2 représentent les micrographies MEB obtenues sur le spinelle NiAl_2O_4 préparé par sol-gel et calciné respectivement à 725 et 900°C.

Les images MEB illustrées dans la figure (a) et obtenues avec le spinelle Ni-Al-Sol-725 avec un grossissement d'un facteur de 3000 ou 6000, laissent apparaître, une morphologie caractéristique d'une alumine stratifiée en forme de « roses des sables ». Nous notons également la présence d'agglomérats avec une surface à trous ; morphologie particulière à la méthode de préparation « sol-gel ». Ces trous correspondent au départ des nitrates en fin d'évaporation du solvant. Ce résultat a déjà été observé par Salhi et al. [26]. Les grains sont de tailles homogènes entre 10 et 20 μm . En revanche, il nous est impossible de distinguer entre les phases NiO et NiAl_2O_4 . Les figures (b) et (c) montrent respectivement une morphologie irrégulière avec une structure en blocs denses.

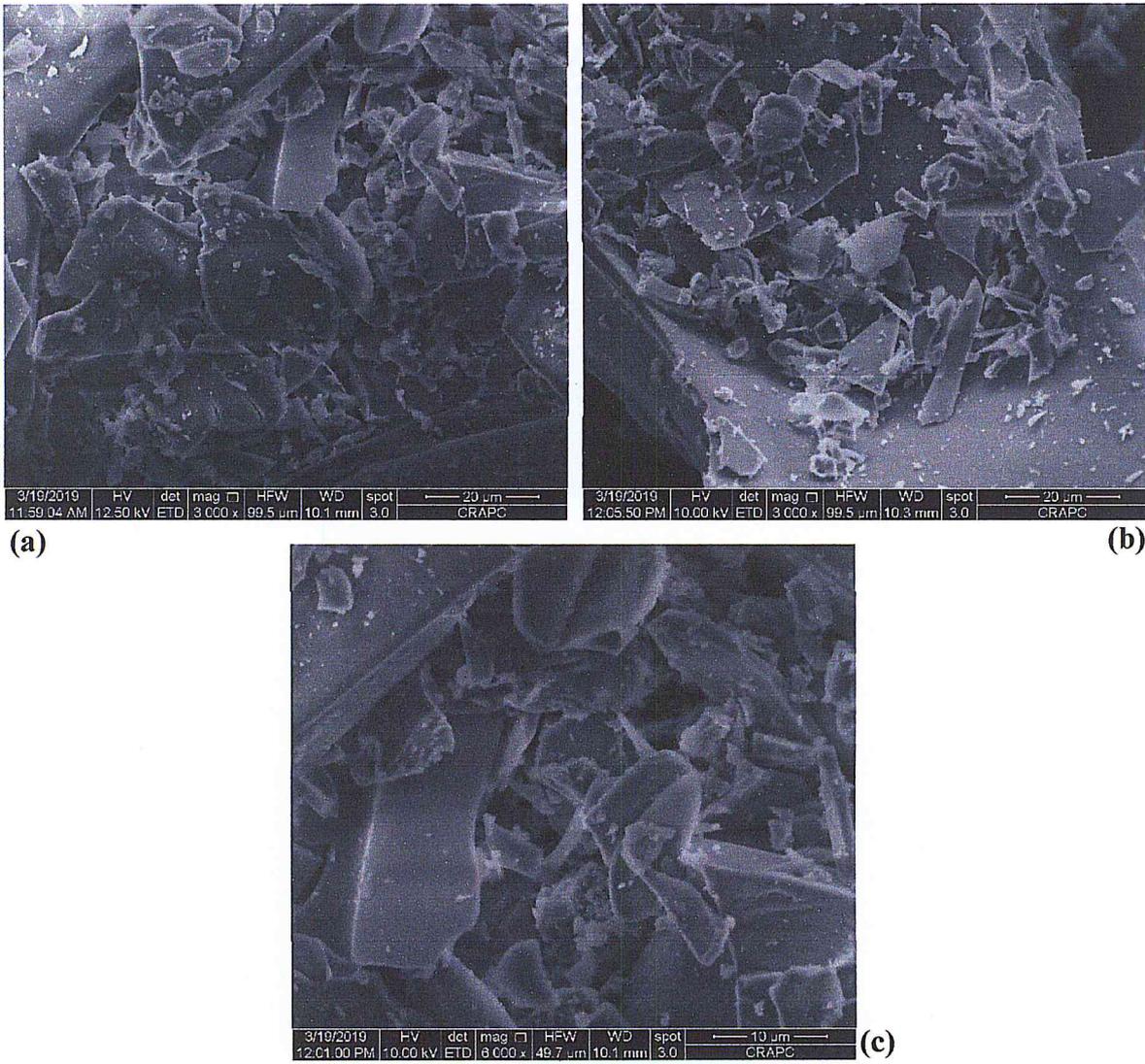


Figure V.6.1 (a), (b), (c) : Photos MEB du spinelle Ni-Al-Sol-725.

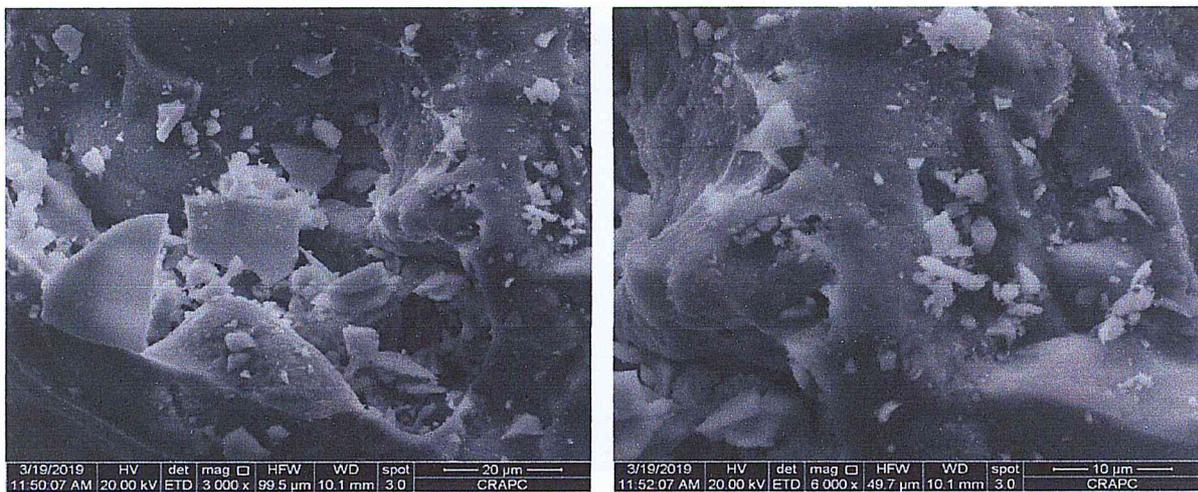


Figure V.6.2 (a), (b) : Photos MEB du spinelle Ni-Al-Sol-900.

Pour le spinelle Ni-Al-Sol-900, nous retrouvons également une morphologie spécifique à la méthode de préparation liée aux dépôts des particules NOx.

➤ **NiCo₂O₄ préparé par sol-gel**

Les figures V.6.3, V.6.4, V.6.5 et V.6.6 représentent les images MEB avec des agrandissements de l'ordre de 3000 et 6000 obtenues avec le spinelle NiCo₂O₄ préparé par sol-gel et calciné respectivement à 350, 725, 800 et 900°C.

