



République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université Constantine 1
Département de physique



N°d'ordre :.....

Série :.....

Thèse

Présentée pour obtenir le titre de Doctorat en sciences

Spécialité : Sciences des Matériaux

Intitulée

Etude et caractérisation des spinelles CuAl_2O_4 et MgAl_2O_4 synthétisés par différentes techniques

Par

FATIMA MOULLA

Soutenue le :18/ 06 /2023

Devant Le jury composé de :

Présidente	W. Chékirou	Prof. Université Constantine1
Rapporteur	N. Boukheit	Prof. Université Constantine1
Examineurs	B. Boudine	Prof. Université Constantine1
	A. Djelal	MCA. ENSC Assia Djebar
	Y. Aouabdia	MCA. ENSC Assia Djebar
	A. Hayoune	MCA. ENP Constantine

Remerciements

Mes Remerciement vont en premier lieu à ALLAH le tout Puissant pour la santé, la volonté et la patience qu'il m'a donné le long de ses années.

*Ce travail a été effectué au sein du laboratoire de recherche de Thermodynamique et traitements de Surfaces des Matériaux sous la direction de Monsieur **A. KARAALI** professeur à Université Constantine1.*

*Je tiens à exprimer mes remerciements à mon encadreur Monsieur **N. BOUKHEIT** Professeur a Université Constantine1 pour sa compréhension et ses conseils durant tout la période de préparation de ce travail.*

*Je remercie très sincèrement le professeur **W. CHEKIROU** Professeur Université Constantine1 pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de soutenance.*

*Je tiens à gratifier les membres de jury : **B. BOUDINE** Professeur Université Constantine1, **A. DJELAL** Maître de conference ENS Constantine, **Y. AOUABDIA** Maître de conference ENS Constantine et **A. HAYOUNE** Maître de conference, Ecole polytechnique Constantine pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail en acceptant de l'examiner.*

Je souhaite plus particulièrement remercier chaleureusement mes parents qui m'ont toujours assisté affectivement et moralement, ainsi que Salah pour sa sagesse et compréhension et mes enfants, et je n'oublié pas mes collègues de laboratoire.

Enfin, je remercie toute les personnes qui ont participées de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicace

A mes parents,

A mon Epoux et mes Enfants,

A ma famille et belle famille,

Et à tous ceux qui m'ont soutenu.

Sommaire

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

Chapitre I: Revue bibliographique

I.1 Généralité sur les oxydes mixtes.....	5
I.2 Les structures des oxydes mixtes.....	5
I.3. Les deux types d'oxydes métalliques.....	6
I.3.1 Oxydes métalliques types n et types p.....	6
I.3.2 Oxydes métalliques simples et complexes.....	7
I.4. Propriétés des nanoparticules d'oxydes métalliques.....	8
I.5. Application des oxydes métalliques.....	8
I.6. Classification des oxydes mixtes.....	9
I.6.1. Classification chimique	9
I.6.1.1. Les oxydes acides	9
I.6.1.2. Les oxydes basiques	9
I.6.1.3. Les oxydes amphotères (ou indifférents)	9
I.6.1.4. Les oxydes salins	10
I.6.1.5. Les sous-oxyde	10
I.6.2. Classification structurale.....	10
I.6.2.1. Les pyrochlores	10
I.6.2.2. les pérovskites	11
I. 6. 2. 3. Les Delafossites $CuAlO_2$	14
I.6.2.4. Oxydes de structure spinelle	16
I.6.2.4.1. Structure cristalline.....	16
I.6.2.4.2. Types des spinelles	20
I.6.2.4.3. Propriétés des spinelles.....	24
I.6.2.4.4. Applications des oxydes de type spinelle AB_2O_4	29
I.7. La photo-catalyse.....	30
I.7. 1 La photo-catalyse.....	30
I.7.2. Avantages de la photo-catalyse.....	31
I.7.3 Paramètres influençant la photocatalyse.....	31
Bibliographie.....	35

Chapitre II: Protocoles expérimentaux et méthodes

II. 1. Introduction	44
II. 2. Synthèse des spinelles $MgAl_2O_4$ et $CuAl_2O_4$ par la voie Sol-Gel	44
II.2.1. Introduction.....	44
II.2.2. Procédé sol-gel.....	44
II.2.3. Matériaux utilisés	46
II.2. 4. Synthèse de la poudre de spinelle $CuAl_2O_4$	47
II.2. 5. Synthèse de la poudre de spinelle $MgAl_2O_4$	48
II.3. Méthode classique d'élaboration de poudre: réaction à l'état solide.....	50
II.4. Synthèse de l'interface Cu/Al_2O_3 par réaction à l'état solide.....	50
II.5. Etude de la photodegradation sur $CuAl_2O_4$ et $MgAl_2O_4$	52
II.6. Méthodes de caractérisations.....	52
II.6.1. Analyses Thermiques par DSC, ATG.....	52
II.6.2. Diffraction des rayons X-Méthode des poudres.....	53
II.6.3. Spectroscopie infrarouge.....	55
II.6.4. Spectroscopie Raman.....	57
II.6.5. Microanalyseur à sonde électronique.....	58
II.6.6. Spectrophotométrie UV-Visible.....	59
Bibliographie.....	61

Chapitre III : Résultats et Discussions

III.1. Introduction.....	63
III.2. Caractérisation des poudres $CuAl_2O_4$ et $MgAl_2O_4$	63
III.2.1. Analyse thermique (ATG/DSC) de l'échantillon $CuAl_2O_4$	63
III.2.2 Analyse thermique (DSC/ ATG) de l'échantillon $MgAl_2O_4$	64
III.2.3. Analyses par diffraction des rayons X des poudres $CuAl_2O_4$	66
III.2.4. Analyses par diffraction des rayons X des poudres $MgAl_2O_4$	70
III.2.5. Etude des pastilles préparé à partir des deux échantillons.....	74
III.2.6. Caractérisation par spectroscopie Raman de l'échantillon $CuAl_2O_4$ calciné à $900^\circ C$	78
III.2.7. Caractérisation par spectroscopie Raman de l'échantillon $MgAl_2O_4$ calciné à $900^\circ C$	79

III.2.8. Analyses par spectroscopie infrarouge des poudres CuAl_2O_4	81
III.2.9. Analyses par spectroscopie infrarouge des poudres MgAl_2O_4	82
III.3. Microstructure de l'interface $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$	83
III.3. 1. Caractérisation structurale de l'interface par diffraction des R.X.....	84
III.3.2. Caractérisation structurale par microsonde.....	87
III.3.3. Caractérisation de l'interface $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ par spectroscopie Raman.....	91
III.4. Activité photocatalytique.....	94
III.4.1. Courbe d'étalonnage.....	94
III.4. 2. Interaction Polluant-Lumière UV (Photolyse directe).....	96
III.4. 2.1. Etude cinétique de la photolyse de BM	96
III.4.3. Etude de la dégradation photocatalytique du BM en solution aqueuse.....	98
III.4. 3.1. Photodégradation du BM par CuAl_2O_4	98
III.4.3.2. Photodégradation du BM par MgAl_2O_4	100
Bibliographie	103
Conclusion général	109

Liste des abréviations et nomenclature

- BV : bande de valence
- BC : bande de conduction
- U.R.S.S : Union des républiques socialistes soviétiques
- LED : diodes électroluminescentes
- PLD : dépôt laser pulsé
- T : tétraédriques
- O : octaédriques.
- E_g : énergie de gap
- $h\nu$: l'énergie du photon
- $MgAl_2O_4$: aluminat de magnésium
- $CuAl_2O_4$: aluminat de cuivre
- A : absorbance
- T : la transmittance
- I_0 : Intensité lumineuse incidente
- I : Intensité lumineuse transmise
- ℓ : longueur de trajet optique (cm).
- ε : coefficient d'absorption molaire ($m^3 \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$).
- ATG : analyse thermogravimétrique
- DSC : différentiel scanning calorimétrie
- K : constante de vitesse de réaction de premier ordre (min^{-1})
- C_0 : concentration du colorant à $t = 0$ min ($mol \cdot L^{-1}$)
- DRX : diffraction des rayons X
- (FT-IR) : infrarouge à transformée de Fourier
- BM : Blue de Méthylène
- C : concentration du colorant à un instant t
- λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.

- $d(hkl)$: Distance interréticulaire d'une famille de plans du réseau cristallin.
- n : nombre entier.
- b : diamètre moyen des cristallites.
- β : la largeur à mi-hauteur du pic.
- θ_{hkl} : l'angle de diffraction de la raie (hkl)
- B : le facteur de forme.

Liste des tableaux

Chapitre I: Revue bibliographique

Tableau I. 1: Rayon ionique de quelques ions	6
Tableau I. 2: relation entre le rapport rayon du cation et celui de l'anion avec l'environnement du cation	6
Tableau I. 3: liste des principaux oxydes métalliques	7
Tableau I. 4: Positions des différents sites dans l'espace $Fd3m$	20
Tableau I. 5: Énergie de stabilisation en symétrie Oh et Td en fonction du nombre	22
Tableau I. 6: Paramètres γ de quelques spinelles	23

Chapitre II: Protocoles expérimentaux et méthodes

Tableau II. 1: Produits utilisés pour la synthèse des spinelles $CuAl_2O_4$	46
Tableau II. 2 : Produits utilisés pour la synthèse des spinelles $MgAl_2O_4$	46
Tableau II. 3: Teneur en impureté de l'alumine Degussa	51

Chapitre III : Résultats et Discussions

Tableau III. 1: Taille moyenne des cristallites pour différentes températures de l'échantillon $CuAl_2O_4$	70
Tableau III. 2: Taille des cristallites pour les différentes températures de calcination de l'échantillon $MgAl_2O_4$	73
Tableau III. 3: Taille des cristallites pour les différentes températures de calcination des corps $MgAl_2O_4$ et MgO	73
Tableau III. 4 : Comparaison du résultat obtenu avec la littérature	81
Tableau III. 5: Taille des cristallites de $CuAlO_2$, $CuAl_2O_4$ et Cu_2O	87
Tableau III. 6: Concentration des différents éléments dans la structure dendritique	89
Tableau III. 7: Concentration des différents éléments dans la matrice	90

Tableau III. 8: Concentration des différents éléments dans l'oxyde mixte CuAlO_2 91

Tableau III. 9: Concentration des différents éléments dans la phase spinelle CuAl_2O_4 91

Liste des Figures

Chapitre I: Revue bibliographique

Figure I.1: Structure pyrochlore	10
Figure. I. 2: Maille élémentaire idéale de la pérovskite simple cubique ABO_3	11
Figure. I. 3 : Arrangement des atomes dans un oxyde de structure perovskite ABO_3	12
Figure. I. 4: Empilement des octaèdres BO_6	13
Figure I. 5: Distorsion dans les perovskites (le cation A n'est pas représenté)	14
Figure I. 6: Structure delafossite de l'oxyde $CuAlO_2$: Les atomes de cuivre (sphères noires) sont en coordination 2 tandis que les atomes d'aluminium (sphères grises) sont en coordination 6	15
Figure I. 7: Structure Delafossite $CuAlO_2$ rhomboédrique 3R	15
Figure I. 8: structure du spinelle de référence $MgAl_2O_4$ et sites interstitiels tétraédrique et octaédrique	17
FigureI.9: Représentation 3D de polyèdres de coordination tétraédriques et octaédriques	18
FigureI.10: (a) Partage d'un oxygène (en blanc) entre les différents polyèdres dans la structure spinelle $MgAl_2O_4$, (b) l'environnement direct d'un site tétraédrique dans un spinelle	
Figure I. 11: Représentation de la maille de paramètre a selon la direction [001]	19
Figure I. 12 : Levée de la dégénérescence des orbitales d	20
Figure I. 13: Structure électronique des solides	25
Figure I. 14 : Représentation des trois types de matériaux selon la largeur du gap	26
Figure I. 15 : Processus de la photo-catalyse	31

Chapitre II: Protocoles expérimentaux et méthodes

Figure II. 1 : la méthode sol-gel et ses produits	45
Figure II. 2 : Plaque chauffante à agitation magnétique	47
Figure II. 3 : Différentes étapes de la synthèse du spinelle CuAl_2O_4	48
Figure II. 4 : Différentes étapes de la synthèse du spinelle MgAl_2O_4	49
Figure II. 5 : Schéma montrant le dispositif selon lequel l'échantillon a été réalisé	50
Figure II. 6 : appareil Netzsch (DSC STA 449F3)	53
Figure II. 7 : Schéma de la loi de Bragg	54
Figure II. 8 : représentation schématique d'une raie de diffraction	55
Figure II. 9 : appareil Nicolet Avatar	56
Figure II. 10 : représentation schématique du principe la spectroscopie infrarouge	56
Figure II. 11 : représentation schématique du principe la spectroscopie Raman	57
Figure II. 12 : représentation schématique du principe d'un microanalyseur à sonde électronique type Camébox	58
Figure II. 13 : schéma du fonctionnement de la spectroscopie UV-Visible	59

Chapitre III : Résultats et Discussions

Figure III. 1 : Courbe ATG-DSC de l'échantillon CuAl_2O_4	64
Figure III. 2 : Courbe TG -DSC de l'échantillon MgAl_2O_4	65
Figure III. 3 : Diffractogrammes de l'échantillon CuAl_2O_4 calciné à 450°C - 900°C	67
Figure III. 4 : La deconvolution des pics situés à 35.34° et 38.48° de l'échantillon CuAl_2O_4 calciné à 550°C	68
Figure III. 5 : Deconvolution de pic situé à $2\theta=36.99^\circ$ de l'échantillon CuAl_2O_4 calciné à 900°C	69