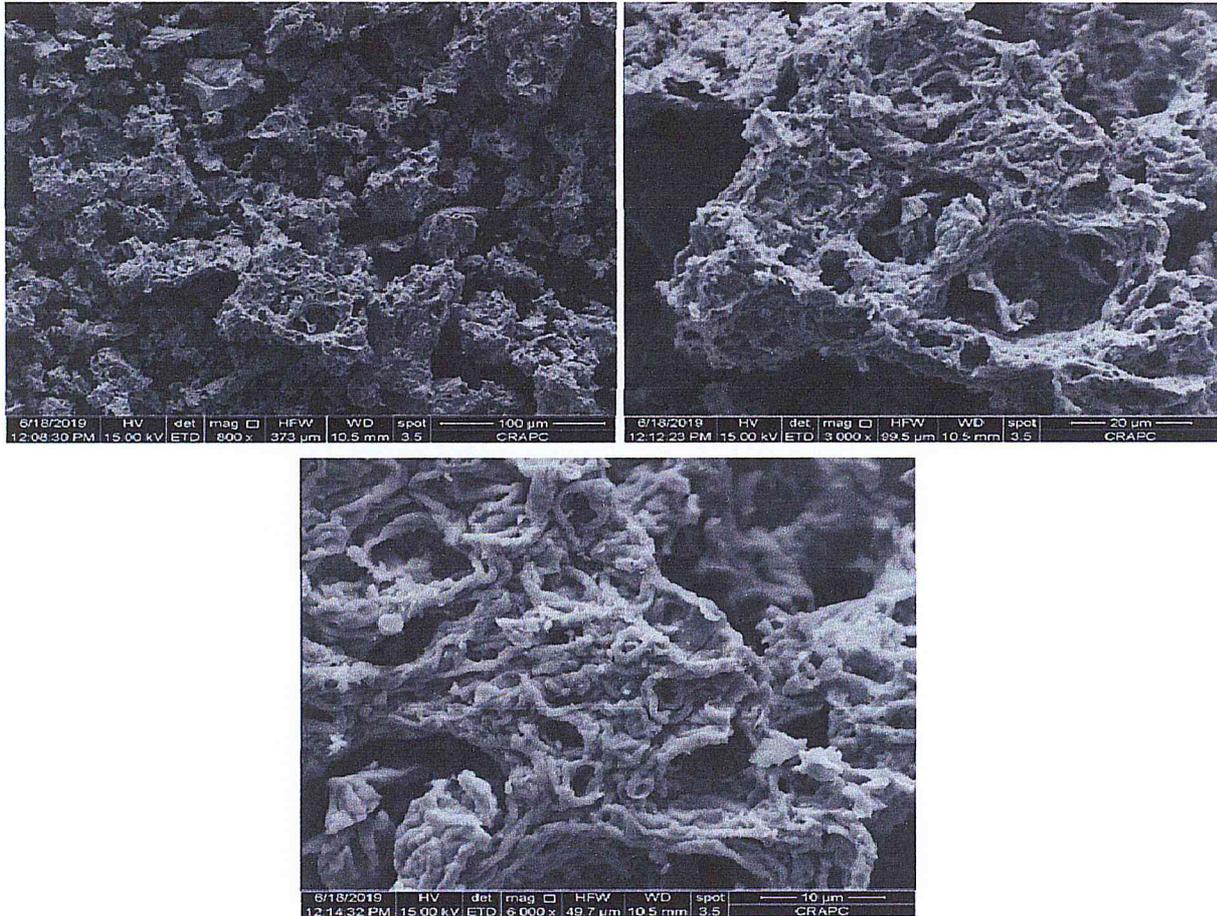


Figure V.6.3 : Photos MEB du spinelle Ni-Co-Sol-350.



Figure V.6.4 : Photos MEB du spinelle Ni-Co-Sol-725.

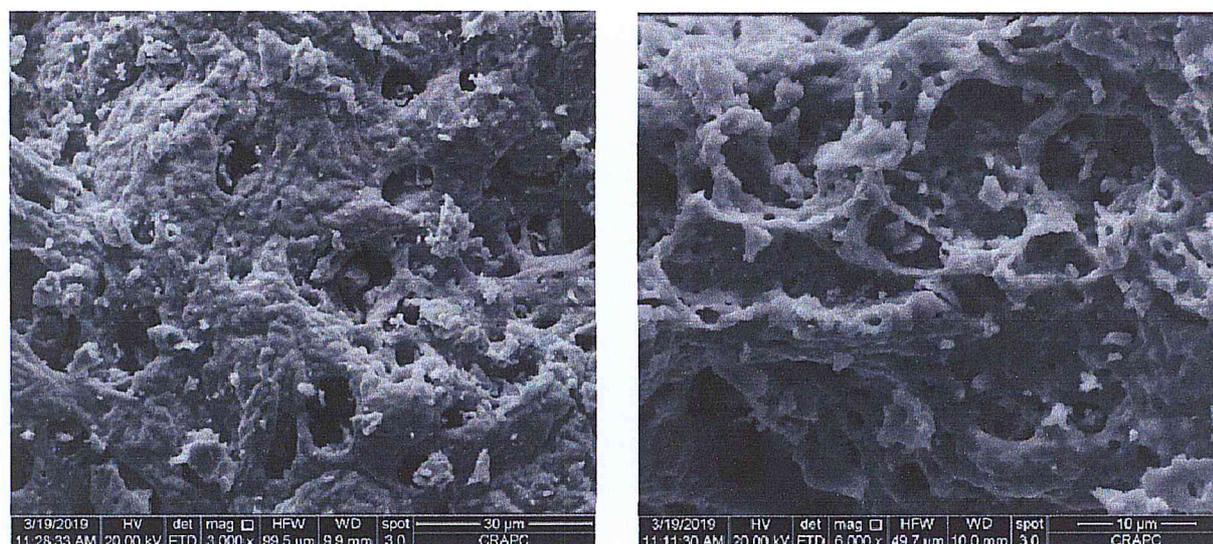


Figure V.6.5 : Photos MEB du spinelle Ni-Co-Sol-800.

Les clichés obtenus respectivement avec les spinelles Ni-Co-Sol-350, Ni-Co-Sol-725, Ni-Co-Sol-800, Ni-Co-Sol-900 montrent une morphologie irrégulière avec une surface riche en trous ; propre à la méthode de préparation sol-gel.

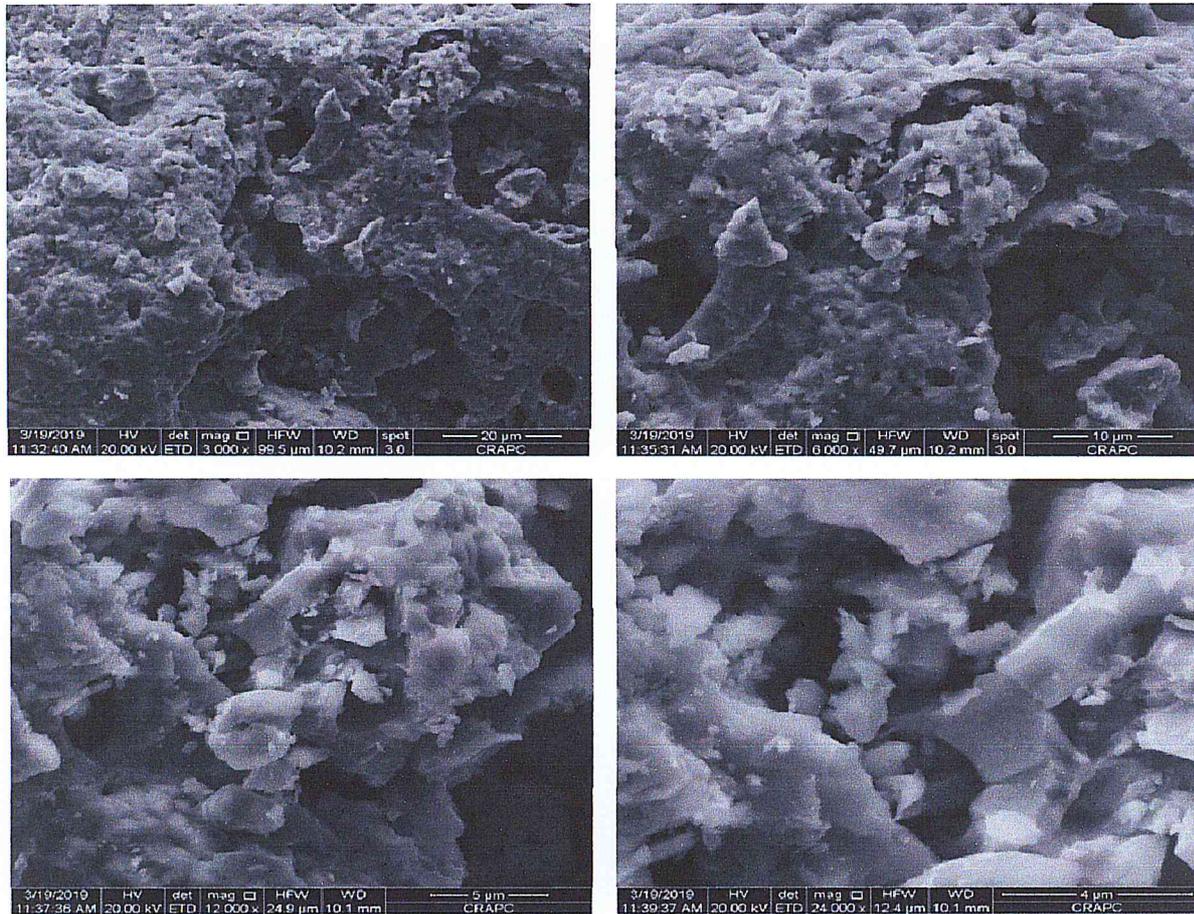


Figure V.6.6 : Photos MEB du spinelle Ni-Co-Sol-900.

➤ **NiAl₂O₄ préparé par co-précipitation par voie de mûrissement**

Les figures V.6.7 et V.6.8 illustrent les photos MEB avec des grossissements de 3000 et 6000 obtenues avec NiAl₂O₄ préparé par co-précipitation via le processus de mûrissement et calciné respectivement à 500 et 600°C.

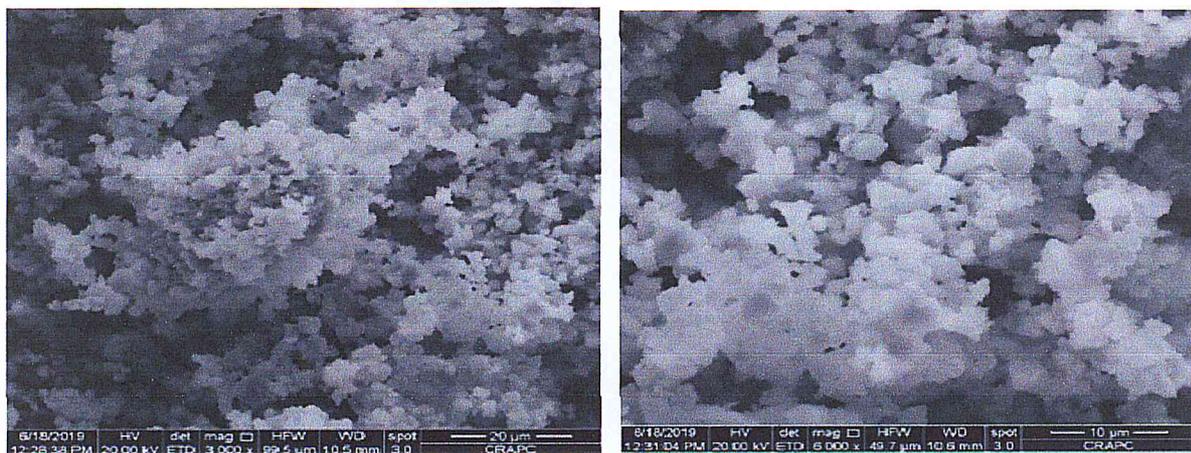


Figure V.6.7 : Photos MEB du spinelle Ni-Al-Mûr-500.

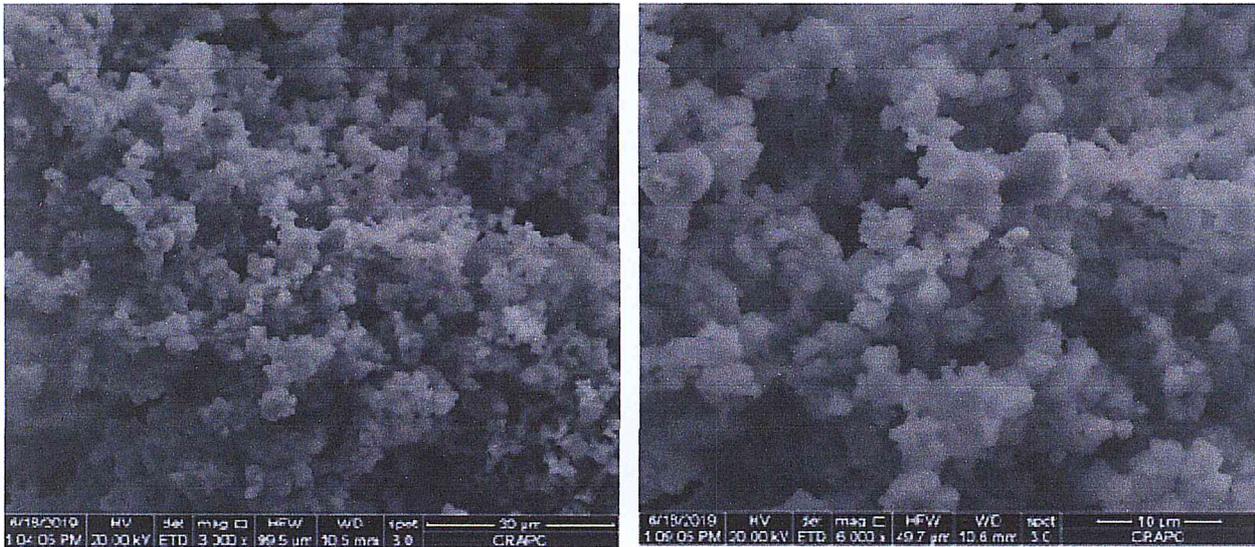


Figure V.6.8 : Photos MEB du spinelle Ni-Al-Mûr-600.

Les micrographies MEB montrent la formation de petits agglomérats à la surface du matériau. Une homogénéité de la taille du grain est observée variant de 10 à 30 μm .

➤ **NiCe₂O₄ préparé par co-précipitation par voie de mûrissement**

La figure V.6.9 représente les images MEB avec des agrandissements de 3000 et 6000 obtenues avec le spinelle NiCe₂O₄ préparé par co-précipitation par voie de mûrissement et calciné à 500°C.