Figure III. 6: Diffractogrammes de l'échantillon $MgAl_2O_4$ calciné dans le domaine de température 700 °C -1200 °C	71
Figure III. 7: Déconvolution du pic situé à $2\theta = 44.89^\circ$ de l'échantillon $MgAl_2O_4$ (a) calciné à 700 °C (b) calciné à 900°C (c) calciné à 1000°C	72
Figure III. 8. : Diffractogrammes du Pastille $MgAl_2O_4$ frittée à 900°C à l'air	74
Figure III. 9: Diffractogrammes (1) de la poudre $CuAl_2O_4$ calciné à 900°C (2) Pastille $CuAl_2O_4$ non frittée (3) Pastille $CuAl_2O_4$ frittée à 900°C à l'air	75
Figure III. 10: Élargissement du pic principal de la poudre (a) et des pastilles frittées (b) et non frittées (c)	77
Figure III. 11 : Spectre Raman de l'échantillon $CuAl_2O_4$ calciné à 900°C	78
Figure III. 12 : Spectre Raman de l'échantillon $MgAl_2O_4$ calciné à 900°C	80
Figure III. 13 : Spectre infrarouge des oxydes $CuAl_2O_4$ calcinées à 900°C	82
Figure III. 14 : Spectre infrarouge des oxydes $MgAl_2O_4$ calcinées à 900 °C	83
Figure III. 15: Diagramme de diffraction des Rayons X de la zone d'interaction	84
Figure III. 16 : Représentation schématique du mécanisme qui contrôle la croissance de l'oxyde mixte	85
Figure III. 17: Deconvolution of the reflection located at $2\theta = 37.09$	86
Figure III. 18 : Micrographies montrant: (a) la zone d'interaction, (b) la zone d'interaction de l'interface Cu /Alumine	88
Figure III. 19: Micrographie montrant la distribution d'Al, Cu et Si dans la zone liquide de l'interface (b) Distribution du Si, (c) Distribution de Al, (d) Distribution du Cu	89
Figure III. 20: Spectre Raman de l'oxyde mixte $CuAlO_2$ (a) et du Spinelle $CuAl_2O_4$ (b)	92
Figure III. 21: Spectre Raman de la matrice	93
Figure III. 22 : Spectre Raman de la dendrite	94
Figure III. 23: Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène	95
Figure III. 24 : photolyse directe du bleu de méthylène	96

Figure III. 25 : Cinétique de dégradation du bleu de méthylène par photolyse	97
Figure III. 26 : Vitesse de la réaction de photolyse directe du BM	98
Figure III. 27 : Variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde du bleu de méthylène par CuAl_2O_4	99
Figure III. 28: cinétique de dégradation de bleu de méthylène par CuAl_2O_4	100
Figure III. 29 : Vitesse de dégradation de bleu de méthylène par CuAl_2O_4	100
Figure III. 30 : Variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde du bleu de Méthylène par MgAl_2O_4	101
Figure III. 31 : cinétique de dégradation de bleu de méthylène par MgAl_2O_4	102
Figure III. 32: Vitesse de dégradation de bleu de méthylène par MgAl_2O_4	102

Introduction générale

Dans cette étude nous présentons une synthèse sur les nanotechnologies qui ont vu l'émergence qui couvre un vaste domaine de la synthèse contrôlée et de l'étude des propriétés nouvelles et des applications multiples de la matière à l'échelle nanométrique notamment en microélectronique moderne, dans les dispositifs optiques, électroniques, magnétiques, l'ingénierie des tissus osseux ou comme catalyseurs, dans la joaillerie et l'horlogerie de luxe en remplacement le saphir et le verre ainsi que dans le traitement et le stockage des déchets nucléaires. A Ce jour, les efforts consentis avec des motivations différents mais complémentaire par diverses techniques expérimentales ont prouvé que la taille nanométrique permet non seulement une amélioration considérable des performances du matériau mais également de lui conférer de nouvelles propriétés, et d'autre part, leur étude fait appel à des disciplines issus de tous les domaines des sciences (physique, chimie, etc.).

En ce début du 21^{ème} siècle un certain nombre d'études expérimentales approfondies ont été et sont encore menées sur une variété d'oxydes de structures nanométriques utilisés comme catalyseurs en vue de contrôler la forme et la taille des nanoparticules. La maîtrise de ces deux facteurs devrait conduire au de développer de nouveaux catalyseurs non «empoisonnable » et peu coûteux et d'améliorer en réactivité et en sélectivité. Ainsi, la maîtrise de la synthèse et la connaissance des propriétés des nanomatériaux ont déjà montré que les changements des propriétés des nanoparticules observées sont dû à deux principaux facteurs: le rapport surface/volume très important et une prédominance des effets quantiques «effet de confinement» due à la taille réduite.

D'autre part, des activités de recherche se sont intensifiées sur les matériaux à changement de phase (MCP) pures et dopés avec des semi-conducteurs de type oxydes métalliques nanométriques. Ces matériaux prennent une place de plus en plus importante à cause de leur utilisation potentielle en énergétique pour évacuer la chaleur dans les panneaux solaires photovoltaïques lors du changement de phase en vue d'optimiser leur rendement électrique.

La revue ne serait pas complète si on ne mentionnait pas l'utilisation récente des spinelles de nickel et de cuivre en catalyse. En effet, ces dernières années ces matériaux ont montré des propriétés catalytiques intéressantes en présence de gaz réducteurs tels que le méthane (CH_4) ou le monoxyde de carbone (CO) Suivant le type de capteur, le matériau actif peut être une poudre ou un film mince. Par ailleurs, l'oxyde Mixte CuAlO_2 considéré

Introduction générale

comme nouvelle génération de matériaux, possède d'excellentes propriétés telles que la conductivité électrique de type p et les transparences optiques dans le visible. Ces deux propriétés ont déjà conduits à la fabrication des jonctions pn transparentes qui peuvent avoir des applications potentielles comme les cellules solaires, des diodes électroluminescentes (LED).

Dans ce travail, essentiellement expérimental, compte tenus des techniques physiques nouvelles qui permettent d'accéder à une échelle plus fine des phénomènes, nous nous intéressons particulièrement à la synthèse et à la caractérisation par différentes techniques des aluminates de cuivre et magnésium nanométriques du fait que ces matériaux attirent l'attention d'un nombre croissant de chercheurs en raison de leurs propriétés uniques différentes de celle des métaux à l'état massif et sont peu coûteux à cause de leurs matières premières moins critiques. Ils se caractérisent par leurs remarquables propriétés suivantes: propriétés physico-chimiques et mécaniques importantes (température de fusion élevée ~ 2135 °C, haute dureté (>16 GPa), bonne résistance aux chocs thermiques, haute résistance mécanique à froid et à chaud (180 MPa), bonne résistance à la corrosion, bonne transmission optique (UV-Visible-IR).

Pour clore cette revue nous pouvons mentionner qu'à ce jour, les nombreuses investigations ont conduit à la synthèse sous différentes formes d'une grande variété d'oxydes sous différentes formes : matériaux denses, poudres, aérogels (séchage supercritique), fibres, composites, gels poreux ou membranes, et, bien entendu, films ou couches minces. Ces oxydes à haute performances trouvent un regain d'intérêt notamment dans des technologies de pointe dans des domaines aussi variés que l'optique l'électronique.....

Le manuscrit présenté est organisé en trois chapitres:

- Dans le premier chapitre nous présentons une synthèse bibliographique des oxydes afin que les résultats présentés par la suite puissent être discutés pleinement à la lumière des possibilités et des limites expérimentales.
- Le deuxième chapitre présente les différentes techniques de synthèse des oxydes. Nous décrivons les techniques expérimentales de caractérisations utilisés dans notre étude.

Introduction générale

- Le troisième chapitre, est réservé à la présentation de l'intégralité des résultats que nous avons obtenus sur les deux spinelles MgAl_2O_4 , CuAl_2O_4 et de l'oxyde mixte CuAlO_2 .

Chapitre I

Revue bibliographique

I.1 Généralité sur les oxydes mixtes

Les oxydes mixtes (appelés aussi oxydes métalliques ou matériaux inorganiques) sont des substances d'une grande importance pratique. Ces oxydes constituent de nombreux minerais couramment employés dans de nombreuses réactions. Par ailleurs, à cause de leur utilisation potentielle en industrie, ces matériaux sont synthétisés par différentes techniques. (Oxydes réfractaires, pigments, propriétés catalytiques, acides, basiques,...etc.).

Les oxydes métalliques sont des phases solides homogènes comportant plusieurs types de cations métalliques d'états d'oxydation différents. Les cations se combinent avec les ions oxydes O^{2-} pour donner des structures cristallographiques. Ils sont caractérisés par une répartition régulière et périodique de différentes espèces (cations et anion). Cependant, du fait de l'existence des impuretés et des défauts, il nous arriverait de découvrir que le réseau est loin d'être parfait, mais il souffre de quelques anomalies.

Les méthodes de préparation, la nature chimique des cations ainsi que la composition chimique de ces oxydes sont d'une importance fondamentale. Ces cations entraînent des variations de certaines propriétés telles que la structure cristallographique, la conductivité électrique et la surface spécifique, induisant ainsi des modifications importantes du comportement électrochimique de ces matériaux.

Actuellement la classification des oxydes repose sur le nombre de cations impliqués dans sa composition. Ainsi, on distingue les oxydes mixtes binaires, ternaires, quaternaires. Notons que différentes techniques expérimentales permettent d'atteindre un même oxyde [1]

I.2 Les structures des oxydes mixtes

La plupart des oxydes métalliques sont parmi les plus anciens des matériaux. De plus, ils ont une description cristallographique correcte. C'est la raison pour laquelle l'oxyde est généralement considéré comme un prototype. Très souvent la structure de type NaCl est très commune pour les oxydes de formule MeO ; c'est le cas des oxydes des métaux de la colonne II (MgO , CaO , BaO , SrO) et de nombreux oxydes des métaux de transition (VO , MnO , CoO , NiO ...). Par ailleurs, il a été également montré que les cations se logent toujours dans des sites cristallographiques (tétraédriques et octaédriques) du réseau des ions oxydes.

Dans les oxydes ternaires, les trois éléments sont l'anion O^{2-} et deux cations. Ceci devrait conduire à des différences des rayons ioniques importantes. Dans un oxyde de type NaCl les anions O^{2-} cristallisent selon un réseau FCC. Il y a donc 4 atomes d'oxygène qui forment le sous-réseau anionique, induisant 4 sites octaédriques (O) et 8 sites tétraédriques

(T) par maille. Quelle que soit la nature de l'anion et des cations qui forme l'oxyde, le rayon d'interstice est très petit par rapport au rayon du cation hôte. Cette hypothèse permettrait d'expliquer que le fait du paramètre de la maille réelle observé dans les oxydes est très supérieur à celui de l'empilement compact des anions O^{2-} .

Ion	O^{2-}	Ti^{4+}	Ti^{2+}	Al^{3+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Ca^{2+}
Rayon/nm	0,14	0,061	0,086	0,053	0,064	0,078	0,11

Tableau I.1: Rayon ionique de quelques ions [2]

Rapport $r+/r$	> 1	1- 0,732	0,732-0,414	0,414-0,225
Environnement	dodécaédrique	Cubique	octaédrique	tétraédrique
Coordinnence	12	8	6	4

Tableau I.2: relation entre le rapport rayon du cation et celui de l'anion avec l'environnement du cation [3].

I.3. Les deux types d'oxydes métalliques

I.3.1. Oxydes métalliques types n et types p

En règle générale, les structures cristallines des oxydes métalliques dépendent directement des structures électroniques représentées par un diagramme de bandes d'énergies. Ce dernier est établi à partir des niveaux atomiques des éléments qui composent l'oxyde. Ainsi les nombreuses études réalisées sur ce sujet ont montré que les différents niveaux ou « bandes » sont séparées par des énergies interdites. Par suite, une classification simple des oxydes a été proposée:

Dans la première catégorie, on aura un oxyde isolant si tous les états liants (la dernière bande occupée) est totalement pleine et séparée de la première bande vide (niveau antiliant) par une bande interdite de plusieurs eV.

Les semi-conducteurs sont analogues aux isolants, sauf que la dernière bande pleine, ou bande de valence (BV) est séparée de la première bande vide, ou bande de conduction (BC), par une bande interdite inférieure à 3 eV, permettant une excitation des électrons de BV vers BC.

Deux classifications des oxydes semi-conducteurs peuvent être envisagées:

Les semi-conducteurs types p (conductions par trous). Ces oxydes sont très souvent instables à cause de leur tendance à échanger facilement des oxygènes de leur réseau avec l'air. Cette propriété est à l'origine de l'utilisation des types p dans les capteurs d'oxygène à haute température [4, 5, 6].

Les semi-conducteurs types n (conductions par électrons). Comparativement aux types p, ces oxydes sont plus stables. De plus, le fait d'être favorables à la chimisorption, ces matériaux se retrouvent en place privilégiée des applications de type capteurs de gaz.

Oxyde métallique de type n	Oxyde métallique de type p
SnO ₂	NiO
WO ₃	PdO
ZnO ₂	La ₂ O ₃
TiO ₂	TeO ₂
In ₂ O ₃	Ag ₂ O
Ta ₂ O ₃	BaTiO ₃

Tableau I.3: liste des principaux oxydes métalliques.