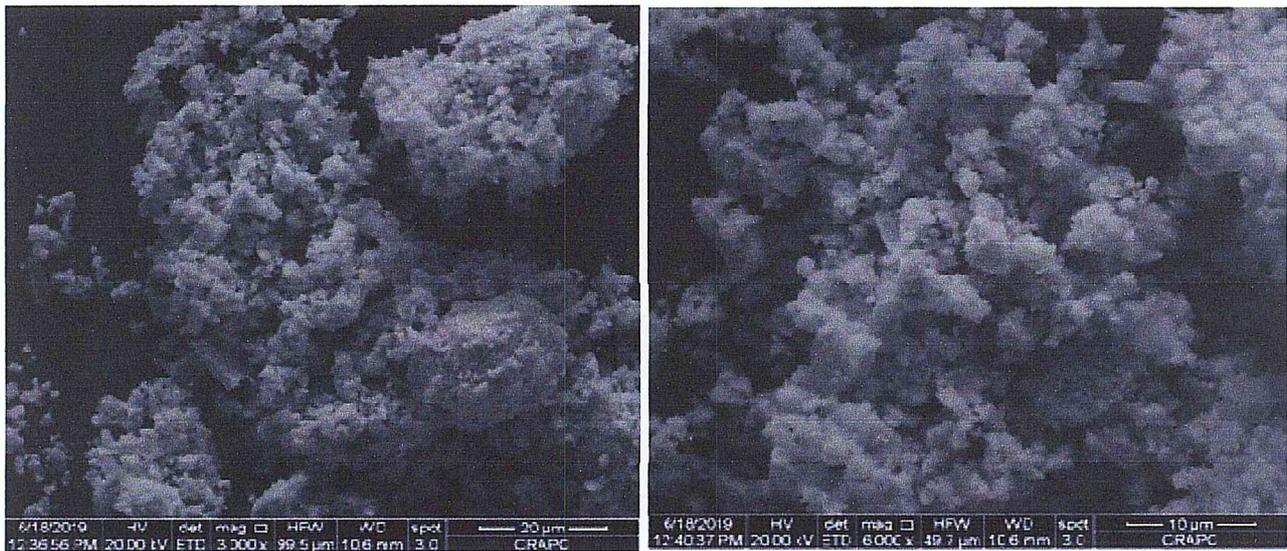


Figure V.6.9 : Photos MEB du spinelle Ni-Ce-Mûr-500.

La photo MEB montre la présence d'amas regroupés en agrégats. Les grains sont de tailles homogènes entre 10 et 20 μm .

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] Y. Qin Wu, X. Ying Chen, P. Ting Ji, Q. Zhou « Sol – gel approach for controllable synthesis and electrochemical properties of NiCo_2O_4 crystals as electrode materials for application in supercapacitors » *Electrochim. Acta* 56 (2011) 7517–7522.
- [2] A. potdevin-caumond « Synthèse par voie sol-gel et caractérisation de matériaux luminescents nanostructurés applicables dans une nouvelle génération de lampes propres. » Thèse de doctorat (2007), Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, France.
- [3] Mao-Cheng, Ling-Bin Konga, Chao Lua, Xiao-Ming Lia, Yong-Chun Luo, Long Kang, Xiao Hong Lic & Frank C. Walshc. « A Sol-Gel Process for the Synthesis of NiCo_2O_4 Having Improved Specific Capacitance and Cycle Stability for Electrochemical Capacitors » *J. Electrochem.Soc.* A159 (2012) 1262–1266.
- [4] Te-Yu Wei, Chun-Hung Chen, Hsing-Chi Chien, Shih-Yuan Lu & Chi-Chang Hu « A Cost-Effective Supercapacitor Material of Ultrahigh Specific Capacitances: Spinel Nickel Cobaltite Aerogels from an Epoxide-Driven Sol – Gel Process » *Adv.Mater* 30013(2010) 347–351.
- [5] A. Kumar Sharma, S. Desnavi « Extraction of Nickel Nanoparticles from Electroplating Waste and Their Application in Production of Bio-diesel from Biowaste » *Inter J of Chemical Engineering and Applications* 6 (2015)
- [6] R. Benrabaa, A. Barama, H. Boukhlof. « Physico-chemical properties and syngas production via dry reforming of methane over NiAl_2O_4 catalyst » *Inter J of Hydrogen Energy* 42(2017) 12989-12996.
- [7] F.P. Nielson Ribeiro, C.R. Raimundo Neto. « Synthesis of NiAl_2O_4 with high surface area as precursor of Ni nanoparticles for hydrogen production. » *Inter J of hydrogen energy* 35(2010) 11725-11732.
- [8] S. Khalid, Chuanbao Cao, Lin Wang & Youqi Zhu « Microwave Assisted Synthesis of Porous NiCo_2O_4 Microspheres: Application as High Performance Asymmetric and Symmetric Supercapacitors with Large Areal Capacitance » *Scientific Reports* 6:22699.
- [9] M.Cahen Raymond « mesure de surface spécifique des catalyseurs » *Bulletin technique de la Suisse romande* 89 (1963)
- [10] Salhi N, Petit C, Roger AC, Kiennemann A, Libs S, Bettahar MM. « Ni catalysts from NiAl_2O_4 Spinel for CO_2 reforming of methane. » *Catal. Today* 113(2006) 18793.



CONCLUSION GENERALE

Le travail présenté dans ce manuscrit porte sur la préparation et caractérisations physico-chimiques d'une série de matériaux à structure définie spinelle à base de nickel. Deux méthodes de préparation ont été utilisées : sol-gel et co-précipitation par mûrissement. Le présent travail a pour but principale l'étude de l'effet de la méthode de préparation sur les propriétés texturales et structurales de ces matériaux.

Pour cela, nous avons élaboré par chimie douce des oxydes mixtes NiAl_2O_4 , NiCo_2O_4 et NiCe_2O_4 par la méthode sol-gel et co-précipitation par mûrissement. Ces derniers ont été calcinés à différentes températures. La caractérisations de ces matériaux a été réalisées en utilisant différentes techniques physico-chimiques telles que : analyse thermogravimétrie (TG), Spectrométrie de Fluorescence X (FX), Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), Diffraction des rayons X (DRX), mesure des aires spécifiques (méthode BET) et Microscopie électronique à balayage (MEB).

Au terme de cette étude, certaines conclusions ont été tirées :

- L'analyse par TG effectuée sur le gel NiCo_2O_4 de l'ambiante à 580°C montre une perte de masse progressive jusqu'à 580°C .
- L'analyse par FX a donné des pourcentages massiques en nickel proches des pourcentages massiques théoriques pour le spinelle Ni-Al-Sol. Quelques écarts des dits pourcentages sont enregistrés pour les spinelles Ni-Co-Sol, Ni-Ce-Mûr et Ni-Al-Mûr.
- L'analyse par spectroscopie IR a mis en évidence les modes de vibration d'élongation correspondant aux différentes liaisons (M-O ; M-O-M ; M-O ; M-O-M) relatifs aux oxydes formés.
- L'analyse radiocristallographique a montré que la phase spinelle NiAl_2O_4 est obtenue dès 725°C par la méthode sol-gel. La même température de calcination est requise en utilisant la méthode de mûrissement. Le spinelle NiCo_2O_4 est obtenu à basse température 350°C . En revanche, la phase spinelle NiCe_2O_4 n'a pas été détectée dans nos conditions opératoires.
- Des nanoparticules de NiO , NiAl_2O_4 et Co_3O_4 ont été obtenues.
- L'analyse texturale a montré que la surface spécifique diminue avec la température de calcination. Le volume poreux suit la même évolution pour l'ensemble des spinelles étudiés. Il est à noter par ailleurs que la cobaltite NiCo_2O_4 préparée par la méthode sol-

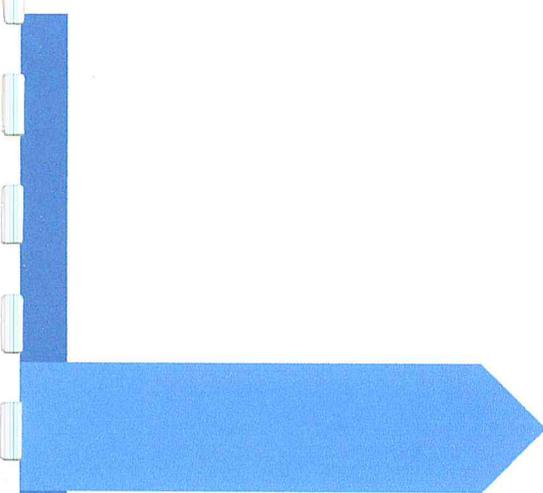
gel offre une surface spécifique très négligeable proche de 0 m²/g pour des températures de calcination allant de 800 à 900 °C.

- L'analyse par MEB a montré une homogénéité dans la distribution des grains des particules avec une taille moyenne estimée entre 10 et 30 µm pour les spinelles préparés par co-précipitation via l'étape de germination. Néanmoins elle montre une morphologie irrégulière avec une surface riche en trous pour les spinelles préparés par le procédé sol-gel.

PERSPECTIVES

Etant donné que des nanoparticules de NiO, NiAl₂O₄ et Co₃O₄ ont été obtenues dans les différentes synthèses (propriété très recherchée dans le domaine de la catalyse et la photocatalyse) et afin de finaliser le projet développé dans le cadre de ce mémoire de master, certaines perspectives sont alors envisageables dans le futur :

- pour une production propre et écologique d'hydrogène, ces catalyseurs seront testés dans la photo-réduction de l'eau.
- production d'hydrogène via la réaction de reformage du méthane à la vapeur d'eau.



Annexes



SOMMAIRE

I INTRODUCTION

II PRODUIT UTILISES

III PRINCIPES DES TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS UTILISEES

III.1 LA SPECTROMETRIE DE FLUORESCENCE X (FX)

III.1.1 Introduction

III.1.2 Principe

III.2 LA DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)

III.2.1 Introduction

III.2.2 Principe

III.3 LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)

III.3.1 Introduction

III.3.2 Principe de la technique

III.4 LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (IRTF)

III.4.1 Introduction

III.4.2 Principe

III.5 ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG)

III.5.1 Introduction

III.5.2 Principe

III.6 LA MESURE DES AIRES SPECIFIQUES (METHODE BET)

III.6.1 Introduction

III.6.2 Principe



I INTRODUCTION

Dans cette partie, nous présentons un catalogue de tous les produits utilisés ainsi qu'une brève explication sur les principes des techniques physico-chimiques utilisées pour caractériser nos échantillons telles que l'analyse thermogravimétrie (ATG), la spectrométrie de fluorescence X (FX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la diffraction de rayons X (DRX), la mesure des aires spécifiques (méthode BET) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

II PRODUIT UTILISES

Le tableau I récapitule l'ensemble des produits utilisés lors de nos préparations.

Tableau I : Produits utilisés

Produits	Formule	Puretés %
Nitrate de nickel	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98
Nitrate d'aluminium	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	98
Nitrate de cobalt	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98
Nitrate de cérium	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98
Sulfate de nickel	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	98
Sulfate d'aluminium	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	98

III PRINCIPES DES TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS UTILISEES

III.1 La spectrométrie de fluorescence X (FX)

III.1.1 Introduction

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse non-destructive qui permet d'identifier tous les éléments du système périodique à partir du bore ($Z = 5$) et de déterminer la plupart des éléments chimiques qui composent un échantillon en pourcentage massique. Cette technique peut être utilisée pour des matériaux très variés: minéraux, céramiques, ciments, métaux, huiles, eau, verres... sous forme solide ou liquide.



Un spectromètre FX est constitué principalement de deux parties :

- Une source de rayonnement primaire provoque l'émission d'un spectre de rayons X.
- Un détecteur est un analyseur de rayonnement qui identifie les raies composant le spectre.

III.1.2 Principe

L'échantillon à analyser est placé sous un faisceau de rayons X. Sous l'effet de ces rayons X, les atomes constituant l'échantillon passent de leur état fondamental à un état excité. L'état excité étant instable, une désexcitation aura lieu où les atomes tendent alors à revenir à l'état fondamental par une transition électronique, un électron d'une couche électronique supérieure vient remplacer l'électron éjecté en libérant de l'énergie sous forme de photon X. Le rayonnement secondaire constitue le phénomène de fluorescence X. L'analyse de ce rayonnement X secondaire permet à la fois de connaître la nature des éléments chimiques présents dans un échantillon ainsi que leur concentration massique.

La figure III.1.2.1 montre le principe de la spectrométrie de fluorescence X.

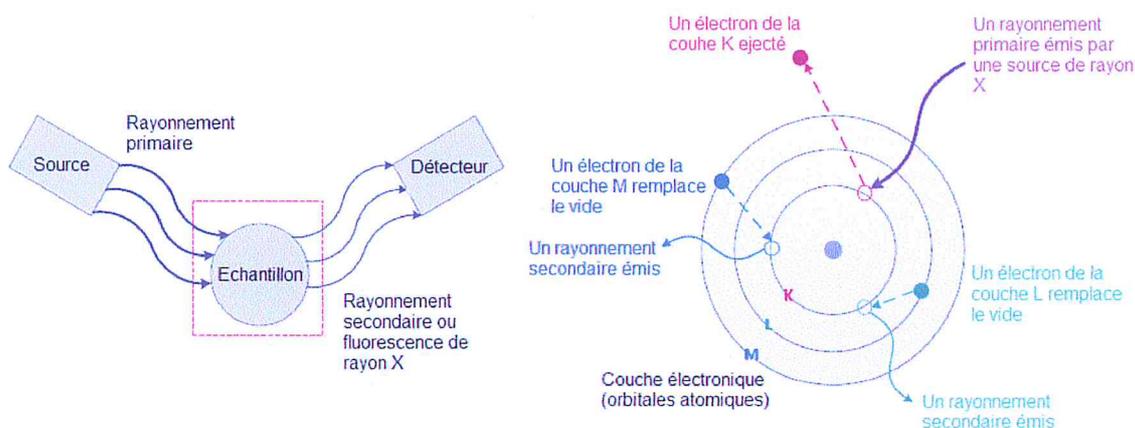


Figure III.1.2.1 : Principe de la spectrométrie de fluorescence X.

III.2 La diffraction des rayons X (DRX)

III.2.1 Introduction

La découverte des rayons X était un événement très important qui a bouleversé le sens des progressions scientifiques éventuellement dans le domaine de la cristallographie.



La diffraction des rayons X est l'une des méthodes non destructives les plus utilisées et les plus répandues pour la caractérisation des matériaux cristallins, elle permet d'identifier la nature et la structure de chaque phase cristalline au sein d'un mélange et de déterminer leurs caractéristiques cristallographiques.

L'appareillage comprend principalement cinq grands éléments:

- Un tube à RX permet de produire les photons X.
- Un collimateur utilisé afin de limiter la taille et la divergence du faisceau incident.
- Un monochromateur sélectionne la direction des photons X diffractés par l'échantillon
- Un détecteur.
- L'ensemble de ces éléments constitue un goniomètre.

La figure III.2.1 montre les principaux éléments constituant un diffractomètre RX.

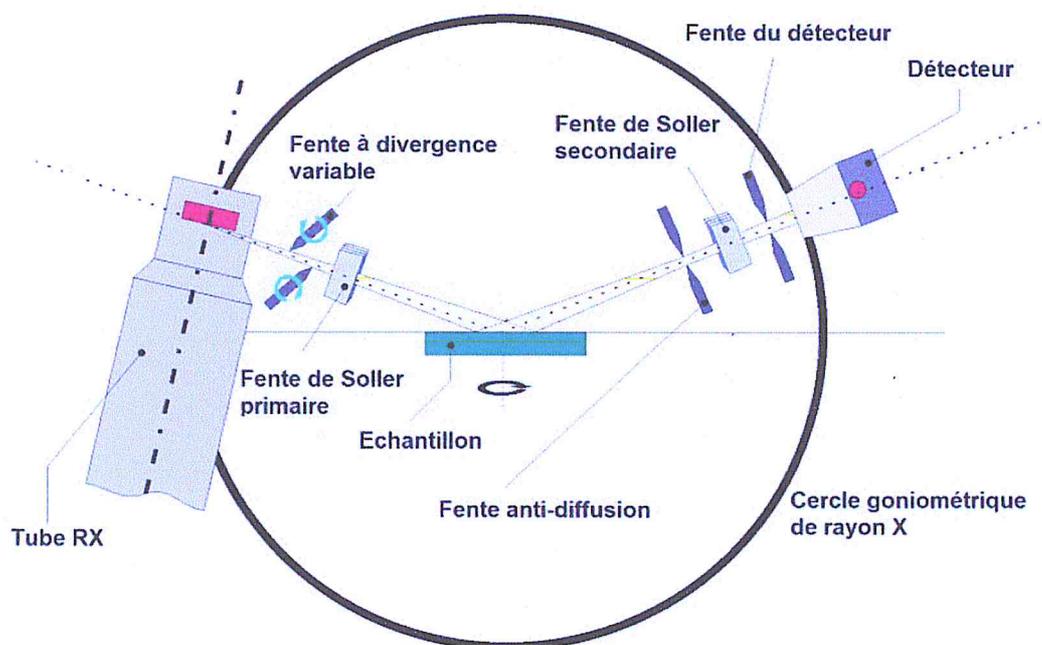


Figure III.2.1 : Schéma représentant les éléments principaux d'un diffractomètre RX.