I.3.2. Oxydes métalliques simples et complexes

Il est admis que le caractère fortement ionique est à l'origine des remarquables propriétés des oxydes métalliques. En effet, ce caractère est assez bien connue depuis la fin du 19^{ème} siècle puisque l'énergie de liaison correspondant en première approximation au bilan des interactions coulombiennes attractives et répulsives qui s'établissent entre les diverses espèces d'ions présents dans le cristal. On peut considérer du point de vue composition deux familles d'oxydes:

Les oxydes métalliques simples. Ils sont constitués par association d'un cation avec un anion comme: ZnO, FeO, SnO₂, TiO₂, SiO₂,....

Les oxydes métalliques mixtes. Ils sont constitués par association de deux ou plusieurs cations avec un anion comme: BaTiO₃, CaTiO₃, Mg₂SiO₄,

I.4. Propriétés des nanoparticules d'oxydes métalliques

Les oxydes comme (SnO_2 , TiO_2 , ZnO ,...) sont des semi-conducteurs à grand gap dont la conductivité est dépendante de la nature du gaz environnant. Cette propriété trouve son origine dans des phénomènes d'adsorption-désorption à la surface des grains d'oxydes. Ces phénomènes sont généralement accompagnés de transferts électroniques entre la molécule adsorbée et le matériau semi-conducteur, modifiant sa conductivité. Ainsi, la présence d'un gaz réducteur (CO , hydrocarbures, H_2 , vapeur d'alcool...), va entraîner une augmentation de la conductivité de l'oxyde métallique alors que la présence d'un gaz oxydant (NO_2 , O_3) se traduira par un comportement inverse. Les phénomènes sont réversibles et peuvent donc être exploités pour la détection de gaz. Le seuil de détection ainsi que la rapidité et de la reproductibilité de la réponse sont étroitement dépendant du matériau utilisé et tout particulièrement de sa composition, de sa morphologie qui doit être contrôlée à l'échelle nanométrique et de son état de surface.

I. 5. Application des oxydes métalliques

Les oxydes métalliques suscitent depuis plusieurs années un grand intérêt en raison de leurs remarquables propriétés liées directement dans divers applications. Ces applications sont nombreuses elles concernent divers domaines de la technologie; notamment en microélectronique, industrie photovoltaïque, capteur de gaz, anticorrosion, peinture, biotechnologie, photo catalyse, nanotechnologie,...dans cette dernière, les oxydes métalliques nanostructurés représentent un secteur d'activité en constante évolution. Ils ont participé à la mini autorisation des systèmes dans lesquels ils sont intégrés, et nous ne pourrions jamais être en mesure de citer tous ces systèmes.

Les propriétés des oxydes métalliques sont liées fortement aux méthodes d'élaboration, de leurs compositions, de leurs formes mais aussi de la taille des cristallites [7-8]. En effet, La maîtrise des techniques permettant l'obtention d'un oxyde métallique avec des propriétés physico chimiques bien déterminées est un paramètre important. Ils peuvent contribuer à l'amélioration des propriétés. Ainsi, il a été montré que la technique Sol-Gel utilisant des sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorure) en solution aqueuse avec addition d'acide citrique [9,10] constitue la voie privilégiée du fait que les poudres obtenus sont ultra pures et peuvent être produites à des températures de calcination relativement basses.

En résumé, l'ensemble des études réalisées ont déjà montré que les cristallites

d'oxydes doivent en particulier présenter les caractéristiques suivantes:

- ❖ Une composition chimique bien définie.
- ❖ Une taille homogène.
- ❖ Une morphologie adaptée aux applications.

La propriété la plus importante des oxydes solides cristallisés repose sur l'arrangement régulier de nano objets qui peuvent se présenter sous différentes configuration : monolithes, poudre, particules, fibres ou tubes et couches minces.

I.6. Classification des oxydes mixtes

Actuellement deux classifications sont proposées. Une première basée sur la réaction acido-basique des oxydes et une seconde sur les caractéristiques morphologiques.

I.6.1. Classification chimique

Compte tenu de la diversité des propriétés des oxydes métalliques cinq grandes catégories ont été proposé:

I.6.1.1. Les oxydes acides

Les oxydes acides sont formés à partir d'un non-métal lié par une liaison covalente à une molécule d'oxygène. Les oxydes acides par réaction avec l'eau formant un oxyacide. Ainsi l'oxyde se comporter en tant que solution acide.

I.6.1.2. Les oxydes basiques

Ils sont formés par association d'un métal avec l'oxygène. Les oxydes des éléments moins électronégatifs tendent à être basiques, appelé aussi anhydrides basiques. L'ajout de quelques pourcentages de l'oxyde à l'eau permet d'obtenir des hydroxydes basiques. On retrouve dans cette catégorie d'oxyde, ceux qui contiennent le moins d'oxygène. Par exemple Na_2O , CaO , MnO .

I.6.1.3. Les oxydes amphotères (ou indifférents)

Ils possèdent un comportement basique au contact des acides et un comportement acide au contact des bases. Ainsi, ZnO donne un sel de zinc ZnCl_2 ou zincate (Na_2ZnO_2) suivant les cas.

I.6.1.4. Les oxydes salins

Ce sont ceux dans lesquels l'élément antagoniste de l'oxygène est considéré comme ayant deux nombres différents d'oxydation: ainsi Fe_3O_4 oxyde de fer (II, III) que l'on a appelé oxyde salin ou ferrite ferreux.

I.6.1.5. Les sous-oxyde

Ils se décomposent spontanément ou par chauffage en donnant un oxyde supérieur à l'élément autre que l'oxygène. (Exemple: L'oxyde cuivreux Cu_2O).

I.6.2. Classification structurale

La classe des oxydes mixtes des métaux comporte plusieurs familles où ils ont des caractéristiques distinctes mais se convergent dans d'autres. Parmi les familles des oxydes mixtes, peut-être, les plus importants qui ont de larges applications sont: les pyrochlores, les pérovskites, les spinelles et les delafossites.

I.6.2.1. Les pyrochlores

Les pyrochlores sont une famille de minerais de composition chimique idéale $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ou $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6$. La structure est décrite par une maille cubique à faces centrées de groupe d'espace $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ [11]. Les pyrochlores peuvent avoir des propriétés physiques, pouvant aller des isolants électriques aux matériaux supraconducteurs. Etant donné cette diversité des propriétés les pyrochlores sont principalement utilisés dans de nombreuses applications technologiques, on peut citer la conduction ionique, la neutralisation des déchets nucléaires, les conducteurs ioniques et électriques.

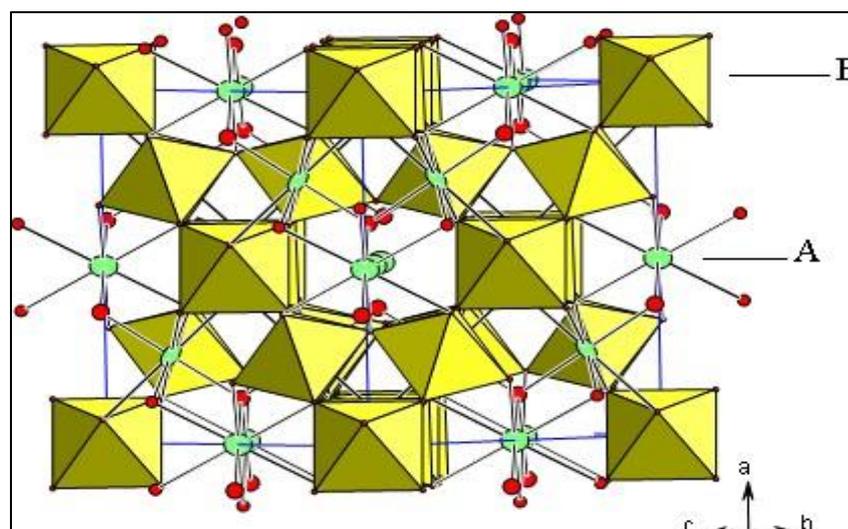


Figure I.1: Structure pyrochlore

I.6.2.2. les pérovskites

Les pérovskites constituent une grande famille de matériaux cristallins de formule ABO_3 . Ce composé fut découvert pour la première fois pour le titanate de calcium $CaTiO_3$ en 1839 sur les Monts OURAL (en U.R.S.S) par le minéralogiste russe Gustav Rose qui l'a nommé "pérovskite" en hommage au ministre russe et également minéralogiste Count Lev Aleksevich Von Perovski. La structure pérovskite idéale ABO_3 est décrite par une maille cubique de groupe d'espace $Pm\bar{3}m$. Elle est caractérisée par l'association de gros cations A (alcalins, alcalinoterreux ou terres rares) situés aux sommets du cube (coordinaence 12), des cations B en coordinaence 6 (métaux de transitions plus petits) et les anions oxygène au centre de chaque face (figure I.2).

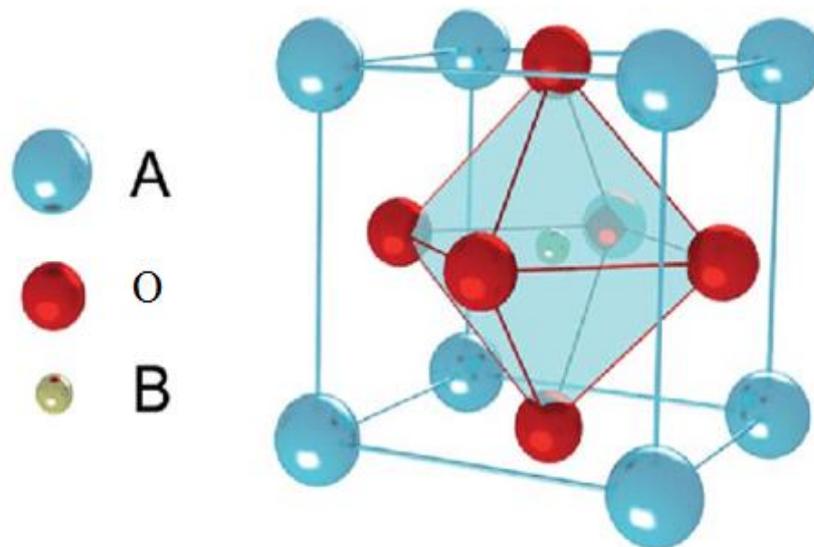


Figure. I.2: Maille élémentaire idéale de la pérovskite simple cubique ABO_3

La structure représentée dans la figure I.2 peut être caractérisée par une maille cubique comme précédemment où les cations de transition B (petites sphères noires) sont situés aux sommets du cube et le centre est occupé par le cation A alors que les atomes d'oxygène sont localisés au milieu des arêtes (figure I.3).

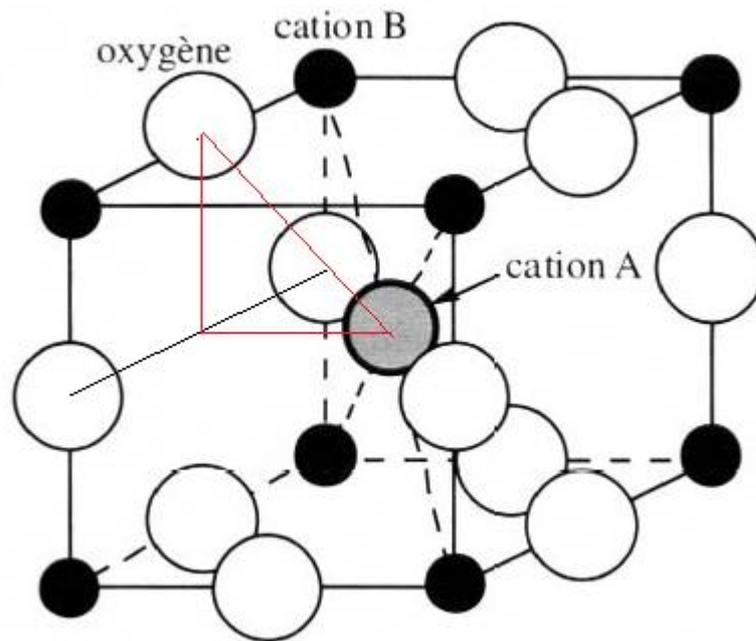


Figure. I.3 : Arrangement des atomes dans un oxyde de structure perovskite ABO_3

Nous remarquons sur la figure I.3 que le triangle rectangle (marqué sur la figure I.3 en rouge) est isocèle. La longueur du côté est (r_B+r_O) et celle de l'hypoténuse est (r_A+r_O) . On peut alors écrire (théorème de Pythagore):

$$2 (r_A+r_O)^2 = (r_B+r_O)^2 \quad (1)$$

Ceci conduit à définir les conditions géométriques pour que cette structure soit observée :

$$(r_A+r_O) / \sqrt{2} (r_B+r_O) = 1 \quad (2)$$

Cette condition a conduit Goldschmidt à définir un facteur géométrique quantitatif, appelé facteur de tolérance "t" ou facteur de Goldschmidt, qui quantifie l'écart à la structure idéale lorsque $t \neq 1$. Il est à noter que les limites du facteur de tolérance varient avec la charge des cations A et B.

$$t = (r_A+r_O) / \sqrt{2} (r_B+r_O) \quad (3)$$

Dans sa description classique, sous forme d'empilement de polyèdres, les anions Oxygènes et les cations B forment des octaèdres BO_6 régulières liés par leurs sommets suivant la direction $\langle 100 \rangle$ du cube (figure 2), il y a alternance des plans AO et BO_2 suivant

cette même direction aussi. Les cations A, de plus grande taille, se placent au centre de la large cavité cuboctaédrique formée par 8 octaèdres BO_6 (figure I.4).

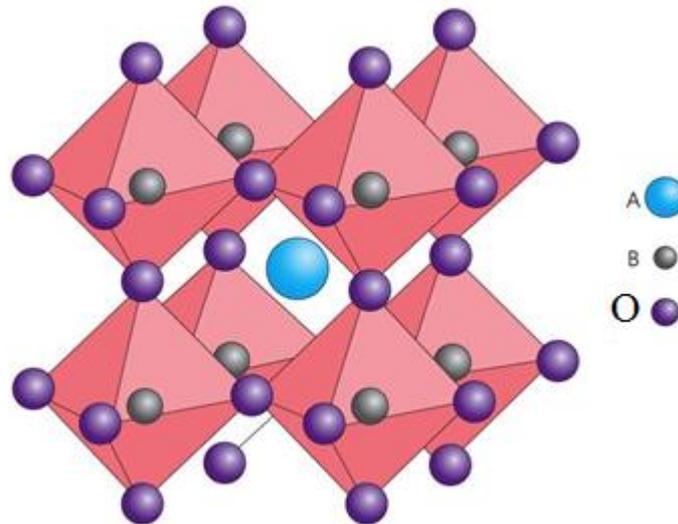


Figure. I. 4: Empilement des octaèdres BO_6

En s'inspirant de la littérature, on peut remarquer que le réseau pérovskite est un ensemble très compact qui présente une géométrie parfaitement tridimensionnelle. D'autre part, il ne permet pas la formation des interstitiels. En revanche, de nombreuses substitutions sont possibles sur les sites A ou B ou sur les anions oxygènes. Chaque composition ainsi obtenue peut présenter une structure pérovskite distordue, en fonction de la taille des ions occupant les sites A, B et O [12].

De cette hypothèse résulte deux types de pérovskites suivant l'occupation des sites A et B:

- Les pérovskites simples dont les sites A ou B sont occupés par un seul type d'atome BaTiO_3 , KNbO_3 , NaTaO_3 , PbTiO_3

- Les pérovskites complexes dont l'un des deux sites A ou B est occupé par deux types d'atomes : $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$, $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$.

Les matériaux pérovskites se caractérisent par le fait que la structure idéale est rarement rencontrée. En effet, le plus souvent les pérovskites présentent des formes distordues, dans lesquelles la symétrie est abaissée par la rotation des octaèdres BO_6 , leurs mailles présentent alors de légères déformations de type quadratique, rhomboédrique ou orthorhombique dues à une très faible modification des paramètres de la maille cubique (figure I.5). Ces distorsions induisent de très faibles déplacements par rapport à leur position d'équilibre. Ceci se traduit par une polarisation spontanée du matériau. De plus cette dernière est réorientable sous l'effet d'un champ électrique extérieur. Ainsi, les peroveskites

suscitent depuis plusieurs années un grand intérêt en raison de leurs remarquables propriétés ferroélectriques qui permettent d'envisager leur mise en œuvre dans des applications de transformation et de récupération d'énergie. Les propriétés ferroélectriques sont étroitement liées à leurs structures cristallines et plus exactement à leur groupe ponctuel (symétrie macroscopique) [13].

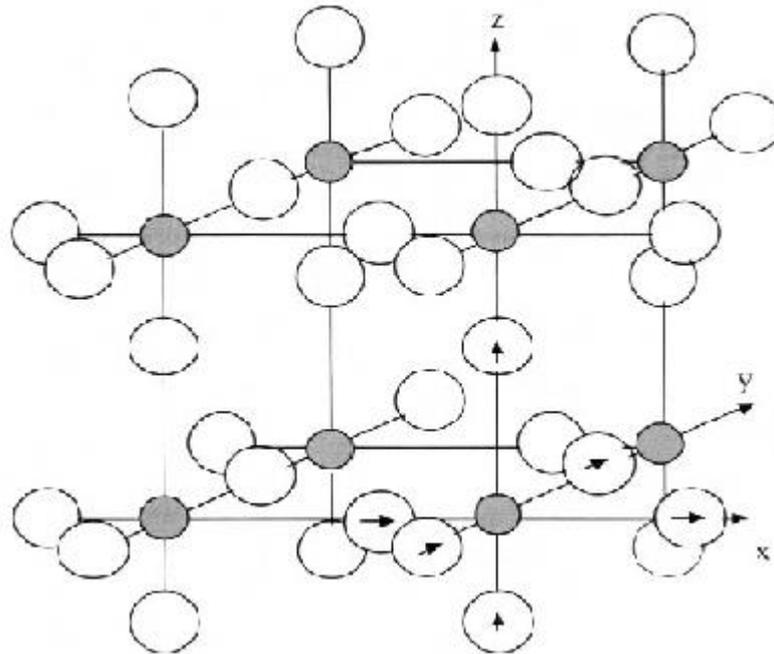


Figure I.5: Distorsion dans les perovskites (le cation A n'est pas représenté) [14].

Nous remarquons sur la figure I.5 que les atomes d'oxygène (sphères blanches) ne se trouvent plus au milieu des arêtes du cube mais se trouvent déplacés suivant:

- l'axe des x induisant une distorsion quadratique
- les axes x et y, la distorsion est orthorhombique
- les axes x, y et z, une distorsion rhomboédrique

I. 6. 2. 3. Les Delafossites CuAlO_2

La delafossite CuAlO_2 appartient à la famille des oxydes ternaires. La cellule la plus utilisée pour décrire la structure de la delafossite est une cellule rhomboédrique. La figure I.6 montre la maille rhomboédrique de l'oxyde mixte CuAlO_2 . La cellule est décrite par le groupe d'espace $R\bar{3}m$. Elle est caractérisée par l'association d'un cation monovalent Cu^+ , d'un cation trivalent Al^{3+} et quatre anions d'oxygène.

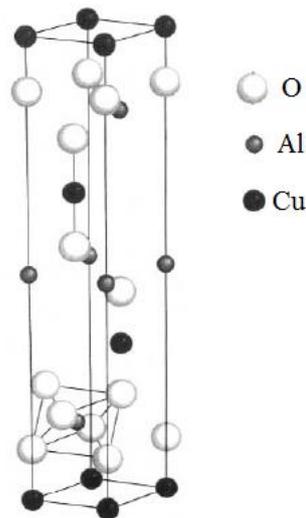


Figure I.6: Structure delafossite de l'oxyde CuAlO_2 : Les atomes de cuivre (sphères noires) sont en coordination 2 tandis que les atomes d'aluminium (sphères grises) sont en coordination 6.

L'oxyde peut aussi se décrire comme un empilement de couches de cations Cu^+ et de couches d'octaèdres AlO_6 . Chaque cation Cu^+ est linéairement coordonné à deux oxygènes appartenant aux couches d'octaèdres AlO_6 supérieure et inférieure Figure I.7 [11]

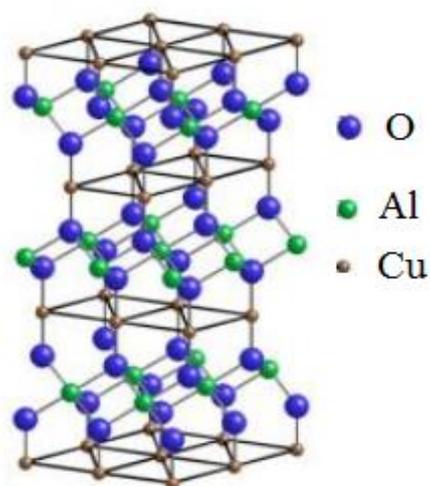


Figure I.7: Structure Delafossite CuAlO_2 rhomboédrique 3R.

En fait la figure I.6 montre bien qu'il y a une forte anisotropie qui permet de conférer à l'oxyde des propriétés bidimensionnelles remarquables. C'est la raison pour laquelle CuAlO_2 est considéré comme nouvelle génération de matériaux. Il possède d'excellentes propriétés telles que la conductivité électrique de type p [15- 18] et la transparence optique

dans le visible [19, 20]. Ces deux propriétés ont déjà conduit à la fabrication des jonctions pn transparentes qui peuvent avoir des applications potentielles comme les cellules solaires [21, 22] et les diodes électroluminescentes (LED) [23, 24]. Les couches minces de CuAlO_2 utilisées dans ces applications ont été préparées par diverses techniques telles que le dépôt laser pulsé (PLD) [25], la pulvérisation cathodique [26,27], le dépôt chimique en phase vapeur [28] et le procédé sol-gel [29]. De plus les différentes investigations ont montré que la résistivité des couches minces est de l'ordre de $700 \Omega \text{ cm}$ avec des transmissions optiques qui varient de 65% à 80%. Outre les applications dans l'optoélectronique, l'accent a été porté particulièrement sur les applications thermoélectriques [30] et photoélectrochimiques de CuAlO_2 [31]. Ainsi la poudre CuAlO_2 nanométrique a été élaborée à partir de la poudre $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ fondue dans NaOH à 360°C , par la technique hydrothermale et par synthèse chimique à basse température suivi d'un traitement thermique à 1100°C pour l'obtention d'une meilleure cristallinité [32].

I.6.2.4. Oxydes de structure spinelle

I.6.2.4.1. Structure cristalline

C'est sans doute l'oxyde de formule AB_2O_4 est la plus grande classe d'oxydes solides, d'intérêt technologique avec des occupations très variables de deux sites tétraédrique et octaédrique par divers cations. Elle est caractérisée par l'association d'un cation divalent A^{2+} , d'un cation trivalent B^{3+} et quatre anions d'oxygène. Les études consacrées à l'aluminate de magnésium MgAl_2O_4 qui est le prototype de cette classe ont révélé une cellule cubique décrite par le groupe d'espace $\text{Fd}3\text{m}$ [33]. La structure comporte 8 groupements CFC d'ions oxygène Il y a donc 32 atomes d'oxygène qui forment le sous-réseau anionique, induisant 32 sites (O) et 64 sites (T). Le taux d'occupation des sites tétraédriques contenant les cations divalents est de $1/8$ tandis que le taux d'occupation des sites octaédriques occupés par les cations trivalents est de $1/2$. La figure I.8 présente la structure du spinelle de référence MgAl_2O_4

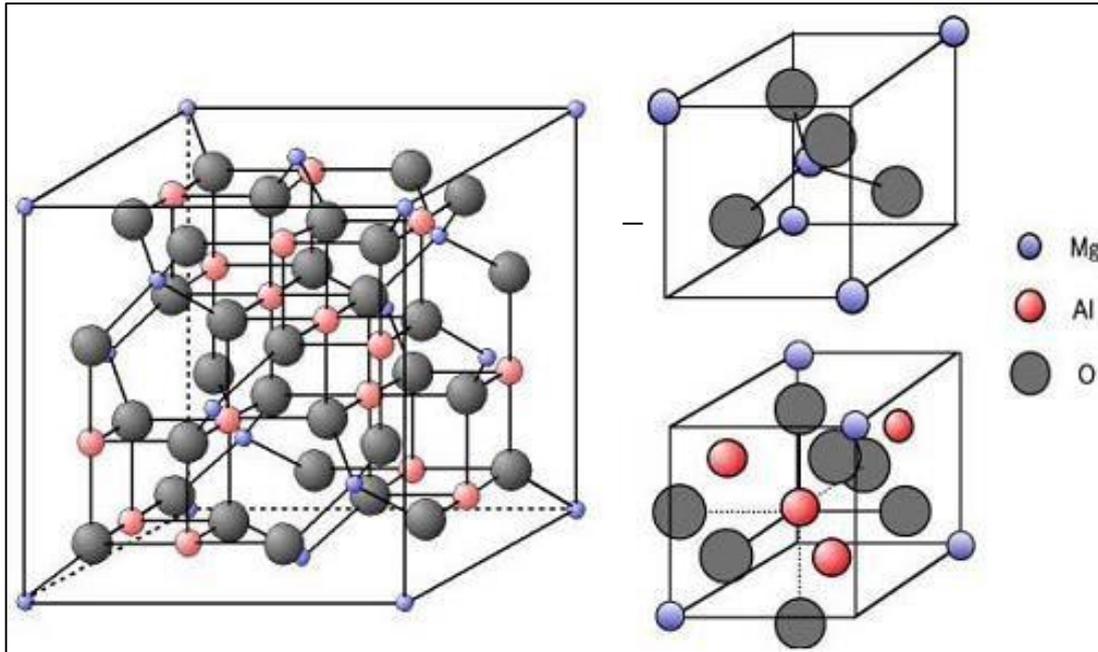


Figure I.8: structure du spinelle de référence MgAl_2O_4 et sites interstitiels tétraédrique et octaédrique.

Une description simple de la structure consiste à diviser le cube primitif d'arête a en 8 petit cubes d'arête $a/2$. Chacun de ces huit cubes contient 4 atomes d'oxygène, qui décrivent un tétraèdre inscrit dans un cube d'arête $a/4$.

Les sites tétraédriques occupés se situent au centre d'un cube sur deux et sur la moitié des sommets de tous les cubes. Ainsi les sites tétraédriques occupés décrivent à leur tour deux sous réseaux cubiques à faces centrées d'arête a , traduits l'un par rapport à l'autre de $a\sqrt{3}/4$ le long de la direction $[111]$ (la diagonale du cube). Les sites octaédriques occupés se situent dans un cube sur deux, et sont situés au quart de la diagonale du petit cube en partant de quatre de ses huit sommets. Ils forment ainsi un tétraèdre inscrit dans un cube d'arête $a/4$.

Par ailleurs, la structure peut être décrite comme un empilement de couches de polyèdres de coordination tétraédriques et octaédriques. La figure I.9 illustre le réseau en 3D de la structure spinelle.