L'échantillon et le détecteur sont tous les deux mobiles en rotation autour de l'axe du détecteur de façon que l'échantillon tourne de θ et le détecteur tourne de 2θ , c'est ce qui explique la raison pour laquelle le diagramme de diffraction est représenté par l'intensité des rayons diffractés en fonction de 2θ .

III.2.2 Principe

Le matériau est bombardé par un faisceau de rayons X monochromatiques produit grâce à une anticathode de cuivre. Ce rayonnement est diffracté par les nœuds des différents plans réticulaires du réseau cristallin selon un angle 2θ suivant la loi Bragg :

$$2d \sin \theta = n \lambda$$

Où :

- λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.
- θ : Angle de Bragg représentant la moitié de la déviation.
- d : distance interréticulaire.
- n : nombre entier appelé ordre de diffraction.

La figure II.2.2.1 illustre parfaitement le principe de la loi de Bragg.

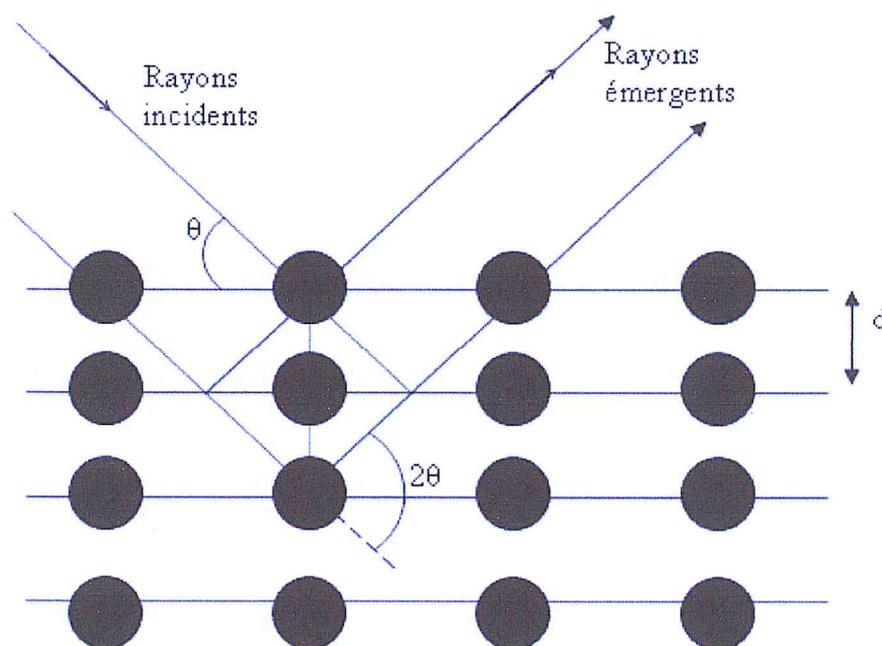


Figure II.2.2.1 : Illustration schématique du principe de Bragg.



Les rayons X collectés par le détecteur sont convertis en impulsions électriques qui permettent de tracer les diagrammes de l'intensité du rayonnement diffractés en fonction de l'angle de diffraction 2θ .

Les diffractogrammes obtenus sont traités à l'aide d'un logiciel basé sur les données des fiches JCPDS. Ces dernières donnent pour une phase cristalline, les indices des plans diffractant, les positions angulaires des raies de diffraction, la distance inter réticulaire et leurs intensités. En d'autres termes, il suffit de trouver des superpositions entre les nouveaux pics indexés pour chaque échantillon et ceux enregistrés dans la base de données.

D'après la base des données et les diffractogrammes obtenus, la taille des particules peut être estimée selon la formule de Debye-Scherrer suivante:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Où :

- D : la taille moyenne des cristallites en nm.
- K : constante.
- λ : la longueur d'onde monochromatique du faisceau de rayons X incident.
- β : la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction le plus intense.
- θ : la position du pic de diffraction le plus intense.

Les distances sont exprimées en [\AA] et les angles en radian.

Avec: $K=0.94$ et $\lambda=1.54178 \text{ \AA}$

III.3 La microscopie électronique à balayage (MEB)

III.3.1 Introduction

La microscopie électronique à balayage est une technique de caractérisation texturale qui permet de fournir des informations sur la morphologie, la taille des cristaux et la composition chimique d'un objet solide.

Les principaux éléments composant un microscope électronique à balayage sont :

- Une colonne électrique composée de quatre séries d'éléments :
 1. Une source d'électrons ou canon à électrons dont la fonction est de produire une sonde électronique fine sur l'échantillon.



2. Plusieurs lentilles électromagnétiques: la première appelée « condenseur » réduit la taille de la source et la dernière dite « objectif » placée près de l'échantillon qui permet de focaliser le faisceau sur la surface à examiner.
 3. Des diaphragmes permettent de réduire les aberrations des lentilles et de réduire si nécessaire l'intensité du courant de sonde.
 4. Des bobines déflectrices électromagnétiques permettent le balayage de l'échantillon par la sonde électronique.
- Une platine mobile permettant d'installer les échantillons.
 - Un détecteur permettant de capter et d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon.

La figure III.3.1 est une coupe schématique d'un microscope électronique à balayage.

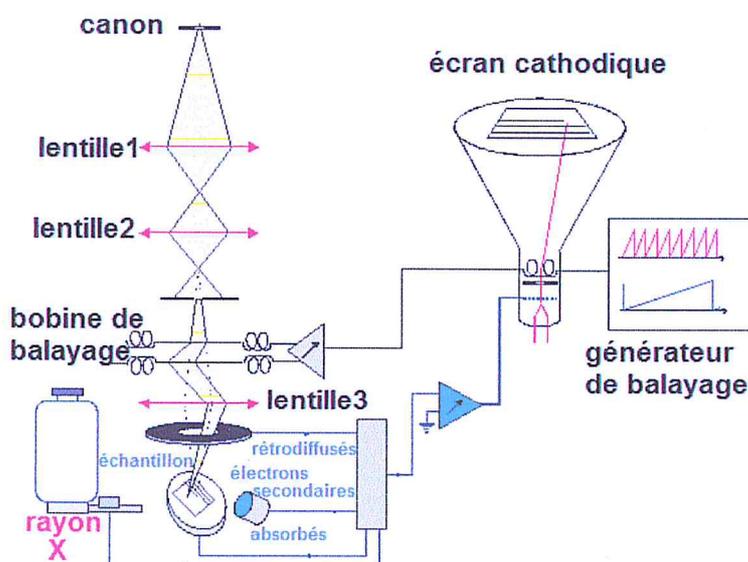


Figure III.3.1 : Représentation simplifiée du microscope électronique à balayage (MEB).

III.3.2 Principe de la technique

Le principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage est fondé sur les interactions des matériaux avec un faisceau d'électrons focalisé.

Lorsque le faisceau d'électrons pénètre dans un échantillon solide, il subit un certain nombre d'interactions de différentes natures et induit différentes émissions (les émissions électroniques secondaires, l'émission rétrodiffusés et l'émission d'un photon X), ces



interactions sont collectées par un détecteur pour être ensuite converties en images exprimant les différentes propriétés du matériau.

Si le microscope électronique est couplé à un système d'analyse élémentaire, on peut analyser les rayons-X émis par l'échantillon. On obtient ainsi un spectre caractéristique de la composition en éléments de la partie analysée.

La préparation des échantillons avant d'effectuer l'analyse est indispensable. Pour les échantillons solides : on fait un collage minutieux de l'échantillon sur le porte-échantillon du MEB en utilisant une pastille de carbone auto collante (ou scotch carbone) comme interface afin d'assurer une bonne conduction des électrons. Pour les échantillons en suspension: dépôt d'une goutte sur un filtre ou tamis est nécessaire (obtention d'un film humide).

III.4 La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

III.4.1 Introduction

Le rayonnement infrarouge (IR) a été découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Herschel. Son domaine est localisé entre la région du spectre visible et au-delà du rouge. Ces ondes vont de 12500 à 10 cm^{-1} et sont arbitrairement divisées en trois catégories :

- Le proche infrarouge entre 12500 et 4000 cm^{-1}
- Le moyen infrarouge entre 4000 et 400 cm^{-1}
- Le lointain infrarouge entre 400 et 10 cm^{-1}

Il existe deux grands types de spectromètres d'absorption dans la spectroscopie infrarouge:

- Un spectromètre à double faisceau dispersif.
- Un spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier.

Récemment le spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier est ordinairement utilisé car il offre certains avantages:

- Rapidité (Mesure simultanée de toutes les fréquences dure quelques secondes)
- Reproductibilité et fiabilité
- Haute résolution spectrale
- Simplicité mécanique (la seule partie mobile de l'instrument est le miroir mobile)



La spectroscopie IRTF est l'une des techniques spectroscopiques d'absorption non destructives les plus utilisées pour l'identification et la caractérisation des matériaux organiques ou inorganiques. Cette technique de caractérisation repose sur l'étude de l'absorption (ou de la réflexion), par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques d'identifier les fonctions chimiques des molécules présentes dans les matériaux analysés qui peuvent être présents sous forme solide, liquide ou gazeuse.

L'appareillage utilisé est un spectroscope infrarouge à transformée de Fourier. Il est constitué de quatre éléments fondamentaux: la source infrarouge, un interféromètre, un détecteur et l'électronique de calcul. La figure III.4.2.1 décrit le schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge.

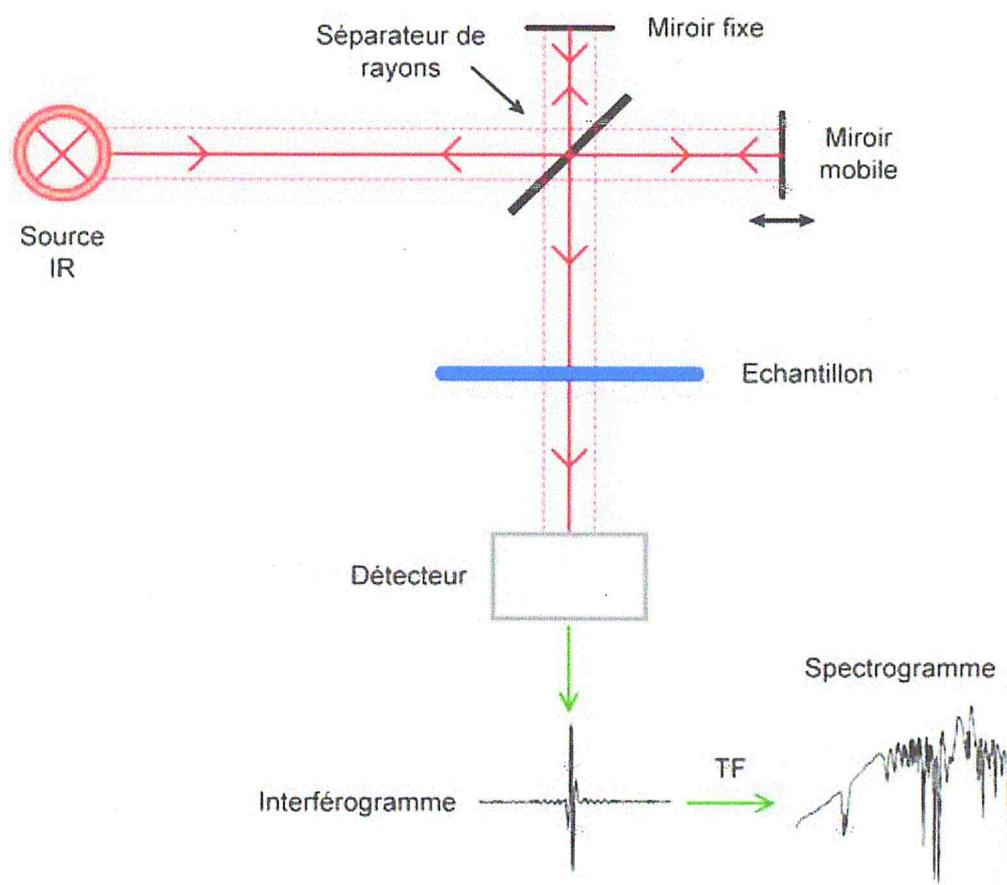


Figure III.4.2.1: Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge.



III.4.2 Principe

Le rayonnement issu de la source infrarouge vient frapper la séparatrice semi-transparente à l'IR (la séparatrice est en KBr) qui divise le faisceau issu de la source en deux faisceaux, l'un réfléchi vers un miroir fixe, l'autre transmis vers un miroir mobile qui introduit une différence de trajet variable δ , puis sont recombinaison sur la séparatrice. Lors de la recombinaison des deux faisceaux, la différence de phase créée entraîne une interférence, constructive ou destructive selon la différence des longueurs de trajets. Le faisceau recombinaison traverse ensuite l'échantillon avant d'aller vers le détecteur qui reçoit l'intensité lumineuse globale.

A la sortie du détecteur, le signal est traduit sous forme d'un interférogramme. Ce dernier est composé de milliers de points (fonction de la position du miroir mobile) qui possèdent une information sur chaque fréquence infrarouge provenant de la source. Ces données sont ensuite traitées mathématiquement par une transformée de Fourier à l'aide d'un ordinateur. On obtient ainsi la représentation classique du spectre.

III.5 Analyse Thermogravimétrique (ATG)

III.5.1 Introduction

L'analyse thermique mesure la variation, dans un échantillon, d'une grandeur physique ou chimique en fonction de la température, du temps ou de l'atmosphère. Il existe quatre types d'analyse thermique :

- Analyse Thermique différentielle (ATD)
- Analyse calorimétrique différentielle (DSC)
- Analyse Thermogravimétrique (ATG)
- Analyse Thermomécanique (TMA)

III.5.2 Principe

L'analyse thermogravimétrique (TG) permet de suivre la variation de masse au cours d'un cycle thermique, liée aux différents processus subis: réactions chimiques, désorption de constituants volatils (ex: départ d'eau), etc. Elle permet d'étudier les phénomènes chimiques, physiques ou physico-chimiques qui se traduisent, sous l'effet de la température et sous atmosphère contrôlée (air ou un gaz inerte), par une variation de masse. Cette dernière peut être



une perte de masse (déshydratation, décomposition, désorption ou réduction) ou gain de masse (adsorption, carbonatation ou oxydation). C'est donc une analyse quantitative.