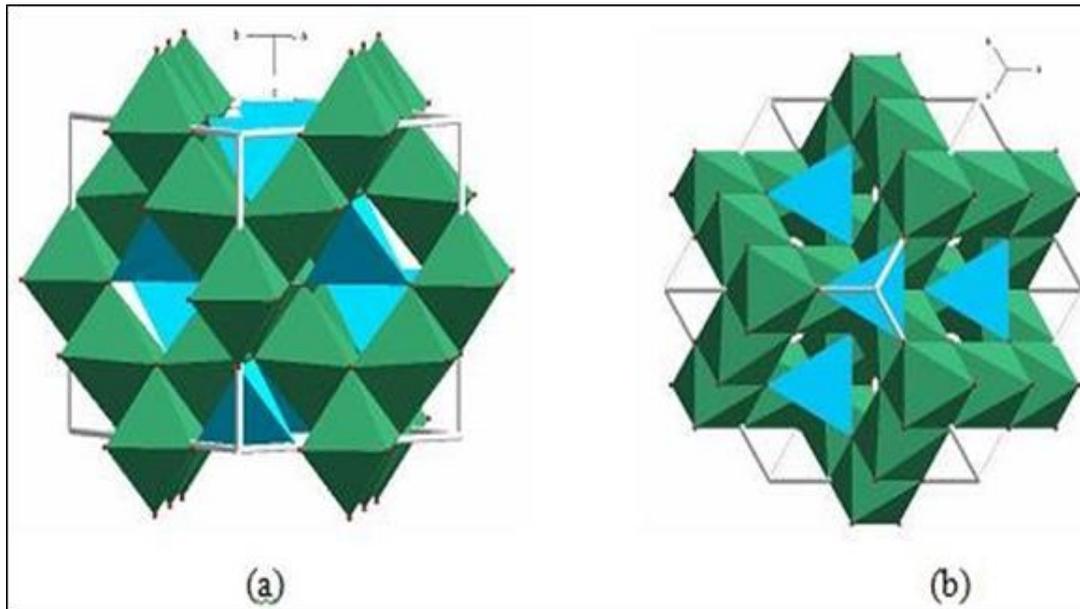


Figure I.9: Représentation 3D de polyèdres de coordination tétraédriques et octaédriques.

Chaque tétraèdre partage un atome d'oxygène avec trois octaèdres environnant. Ainsi chaque tétraèdre est entouré directement par 12 octaèdres (3 octaèdres à chacun des quatre sommets). La figure I.10 montre la coordination d'un atome d'oxygène et l'environnement direct d'un site tétraédrique.

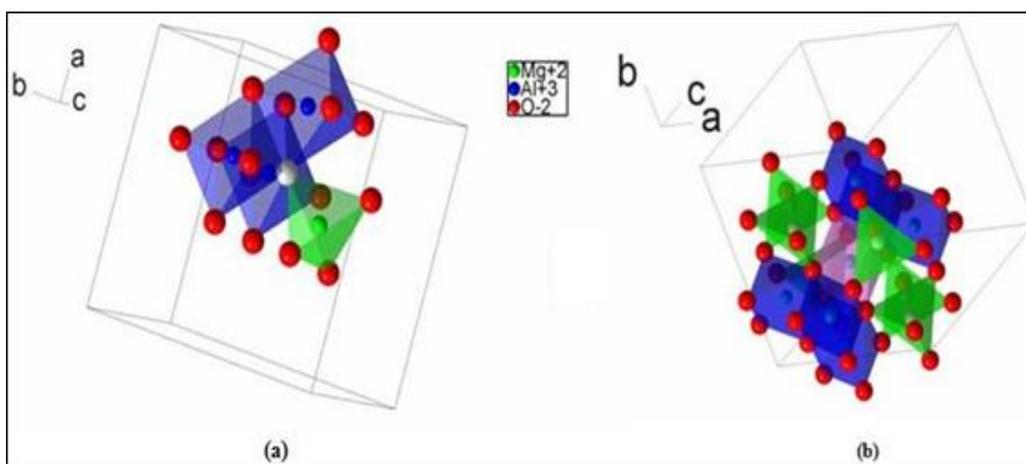


Figure I.10:(a) Partage d'un oxygène (en blanc) entre les différents polyèdres dans la structure spinelle $MgAl_2O_4$, (b) l'environnement direct d'un site tétraédrique dans un spinelle.

Nous remarquons que les liaisons A-O sont dirigées dans les directions $\langle 111 \rangle$, alors que les liaisons B-O sont dirigées dans les directions $\langle 001 \rangle$. De plus, les plans réticulaires qui ne contiennent que l'espèce A alternent avec les plans réticulaires ne contenant que les atomes B. On retiendra que les deux plans sont distants de $a/8$ (figure I.11).

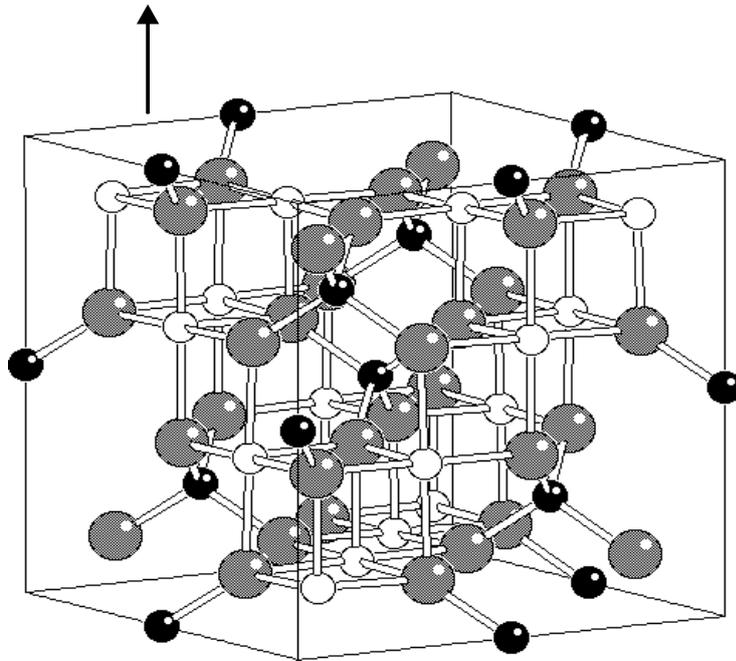


Figure I.11: Représentation de la maille de paramètre a selon la direction $[001]$

La maille de spinelle est décrite dans les tables de cristallographie avec deux origines possibles: soit sur un site tétraédrique occupé (en $\bar{4}3m$), soit sur un site octaédrique (en $\bar{3}m$). Pour passer d'une origine à une autre, il suffit d'effectuer une translation de $(1/8, 1/8, 1/8)$. Les différents sites dans la maille cubique élémentaire sont donnés dans le tableau I.4.

Sites cristallins	Equipoint (notation de Wyckoff)	Symétrie	Coordonnées des positions équivalentes (origine en $4\bar{3}m$)	Coordonnées des positions équivalentes (origine en $\bar{3}m$)
Site cationique tétraédrique (A)	8a	$\bar{4}3m$	0, 0, 0 ; 1/4,1/4,1/4	1/8,1/8,1/8 ; 7/8,7/8,7/8
Lacune tétraédrique	8b	$\bar{4}3m$	1/2,1/2,1/2 ; 3/4,3/4,3/4	3/8,3/8,3/8 ; 5/8,5/8,5/8
Site cationique octaédrique (A)	16d	$\bar{3}m$	5/8,5/8,5/8 ; 5/8,7/8,7/8 7/8,5/8,7/8 ; 7/8,7/8,5/8	1/2,1/2,1/2 ; 1/2,1/4,1/4 1/4,1/2,1/4 ; 1/4,1/4,1/2
Lacune octaédrique	16c	$\bar{3}m$	1/8,1/8,1/8 ; 1/8,3/8,3/8 ; 3/8,1/8,3/8 ; 3/8,3/8,1/8	0,0,0 ; 0,1/4,1/4 ; 1/4,0,1/4 ; 1/4,1/4,0
Site anionique	32 ^e	$\bar{3}m$	$u, u, u ; u, \bar{u}, \bar{u} ;$ $\bar{u}, u, \bar{u} ; \bar{u}, \bar{u}, u ;$ (1/4-u),(1/4-u),(1/4-u); (1/4+u),(1/4+u),(1/4-u); (1/4+u),(1/4-u),(1/4+u); (1/4-u),(1/4+u),(1/4+u);	$u, u, u ; u, \bar{u}, \bar{u} ;$ $u, (1/4-u), (1/4-u);$ (1/4-u),u,(1/4-u); (1/4-u),(1/4-u),u; $\bar{u}, (3/4+u), (3/4+u);$ (3/4+u), $\bar{u}, (3/4+u) ;$ (3/4+u),(3/4+u), \bar{u}

Tableau I.4 : Positions des différents sites dans l'espace Fd3m.

I.6.2.4.2. Types des spinelles

➤ Spinelles directs et inverses

Les structures spinelles dont les sites tétraédriques sont occupés par les cations divalents A, tandis que les sites octaédriques ne sont occupés que par les cations trivalents B sont dite spinelles normale ou directe. Cependant, pour la plupart des spinelles une autre distribution des cations A et B a été observé. Elle correspond à l'occupation de la moitié des

sites T par B, tandis que A se répartissent pour moitié dans les sites T et pour l'autre moitié dans les sites O. Un tel spinelle est dit inverse [34,35]. Ainsi, les nombreuses études réalisées ont déjà montré que NiAl_2O_4 est le seul spinelle d'aluminate avec une distribution cationique presque totalement inversée. Il faut noter que la répartition des cations sur les Sites T et O a été souvent expliquée par des considérations électrostatiques. L'existence des spinelles de structure intermédiaire, peut être due au rôle des sites tétraédriques et octaédriques offert par le réseau cubique à faces centrées des ions O^{2-} . Ceci permet d'envisager des distributions ioniques variables entre ces différents sites cristallographiques. En vue de décrire le spinelle, un paramètre « γ » a été défini. Il correspond à la fraction des cations divalents occupant les sites octaédriques.

Ainsi, en se basant sur les données fournies par la littérature une formule chimique générale a été proposée pour la structure spinelle $(\text{A}_{1-\gamma}\text{B}_\gamma)_\text{T}(\text{A}_\gamma\text{B}_{2-\gamma})_\text{O}\text{O}_4$. Pour $\gamma = 0$, la structure spinelle est dite normale ou directe, pour $\gamma = 1$, la structure est totalement inverse et pour $0 < \gamma < 1$ le spinelle est dit mixte et donc une distribution aléatoire des cations sur T et O (ZnAl_2O_4 est un spinelle normal $\gamma = 0$ [36], $\text{CuAl}_2\text{O}_4 \gamma \approx 0,3$ [36] et $\gamma \approx 0,2$ pour CoAl_2O_4).

L'influence du rayon des ions entrant dans la composition du spinelle, mais aussi par leur configuration électronique n'est plus à démontrer [37], En effet, il a été montré pour Zn^{2+} ou Cd^{2+} de structure électronique respectivement 4s, 4p et 5s, 5p, peuvent former des liaisons covalentes avec les électrons 2p de l'oxygène constituant ainsi une hybridation de type sp_3 . En vue d'expliquer la répartition des cations sur les sites T et O, une seconde hypothèse plus probante basée sur des considérations électrostatiques a été introduite. Les résultats obtenus sur du spinelle présentant dans sa composition des éléments de transition ont montré que la stabilisation par le champ cristallin joue un rôle primordial dans la répartition des cations.

Cette hypothèse basé sur l'éclatement des orbitales d en deux sous-groupes e_g ($d_{x^2-y^2}$ et d_z^2) et t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) séparé d'une quantité d'énergie ΔE permet de s'affranchir plus ou moins sur la stabilité des cations de transition sur les sites O et T. En effet, les orbitales d ne sont pas équivalents vis-à-vis des six ligands « O^{2-} » pour un cation placé au centre d'un octaèdre. Il en est de même pour un environnement tétraédrique. Cette configuration va créer un champ électrostatique qui induit l'éclatement des orbitales d.

D'autre part la répartition des cations dans un grand nombre d'oxydes spinelles ont été également déterminé à partir des méthodes basées sur le calcul des énergies de structures directe ou inverses [38].

Le tableau I.5 résume l'énergie de stabilisation en symétrie Oh et Td en fonction du nombre d'électrons d et fait une comparaison entre ces énergies (rapport O/T) pour prévoir le site d'accueil [14].

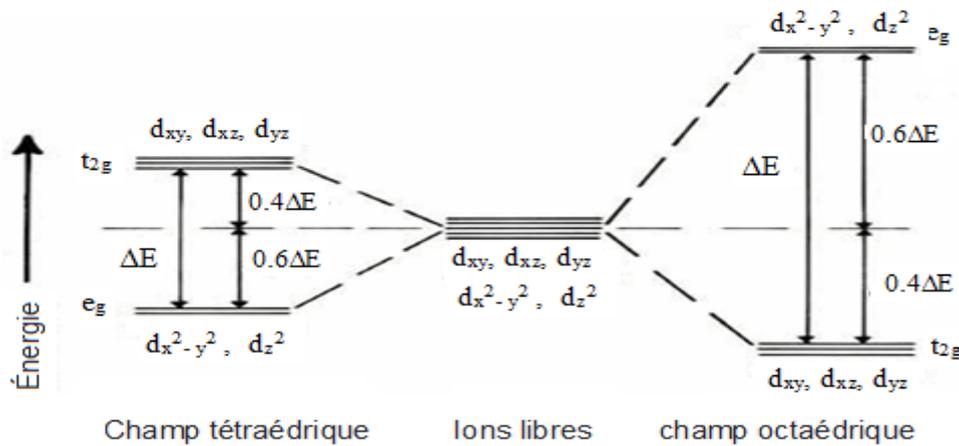


Figure I.12 : Levée de la dégénérescence des orbitales d.

Nombre d'e (d)	Energie de stabilisation	Energie de stabilisation	Energie de stabilisation	Cation	Site préférentiel
	Site O	Site T	O/T		
1	-4	-2.64	-1.36	Ti ³⁺	B
2	-8	-5.28	-2.72	V ³⁺	B
3	-12	-3.52	-8.48	Cr ³⁺	B
4	-6	-1.76	-4.24	Mn ³⁺	B
5	0	0	0	Mn ²⁺ Fe ³⁺	A/B
6	-4	-2.64	-1.36	Fe ²⁺ Co ³⁺	B
7	-8	-5.28	-2.72	Co ²⁺	B
8	-12	-3.52	- 8.8	Ni ²⁺	B
9	-6	-1.6	- 4.4	Cu ²⁺	B
10	0	0	0	Zn ²⁺ Cd ²⁺	A/B (Zn: B)

Tableau I.5: Energie de stabilisation en symétrie Oh et Td en fonction du nombre d'é (d) [14]

Le tableau 1.6 rapporte quelques valeurs de γ pour des spinelles obtenus par voie solide et contenant différents métaux de transition [14].

M^{2+} → M^{3+} ↓	Mg^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
Al^{3+}	0	0.3	0	0	0.7	0.4	0
Cr^{3+}	0	0	0	0	5	0	0
Fe^{3+}	0.9	0.2	1	1	0	1	0
Mn^{3+}	0	0	0.67	0	1	0	0
Co^{3+}	-	-	-	0	1	-	-

Tableau I.6: Paramètres γ de quelques spinelles [14]

Jusqu'à présent, les nombreuses études déjà réalisées ont montré que les spinelles synthétisés à haute température et refroidis avec une cinétique supérieure à celle des minéraux présentent toujours un paramètre d'inversion non nul. Ceci conduit donc à penser qu'il n'est pas non plus exclu que la température modifie considérablement la distribution des cations dans les sites T et O. Cette hypothèse pourrait établir clairement une explication à ces résultats observés expérimentalement. Du fait qu'il a été montré que le paramètre d'inversion et la température sont étroitement liés, O'Neill et Navrotsky [39] ont proposé un modèle thermodynamique qui traduit la relation entre les deux paramètres. Ce modèle est basé sur la variation de l'enthalpie en fonction du taux d'inversion [40].

$$\Delta H = -RT \ln [\gamma^2 / (1-\gamma)(2-\gamma)] \quad (4)$$

Avec : R et la constante des gaz parfaits et T, la température absolue (en Kelvin).

Il est maintenant admis que du fait de la composition du spinelle, le taux d'inversion augmente avec la température de manière plus ou moins rapide. C'est principalement les paramètres caractérisant la structure qui évoluent. Autrement dit les longueurs des liaisons

Augmentent avec la température entraînant un accroissement considérable du paramètre cristallin des spinelles stoechiométriques [41]. Une analyse par diffraction X a montré que les spinelles tels que $ZnAl_2O_4$ et $MgAl_2O_4$ naturel cristallisent préférentiellement en configuration normale. Cependant, il a été montré que le facteur qui modifie considérablement les caractéristiques structurales est sans doute la méthode de synthèse. Ainsi différentes valeurs ont été rapportées par différents auteurs pour le paramètre cristallin d'un minéral $MgAl_2O_4$ et celui du spinelle synthétique [40, 42, 43, 44]

La possibilité de présenter des écarts à la stoechiométrie est l'une des caractéristiques les plus remarquables des spinelles. Autour de la composition stoechiométrique, de $MgAl_2O_4$ par exemple de petites variations peuvent se produire donnant lieu à un composé non stoechiométrique [45,46]. Citons pour mémoire que le spinelle $MgAl_2O_4$ qui est non stoechiométrique présente un excès d' Al_2O_3 . Le spinelle devient déficitaire en magnésium et l'aluminium peut se placer sur des sites tétraédriques. Ainsi les défauts responsables de l'écart à la stoechiométrie sont les lacunes de magnésium et l'aluminium sur les sites magnésium. De plus, On peut en première approximation supposer que c'est la répulsion coulombienne de l'aluminium trivalent plus élevée que celle du magnésium divalent qui impose cet état de fait. L'effet des défauts sur les caractéristiques structurales par différents auteurs [47-50]: En effet, ils ont observé une diminution significativement du paramètre cristallin mais aussi des longueurs de liaison. Le $LiMn_2O_4$ est un composé du système $LiO-Mn_2O_3$ qui ne présente pas de stoechiométrie. Contrairement au spinelle $MgAl_2O_4$, $LiMn_2O_4$, il est déficitaire en oxygène [51,52]. D'autre part, les études menées sur cet oxyde ont montré que les lacunes d'oxygène affectent les distances cation-cation et oxygène-cation, mais aussi les transferts inter-atomiques. Il est principalement utilisé dans le domaine de l'électrochimie, notamment dans la synthèse de nouveaux matériaux pour les batteries au lithium.

I.6.2.4.3 Propriétés des spinelles

*** Les propriétés optoélectroniques**

La méthode des orbitales moléculaires constitue une extension tout à fait naturelle au cas de la notion d'orbitale atomique. En fait il a été confirmé que la liaison ionique peut être analysée en termes de niveaux liants (BV) et antiliants (BC) séparés en deux bandes très étroites si bien que chacune peut en première approximation être assimilée à une énergie

unique. Dans les oxydes qui comportent des métaux de transition, il a été montré que de nombreuses propriétés sont directement liées aux liaisons présentes dans ces oxydes. Ils sont caractérisés par une bande de valence (BV) formée par les orbitales moléculaires pleines (principalement les orbitales $2p^6$ de l'oxygène) et une bande de conduction (BC) composée par les orbitales moléculaires vides (généralement associées au cation métallique). La différence énergétique entre ces deux niveaux généralement influencé par les ions O^{2-} est un paramètre fondamental des oxydes de métaux de transition. Ainsi, les nombreuses études réalisées sur les oxydes de métaux de transition ont déjà montré que ces dernier se comportent comme des semi-conducteurs bien que le gap de ces oxydes se situe dans l'intervalle (0.5 et 3.5 eV) Ainsi, c'est ce paramètre qui conditionne son comportement électrique [53].

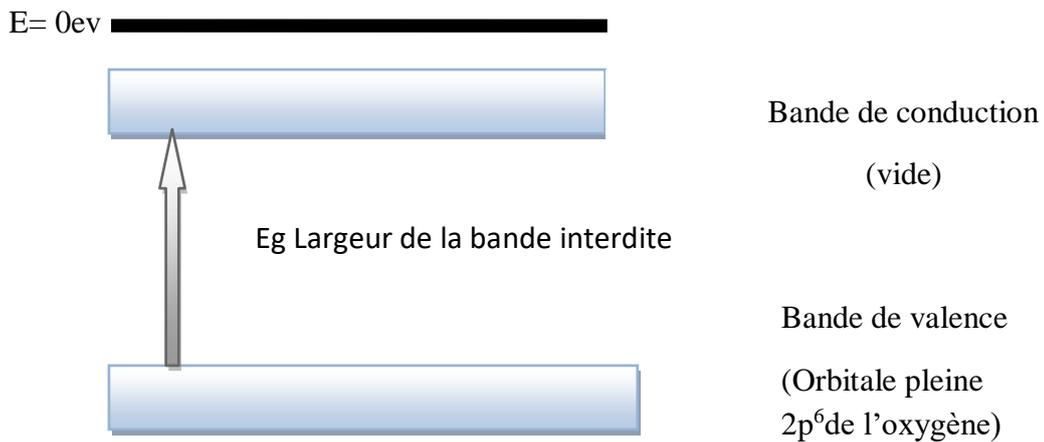


Figure I.13: Structure électronique des solides

Dans le cas général où l'on a N atomes avec chacun n électrons on aura de même $nN/2$ liants et $nN/2$ niveaux antiliants. Selon les corps étudiés ces différents niveaux ou bandes pourront être séparées (comme pour les isolants et les semi-conducteur) par des énergies interdites ou bien se chevaucher (les conducteurs).

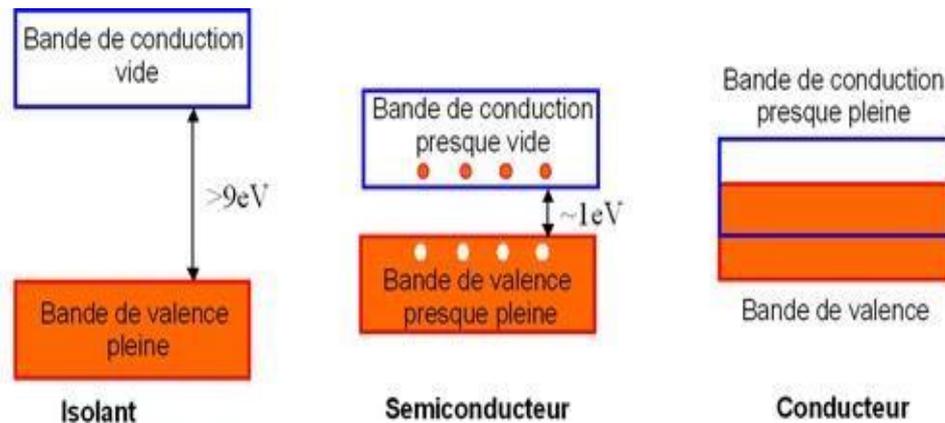


Figure I.14 : Représentation des trois types de matériaux selon la largeur du gap.

Les cations des métaux de transition dont la sous-couche d est incomplète associés aux anions d'oxygène forment des oxydes généralement colorés. En effet, lors de la formation du complexe, quand un anion O^{2-} s'approche du cation, il va interagir plus fortement suivant les liaisons avec les orbitales d et induit un champ de charges négatives de symétrie sphérique, que l'on appelle le champ cristallin. Par suite, dans le cadre de la théorie ce dernier la coloration des oxydes des métaux de transition est généralement interprété. C'est un exemple emblématique de l'influence des transitions électroniques sur les propriétés physiques notamment l'absorption de ces matériaux. Classiquement, on classe les transitions électroniques en deux types :

- Les transitions interatomiques qui donnent généralement naissance à de larges fronts d'absorption.

- Les transitions qui diffèrent de la première catégorie du fait qu'elles sont non permises pour l'ion libre mais qui le deviennent sous l'effet du champ des ligands. Ces transitions sont moins intenses du fait qu'elles sont issues de la force d'oscillateur d'un oscillateur de faible amplitude [53].

* Les propriétés photocatalytiques

Au cours des dernières décennies, l'une des préoccupations essentielles de la communauté des chercheurs est la pollution de l'eau. Pour résoudre ce problème, plusieurs études ont été consacrées à la nature exacte de la photocatalyse spécialement sur les oxydes très souvent utilisés comme catalyseurs. La structure de surface des oxydes proposée par Weyl

[54] basé sur le principe que c'est le nuage électronique des anions est le moins lié. Il proposa qu'un réarrangement de la surface ait lieu et qu'une polarisation des ions de la surface se produise dans les cristaux ioniques. Il suggère aussi qu'il y a mise en avant des ions les plus polarisables (O^{2-}) dans les couches superficielles. Ainsi, la surface est constituée d'un film de dipôles orientés dont la partie négative est dirigée vers l'extérieur de l'oxyde. Ce réarrangement va rendre la surface hautement réactive. De plus, les recherches les plus récentes relatent la formation de molécules très réactives (la plupart du temps des radicaux libres) à la surface de l'oxyde après absorption de lumière. De ce fait, nous pensons que la réaction catalytique est basée sur les espèces qui constituent la surface du catalyseur.

Compte tenu de la structure de la surface des oxydes de type spinelle et du faibles gap ($E_g < 3eV$), ces matériaux ont suscité depuis plusieurs années un grand intérêt en photocatalyse en raison leurs remarquable activité.

Parmi ces métaux on peut citer $MnAl_2O_4$ est important dans de nombreux domaines d'application tels que les réfractaires, l'optoélectronique et la catalyse d'oxydation [55]. Les ferrites (spinelles constitués en majorité de fer) possèdent des propriétés photocatalytiques importantes pour de nombreux procédés industriels, notamment la déshydrogénation oxydante des hydrocarbures, la décomposition des alcools et du peroxyde d'hydrogène, l'oxydation des composés organiques volatils tels que le CO et le méthane, l'hydroxylation du phénol, ou encore les réactions d'alkylation [56]. La magnétite, Fe_3O_4 , est un spinelle de ferrite largement utilisé à la fois comme minéral porteur du magnétisme permanent dans les roches et aussi comme matériau ferromagnétique notamment dans l'industrie électro-optique métallurgique du fer.

***Les propriétés catalytiques**

Nous avons vu dans ce qui a précédé que les anions O^{2-} dans un oxyde solide sont mis dans les couche superficielles et par conséquent l'interaction de ces atomes avec leurs proches serait différente de celle des atomes situé en volume. Ce facteur peut avoir une grande influence sur la formation des groupements hydroxyles OH en surface après absorption de lumière. Par suite, des interactions fortes sont induites entre ces groupements, les cations et les atomes d'oxygène de la surface du matériau. Ces interactions conduisent généralement à des modifications structurales liées à la génération des sites vacants d'oxygène et /ou des changements des états de valence des cations originaux. La présence de ces défauts structuraux pourrait catalyser des réactions chimiques par adsorption de

molécules ou ions de charges appropriées par catalyse. Notons que CuAl_2O_4 possédait une activité de catalyse photochimique exceptionnelle sous un éclairage de lumière visible ($\lambda > 400\text{nm}$) [57].