L'instrument utilisé dans cette technique d'analyse s'appelle un analyseur thermogravimétrique (ATG) ou une thermobalance. Cette dernière est reliée à un ordinateur assurant l'acquisition des données.

La thermobalance est constituée de deux éléments principaux :

- La canne de mesure (balance)
- Le four

L'échantillon de quelques mg est placé dans un creuset sur la canne de mesure. Ce dernier est placé dans un four programmable en température et dans lequel circule un gaz de balayage (azote, argon, air, oxygène, etc.). Une mesure du poids et de la température permet le tracé de la courbe de variation des masses de l'échantillon. La Figure III.5.2.1 décrit le schéma de principe de fonctionnement.

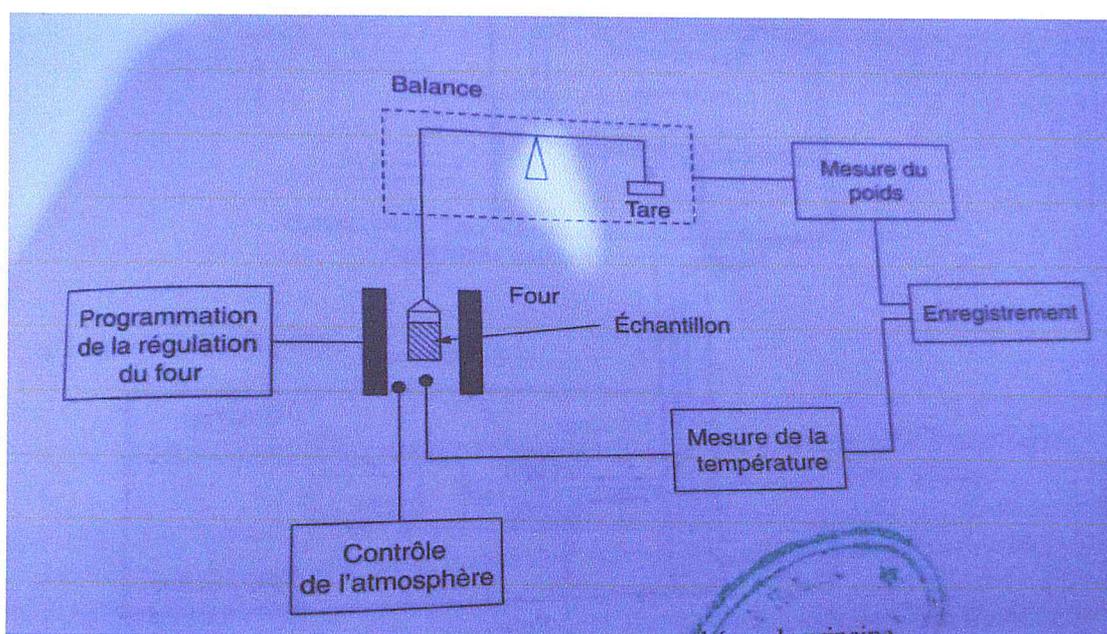


Figure III.5.2.1 : Schéma de principe de fonctionnement de l'ATG.

Souvent, les ATG sont couplées à une mesure DSC. Un thermocouple est alors situé en dessous du creuset de référence et de mesure. Ce couplage permet de savoir si les pertes de masses sont associées à des phénomènes exothermiques, endothermiques ou athermiques.



Ainsi, l'ATG peut être aussi couplée avec d'autres méthodes d'analyse effectuées simultanément. Les techniques complémentaires les plus souvent utilisées sont :

- L'analyse thermique différentielle (ATD) ;
- Des techniques dites de séparation : spectrométrie de masse (MS), chromatographie. Ce type de couplage sert à identifier les composés qui ont été entraînés dans le gaz porteur au cours de l'expérience.

L'ATG permet :

- d'observer les effets de décomposition thermique, d'évaporation, de réduction, de désorption, de sublimation, d'oxydation, d'absorption, etc.
- de qualifier la stabilité thermique des composés
- de déterminer les températures des réactions chimiques ayant lieu.
- de doser certains composés volatils dans un échantillon solide.

III.6 La mesure des aires spécifiques (méthode BET)

III.6.1 Introduction

La connaissance de la Surface Spécifique, appelée aussi Aire Massique, est d'une grande importance dans la caractérisation d'une poudre ou d'un matériau donné.

Le développement des recherches sur la catalyse et la corrélation entre activité catalytique et surface spécifique des catalyseurs ont fait de celle-ci la propriété physique la plus fréquemment mesurée lors de l'examen d'un catalyseur.

La surface spécifique d'un matériau ou d'un corps poreux, comporte d'une part l'aire géométrique ou « extérieure » et, d'autre part, la surface « intérieure » formée par les parois des capillaires, des pores ou des crevasses du solide. La surface spécifique est la surface totale par unité de poids du corps considéré, en général, elle est mesurée en m^2/g .

III.6.2 Principe

Le principe physique, universellement reconnu pour la détermination de l'aire massique, est basé sur l'adsorption de gaz à basse température qui permet :

- Une mesure sans modification de la texture géométrique de l'échantillon
- La détermination de l'aire de la totalité de la surface des particules de poudre, y compris la surface des pores ouverts.



Ce phénomène d'adsorption s'effectue grâce à des forces dites faibles ou secondaires (forces de Van der Waals) à la surface de la poudre ou du solide. Ces dernières agissent vers l'extérieur, notamment sur des molécules de gaz qui entoureraient l'échantillon à analyser et se manifestent toujours à des températures basses, quelque soient la nature chimique des corps en présence. Les différents procédés utilisant l'adsorption physique de gaz à basse température sont fondés sur les travaux de Brunauer, Emmett et Teller, plus connus généralement sous les initiales BET.

Le calcul de la surface spécifique se base sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminé expérimentalement. Il est donc possible de définir la quantité de gaz adsorbé en une monocouche complète, puis de calculer l'aire de cette couche, donc la surface spécifique de la poudre ou du solide

L'équation pour l'adsorption physique d'un gaz sur un solide -dite équation BET- permet de déterminer le volume adsorbé en monocouche: V_0 . Une fois ce volume connu, la surface spécifique de l'échantillon est obtenue par l'équation:

$$S = \sigma \cdot N_A \cdot V_0 / M$$

Avec:

- σ : L'aire de la section moyenne de la molécule adsorbée.
- N_A : nombre d'Avogadro.
- V_0 : Volume de gaz nécessaire pour l'établissement d'une mono couche complète.
- M : Masse atomique de l'azote.

L'adsorbat le plus couramment utilisé pour la détermination des surfaces spécifiques est l'azote à 77. Le modèle d'adsorption de Brunauer, Emmett et Teller (BET) est décrit par la formulation mathématique suivante :

$$\frac{P/P_0}{V(1 - \frac{P}{P_0})} = \frac{C - 1}{V_0 \cdot C} \times \frac{P}{P_0} + \frac{1}{V_0 \cdot C}$$

Où :

- V : volume total de gaz adsorbé à la pression mesurée P .
- V_0 : volume nécessaire pour recouvrir la surface d'une couche mono moléculaire de gaz
- P_0 : est la pression saturante du gaz à la température d'adsorption



- C : constante physique égale à : $e^{\frac{E_1+E_2}{RT}}$ où E_1 et E_2 sont respectivement l'énergie d'adsorption de la première couche et l'énergie de condensation de gaz

En portant le premier membre de cette équation en ordonnée et $\frac{P}{P_0}$ en abscisse, on obtient une droite de pente $(C-1)/(V_0.C)$ et dont l'ordonnée à l'origine est $1/V_0.C$. Le volume V_0 peut être calculé à partir de ces valeurs. L'équation de B.E.T est applicable pour des pressions relatives P/P_0 comprises entre 0,05 et 0,35. Une fois le volume V_0 est calculé, la surface spécifique S_{BET} peut être alors déduite.