***Les propriétés électriques**

Les modes de conduction électrique des oxydes de métaux de transition sont régis par le comportement des électrons externes, c'est-à-dire ceux placés à la périphérie de couches ou sous-couches atomiques complètement remplies. Deux grandes théories peuvent décrire les électrons périphériques dans les solides : la théorie des bandes et la théorie des électrons localisés [58].

***Les propriétés fondamentales du catalyseur**

Les technologies modernes réclament des performances de plus en plus élevées qui, très souvent, semble théoriquement réalisables. Mais l'expérience montre très clairement

Que c'est le matériau qui par ses insuffisances bloquera le développement de ces technologies. Ainsi, depuis l'apparition de science de nanoscience, des activités de recherches autour des catalyseurs se sont accentuées ces dernières années. A ce jour, il est admis qu'un bon catalyseur doit être :

- Actif : capable d'accélérer les réactions désirées, et influencer donc la vitesse de réaction. Le rôle purement cinétique du catalyseur se traduit par son absence dans l'équation de la réaction, dans l'expression du quotient de réaction et dans celle de la constante d'équilibre.

- Sélectif : un catalyseur sélectif va favoriser la production du produit désiré par rapport aux produits secondaires.

- Stable : résiste à la désactivation, ils sont thermodynamiquement stables et ne sont donc pas consommés par la réaction [59].

Les catalyseurs sont très souvent utilisés conjointement à des supports. L'extension de leurs utilisation nécessite de considérer les propriétés suivantes:

- La morphologie (forme et dimension des grains)
- La résistance mécanique (résistance à l'attrition, dureté)
- La porosité (grande surface spécifique, volume poreux, distribution en tailles des pores)
- Les caractéristiques thermiques (une bonne conductivité thermique permettra de limiter les gradients de température à l'intérieur des grains et dans un éventuel lit fixe de catalyseur) [60] .

Les catalyseurs de nickel sont généralement supportés ou combinés avec un autre composé pour former un alliage. Parmi les catalyseurs les plus répandus, on retrouve les catalyseurs de nickel sur support d'un ou plusieurs oxydes (Al_2O_3 , La_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 ,...etc.), sur support de spinelle (MgAl_2O_4 , ZnAl_2O_4 ,...etc.) [61].

I.6.2.3.4. Applications des oxydes de type spinelle AB_2O_4

Les oxydes de type spinelle AB_2O_4 de part leurs structures, leurs propriétés physiques et chimiques trouvent des applications dans des domaines aussi variés que l'électronique, l'optique, les applications électriques et magnétiques. De plus, ils constituent l'un des pôles les plus attrayants de l'électrocatalyse et sans doute c'est ce domaine qui a fait l'objet du plus grand nombre d'études.

Le spinelle MgAl_2O_4 sous forme de poudre nanométrique, est un matériau technologiquement très attirant en raison des propriétés physico-chimiques et mécaniques importantes (température de fusion élevée $\sim 2135^\circ\text{C}$, haute dureté ($>16\text{GPa}$), bonne résistance aux chocs thermiques, haute résistance mécanique à froid et à chaud (180MPa), bonne résistance à la corrosion, bonne transmission optique (UV-Visible- IR). Ces remarquables propriétés sont à l'origine des applications dans différents domaines de technologie de pointe du spinelle MgAl_2O_4 . Parmi les applications on peut citer les dômes de missiles, le blindage transparent, les fenêtres de caméras, les fenêtres de visée «etc.». Il est, également, employé comme catalyseurs dans le domaine de l'environnement, dans la joaillerie et l'horlogerie de luxe en remplacement du saphir et le verre...

L'aluminate de cuivre (CuAl_2O_4) possède des applications importantes dans divers domaines tels que les gaz sensors [62], le catalyseur dans la réaction d'oxydation de l'alcool benzylique [63,64], le reformage de la vapeur de méthanol [65] et l'hydrogénolyse du glycérol [9], les propriétés thermoélectriques [66], photocatalyseur pour la dégradation des polluants dans la solution [67-70], absorbeur solaire [71], transporteur d'oxygène dans la combustion en boucle chimique [72] et les propriétés optiques et diélectriques [63, 73].

I.7. La photo-catalyse

I.7. 1 La photo-catalyse

La photocatalyse présente une plus grande souplesse dans les conditions opératoire et permet de réduire des ions métalliques toxiques à des états non toxiques. C'est un procédé d'oxydation ou de réduction avancé qui permet de lier des espèces électroniquement excitées produites par l'absorption de photons à des réactions chimiques. La photocatalyse est optimisée dans le choix des paramètres physiques du catalyseur impliqué dans le procédé. Nous avons vu précédemment que les surfaces des oxydes possèdent des sites cristallographiques où la valence des anions n'était pas respectée. Ces défauts se neutralisent par adsorption de molécules sur leur surface. Dans ce cas l'action catalytique est liée aux propriétés acido-basiques de leur surface. En plus, de ce facteur dans de nombreux cas le catalyseur est un semi-conducteur. Si une onde lumineuse ayant une énergie au moins égale à celle de sa largeur de bande interdite E_g ($h\nu \geq E_g$) tombe sur le catalyseur. Des photons seront absorbés par le catalyseur et il en résulte une création de photoélectrons libres dans la bande de conduction et de phototrous dans la bande de valence. Les charges e^- / h^+ migrent à la surface du semi-conducteur où elles servent de sites redox pour la destruction de polluants adsorbés [74].

La dégradation photo catalytique des molécules peut se faire selon deux différents mécanismes :

- Réaction directe de la molécule adsorbée avec la paire ($h\nu / h^+$) par une réaction d'oxydoréduction (ex. photosensibilisation).
- Réaction de la molécule avec un radical ou une espèce oxygénée formé lors de la réaction de l'eau et de l'oxygène adsorbés avec la paire ($h\nu/h^+$) [75]

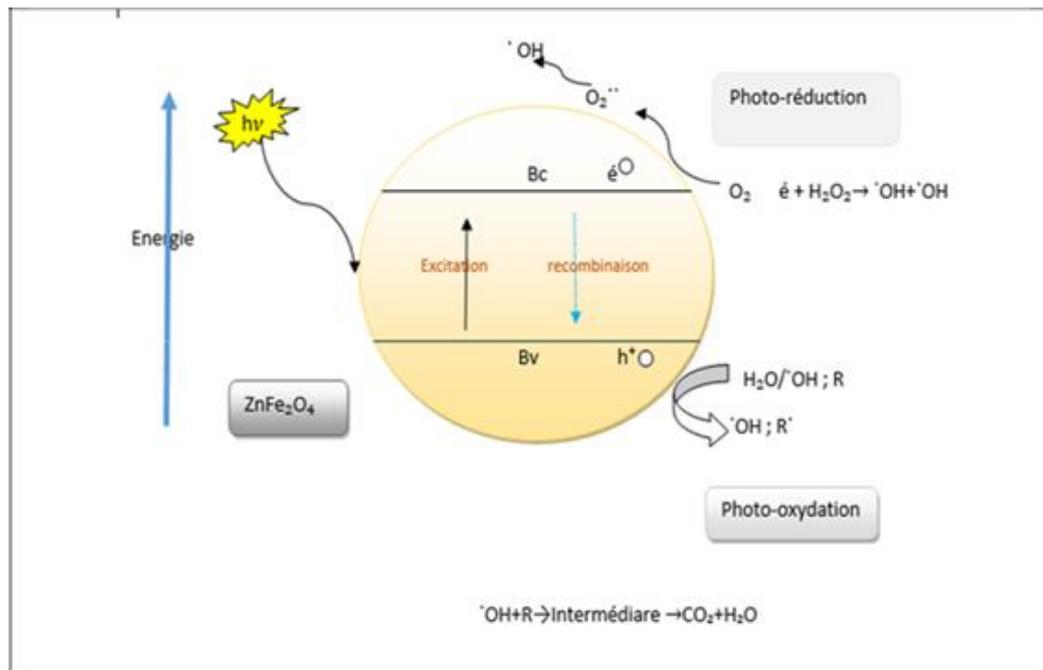


Figure I.15 : Processus de la photo-catalyse.

I.7. 2. Avantages de la photo-catalyse :

La photo catalyse présente plusieurs avantages parmi lesquelles on peut citer:

- Procédé simple ou il n'y a pas d'additifs chimiques.
- Moins cher et très économique.
- Utilisation d'une source d'énergie renouvelable et non polluante.
- Catalyseur utilisé non toxique, actif sous différentes formes physiques, bon marché
- Minéralisation totale possible: formation de H_2O et CO_2 et autres espèces
- Destruction totale des polluants à différentes températures.

I.7.3 Paramètres influençant la photocatalyse

Des travaux récents sur la photocatalyse ont révélé que la réaction catalytique est fortement conditionnée par le mode opératoire mais aussi du catalyseur et la nature du polluant.

Dose du catalyseur

Le mode opératoire mais aussi de la surface du catalyseur jouent un rôle non négligeable dans le déroulement de la réaction catalytique. Une proportionnalité entre

la cinétique de la réaction et la dose du catalyseur a été obtenue au cours du début du mode opératoire. Par suite, à partir d'une vitesse limite, elle devient constante et indépendante de la masse du catalyseur. Par ailleurs, une cinétique faible de la photocatalyse peut être le résultat de la turbidité ou l'utilisation des quantités importantes du catalyseur. Dans ce dernier cas, un effet d'écran à entre particules est observé. Ceci pourrait éclipser une bonne partie de la surface photosensible. La dose optimale devrait être choisie de sorte à :

- i) Eviter l'excès de catalyseur
- ii) Assurer une absorption totale des photons [76].

Concentration initiale du polluant

Une forte concentration du polluant entraîne un nombre croissant de molécules du polluant adsorbé à la surface diminuant ainsi la pénétration des photons. Ceci qui devrait avoir des retentissements considérables sur le rendement de la photodégradation [77].

Intensité lumineuse

Les nombreux travaux déjà réalisés sur la photocatalyse ont révélé que l'efficacité de l'élimination d'un polluant est proportionnelle à l'intensité lumineuse (I) jusqu'à une valeur approximative de 25 mW/cm². Cependant pour des ondes lumineuses plus intenses la vitesse devient proportionnelle à la racine carrée de l'intensité [78].

PH de la solution

Le pH est probablement le paramètre le plus important, c'est le moteur de la réaction photocatalytique. Des études réalisées, nous pouvons retenir que généralement la réaction photocatalytique est optimisée pour des pH de la solution qui conduisent à une surface neutre du catalyseur. D plus, il a été montré qu'une surface du catalyseur chargé interagi avec le polluant ionisé et modifie les propriétés d'adsorption/désorption [79].

Débit de recirculation

Le débit de recirculation joue un rôle important dans les réactions photocatalytiques et influe directement sur le temps de séjour dans les réacteurs. En effet, l'augmentation du débit diminue le temps de séjour. Inversement, sa diminution l'augmente ce qui favorise l'amélioration du rendement de traitement [80].

Accepteurs d'électrons

Au cours du processus photocatalytique, une recombinaison de paires (e^-/h^+) peut se produire, ce qui affecte négativement le rendement photocatalytique. Cette recombinaison peut être évitée en ajoutant des accepteurs d'électrons. Parmi eux, l'oxygène moléculaire O_2 , H_2O_2 . Il a été montré que la présence de ces accepteurs d'électrons dans la solution à traiter améliore la photodégradation en piégeant les électrons et en formant des radicaux libres responsables de réactions photocatalytique [79].

Ions dans la solution

La présence des ions métalliques influence positivement la réaction photocatalytique par des réactions d'oxydo-réduction entre ces ions et les radicaux formés. [81]. D'autre part, des études montre que la concentration élevé des ions induit une diminution de la cinétique de dégradation [82].

Turbidité

La turbidité indique l'état de l'eau et peut être claire ou trouble. Cet état est causé par la présence de matière en suspension (MES). La turbidité dépend de plusieurs paramètres tels que la taille, le nombre, la forme et l'indice de réfraction de ces particules. Au cours du processus photocatalytique, la présence de MES réduit l'intensité du rayonnement incident sur le photocatalyseur en inhibant la transmission de la lumière. Pour assurer une bonne efficacité de ce traitement tertiaire, il est nécessaire de réduire la turbidité des eaux épurées (par traitement secondaire) pouvant contenir des matières en suspension [83].

Demande chimique en oxygène

La demande chimique en oxygène, exprimée en $gd'O_2/litre$ d'eau à traiter, est la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder la matière organique en produits inorganiques c.à.d. les sels minéraux, l'eau et le CO_2 . Elle permet, par conséquent, de déterminer la charge polluante des eaux usées. Seuls des eaux de rejets avec des valeurs de DCO relativement faibles peuvent éventuellement être traités par voie photocatalytique [84].

Structure cristalline du catalyseur

La vitesse de la réaction photocatalytique dépend de la nature et de la morphologie du catalyseur utilisé, conduisant à différents modes de synthèse des cristallites. De plus, il a été montré que le taux de recombinaison des paires (e⁻/h⁺) peut varier en fonction de la structure cristalline d'un même matériau. La recombinaison affecte négativement la vitesse de photodégradation des polluants car elle limite la formation des radicaux hydroxyles nécessaires aux réactions photocatalytiques [85].

Bibliographie

- [1] H. Bienayme and J. Zhu. Multicomponent reactions: Wiley-VCH, (2005).
- [2] M. A. Whitelaw. "Growth promotion of plants inoculated with phosphate-solubilizing fungi," in *Advances in agronomy*; 69: 99-151, (1999).
- [3] K. A. e. K. Huheey J. E., R.L. "Chimie inorganique traduit de l'anglais par POUSSE A. et F I SCHE R J ; " Deboeck université, (1993).
- [4] G.Korotcenkov. Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our Choice, *Materials Science and Engineering, Journal Article B*; 139: 1-23, (2007).
- [5] Cyril TROPIS. Analyse et Optimisation des performances d'un capteur de gaz à base de SnO₂ nano particulaire : Application à la détection de CO et CO₂, Université Toulouse III – Paul Sabatier, (2009).
- [6] P.T. Moseley BCT. Solid states gas sensors. Book. (1987).
- [7] Z. Deng, X. Zhu, R. Tao, W. Dong, and X. Fang. "Synthesis of CuAlO₂ ceramics using sol-gel," *Mater. Lett* ; 61(3) : 686–689 (2007).
- [8] M. F. Luo, P. Fang, M. He, Y. L. Xie. In situ XRD, Raman, and TPR studies of CuO/Al₂O₃ catalysts for CO oxidation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* ; 239 : 243-248, (2005).
- [9] B. K. Kwak, D. S Park, Y. S. Yun, J. Yi. Preparation and characterization of nanocrystalline CuAl₂O₄ spinel catalysts by sol–gel method for the hydrogenolysis of glycerol. *Catalysis Communications* ; 24 : 90-95, (2012).
- [10] S. G. Menon, S. D. Kulkarni, K. S. Choudhari, C. Santhosh. Diffusion-controlled growth of CuAl₂O₄ nanoparticles: effect of sintering and photodegradation of methyl orange. *Journal of Experimental Nanoscience* ; 11(15) :1227-1241, (2016).
- [11] D. Smyth. "Defects and order in perovskite-related oxides," *Annual Review of Materials Science*; 15: 329-357, (1985).
- [12] Jean-Jacques Rousseau. Cristallographie géométrique et radiocristallographie, Cours corrigés, DUNOD, PARIS (2000).

- [13] Roushown Ali, Masatomo Yashima. "Space group and Crystal structure of the Perovskite CaTiO_3 from 296 to 1720 K" *Journal of Solid State Chemistry* 178hal : 2867 – 2872, (2005).
- [14] Jean-Francois Marucco. *Chimie des Solutions*, EDP Sciences, Chapitre 2, 88-91, (2004).
- [15] A.N. Banerjee, S. Kundoo, K.K. Chattopadhyay. Synthesis and characterization of p-type transparent conducting CuAlO_2 thin film by DC sputtering. *Thin Solid Films*; 440: 5-10, (2003).
- [16] T. Suriwong, T. Thongtem, S. Thongtem. Solid-state synthesis of cubic ZnTe nanocrystals using a microwave plasma. *Current Applied Physics*; 14(9): 1257-1262, (2014).
- [17] R. Nagarajan, A.D. Draeseke, A.W. Sleight, J. Tate. p-type conductivity in $\text{CuCr}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{O}_2$ films and powders. *J. Appl. Phys*; 89(12): 8022-8025, (2001).
- [18] F.A. Benko, F.P. Koffyberg. Opto-Electronic Properties of CuAlO_2 . *J. Phys. Chem*; 45: 57-59, (1984).
- [19] S.H. Lim, S. Desu, A.C. Rastogi. Chemical spray pyrolysis deposition and characterization of p-type $\text{CuCr}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{O}_2$ transparent oxide semiconductor thin films. *J. Phys. Chem. Solids*; 69: 2047-2056, (2008).
- [20] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono. P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO_2 . *Nature*; 389: 939-942, (1997).
- [21] L.M. Porter, A. Teicher, D.L. Meier. "Phosphorus-doped, silverbased pastes for self-doping ohmic contacts for crystalline silicon solar cells" *Sol Energ Mat. Sol. C*; 73: 209-219, (2002).
- [22] K. Tonooka, H. Bando, Y. Aiura. Photovoltaic effect observed in transparent p-n heterojunctions based on oxide semiconductors. *Thin Solid Films*; 445: 327-331, (2003).
- [23] A.N. Banerjee, S. Nandy, C.K. Ghosh, K.K. Chattopadhyay. Fabrication and characterization of all-oxide hetero junction p- CuAlO_2 + x/n- $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Al}_x\text{O}$ transparent diode for potential application in "invisible electronics". *Thin Solid Films*; 515: 7324-7330, (2007).
- [24] A.N. Banerjee, K.K. Chattopadhyay. Recent developments in the emerging field of crystalline p-type transparent conducting oxide thin films. *Prog. Cryst. Growth, Charact. Mater*; 50: 52-105, (2005).

- [25] Y. Kakehi, K. Satoh, T. Yotsuya, S. Nakao, T. Yoshimura, A. Ashida, N. Fujimura. Epitaxial growth of CuScO_2 thin films on sapphire α -plane substrates by pulsed laser deposition J. Appl. Phys. 97(8), 083535, (2005).
- [26] A. N. Banerjee, R. Maity, P. K. Ghosh, K. K. Chattopadhyay. Thermoelectric properties and electrical characteristics of sputter-deposited p- CuAlO_2 thin films. Thin Solid Films; 474: 261-266, (2005).
- [27] C. K. Ghosh. S. R. Popuri. T. U. Mahesh. K. K. Chattopadhyay J. Sol-Gel Sci. Technol; 52: 75-91, (2009).
- [28] S. Mahapatra, S. A. Shivashankar. Low-Pressure Metal–Organic Chemical Vapor Deposition of Transparent and p-Type Conducting CuCrO_2 Thin Films with High Conductivity†. Chem. Vap. Deposition; 9(5): 238-240, (2003).
- [29] S. Götzendörfer, C. Polenzky, S. Ulrich, P. Löbmann. Preparation of CuAlO_2 and CuCrO_2 thin films by sol–gel processing Thin Solid Films; 518: 1153-1156, (2009).
- [30] K. Park, K.Y. Ko, Kim J-G. Microstructure and high-temperature thermoelectric properties of CuO and NiO co-substituted NaCo_2O_4 . Mater. Sci. Eng; B 129: 200-206, (2006).
- [31] J.R. Smith, T.H.V. Steenkiste, X.G. Wang. Thermal photocatalytic generation of H_2 over CuAlO_2 nanoparticle catalysts in H_2O . Phys. Rev. B 79, 041403, (2009).
- [32] B. Saha, R. Thapa, K.K. Chattopadhyay. A novel route for the low temperature synthesis of p-type transparent semiconducting CuAlO_2 . Mater. Lett; 63: 394-396, (2009).
- [33] N. F. M. Henry, K. Lonsdale. "International tables for X-Ray crystallography", Birmingham: Kynoch Press; vol. 1, (1952).
- [34] J. S. Smart. Cations Distribution in Mixed Ferrites. Phys. Rev; 93: 847-850, (1954).
- [35] P. Porta, F. S. Stone, R. G. Turner. "The Distribution of Nickel Ions among Octahedral and Tetrahedral Sites in NiAl_2O_4 - MgAl_2O_4 solids solution." J. Solid State Chem; 11: 135-147, (1974).
- [36] Cooley. R. F and Reed. S. Equilibrium cation distribution in NiAl_2O_4 , CuAl_2O_4 , and ZnAl_2O_4 spinels, J. Amer. Ceram. Soc; 55: 395-397, (1972).

- [37] Meenakshisundaram, A.; Gunasekaran, N.; Srinivasan, V. Distribution of Metal Ions in Transition Metal Manganites AMn_2O_4 (A= Co, Ni, Cu or Zn). *Phys Status Solidi(a)*; 69: K15- K19, (1982).
- [38] R. W. Grimes, A.B. Anderson and A.H. Heuer. Predictions of cation distributions in AB_2O_4 spinels from normalized ion energies. *J. Am. Chem. Soc.*; 111: 1-7, (1989).
- [39] O'Neill, H.S. Navrotsky A. "Simple Spinel: crystallographic parameters, cations radii, lattice energies and cation distribution", *American Mineralogist*; 68: 181-194, (1983).
- [40] O'Neill, H.S. and Dollase, W. A. Crystal structure and cations distributions in simple spinels from powder DRX structural refinements: $MgCr_2O_4$, $ZnCr_2O_4$, Fe_3O_4 and the temperature dependence of the cation distribution in $ZnAl_2O_4$. *Phys. Chem. Minerals*; 20[8]: 541-555, (1994).
- [41] T. T. Yamanaka, Y. Takeuchi "Order-disorder transition in $MgAl_2O_4$ spinel at high temperature up to 1700 °C, *Zeitschrift Für Kristallographie*; 165: 65-78, (1983).
- [42] R. C. Paterson, G. A. Large, R. L. Hitterman. "A time-of-flight neutron powder diffraction study of $MgAl_2O_4$ up to 1273K", *American Mineralogist*; 76: 1455-1458, (1991).
- [43] L. W. Finger, A. M. Hazen Hofmeister. "High pressure crystal chemistry of spinel $MgAl_2O_4$ and magnetite Fe_3O_4 : comparison with silicate spinels", *Physics and Chemistry of Minerals*; 13: 215-220, (1986).
- [44] R. J. Hill, J. R. Craig, G. V. Gibbs. "Systematic of the spinel structure type", *Physics and Chemistry of Minerals*; 4: 317-339, (1979).
- [45] E. Kester, P. Pirriat, B. Gillot, P. H. Tailhades, A. Rousset. "Correlation between oxidation states transition metal ions and variation of the coercivity in mixed-valence defect spinel ferrites", *Solid States Ionics*; 101-103: 457-463, (1997).
- [46] P. Strobel, F. Le Cras, L. Seguin, M. Anne, J. M. Tarascon. Oxygen non stoichiometry in $LiMn-O$ spinel oxides: A Powder Neutron Diffraction Study. *J. Solid State Chem*; 135: 132-139, (1998).

- [47] A. M. Lejus. "Sur la formation à haute température de spinelles non stœchiométriques et de phases dérivées dans plusieurs systèmes d'oxydes à base d'Alumine et dans le système AlumineNitrure d'Alumine", thèse chimie : Université de Paris, (1964).
- [48] A. Navrotski, B. A. Wechsler, K. Geisenger, F. Seifeit. "Thermochemistry of $MgAl_2O_4$ - $Al_{(8/3)}O_4$ defects spinels", journal of the American Ceramic Society, 69: 418-422, (1986).
- [49] R. Bosso, S. Carbonin, A. Della Giosta. "Cation and vacancy distribution in a synthetic defect spinel", Zeitschrift Für Kristallographie, 194: 111-119, (1991).
- [50] Colin. F, Thery. J. "Chemical proprieties of mixed oxides based on alumina: reduction of the spinel $MgAl_2O_4$ and $ZnAl_2O_4$ ", Rev. Chem. Miner; 3(1): 121-134, (1966).
- [51] J. Sujjama, T. Atsumi, T. Hioki, S. Noda, N. Kamegashia. Oxygen nonstoichiometry of spinel $LiMn_2O_{(4-\delta)}$. J. Alloys Compd; 235: 163-169, (1996).
- [52] V. Massarotti, D. Capsoni, M. Bini, C. B. Azzoni, A. Paleari. "Stoichiometry of Li_2MnO_3 and $Li_2Mn_2O_4$ coexisting phases : XRD and EPR characterization". J. Solid State Chem; 128: 80-86, (1997).
- [53] Skaf. S. Comparaison physico-chimique et des activités catalytiques dans les réactions d'oxydation, entre deux séries de catalyseurs Ag/CeO_2 préparés par imprégnation et dépôt-précipitation. Doctorat en chimie de l'université de Balamand, Liban, (2013).
- [54] W. A. WEYL. Structures and Properties of solids surfaces, Ed. R. GOMER ET C. S. Smith, Univ. Chicaco Press, p. 147, (1953).
- [55] Mohammad Edrissi, Meysam Soleymani, Mahnaz Naderi. Synthesis of $MnAl_2O_4$ nanocrystallites by Pechini and sequential homogenous precipitation methods: characterization, product comparison, photocatalytic effect, and Taguchi optimization, J Sol-Gel Sci Technol; 64: 485–492, (2012).
- [56] Schmit. F. Catalyseurs à base de manganèse pour l'oxydation en voie humide catalytique de la méthylamine. Doctorat de l'université de Lyon, France, (2014).
- [57] Weizhong Lv, Bo Liu, Qi Qiu, Fang Wang, Zhongkuan Luo, Peixin Zhang, Shaohui Wei, Synthesis. Characterization and photocatalytic properties of spinel $CuAl_2O_4$, nanoparticles by a sonochemical method, Journal of Alloys and Compounds; 479: 480–483, (2009).

- [58] Bruno MAUVERNAY. Nanocomposites d'oxydes de Fer en couches minces. Études de leur élaboration et de leurs propriétés en vue de leur utilisation comme matériaux sensibles pour la détection thermique, Thèse de doctorat, université de Toulouse, (2007).
- [59] S. Chettibi. « Nanoparticules d'or et d'argent déposées sur oxyde de cérium synthétisées sous irradiation ». Doctorat d'université de Constantine, (2007).
- [60] Hammoud. D. Synthèses et caractérisations d'oxydes mixtes à base de cuivre, zinc et aluminium issus de précurseurs de type hydrotalcite : Application pour la réaction de vaporeformage du biométhanol. Doctorat en chimie de l'université de Littorale côté d'Opale, France, (2015).
- [61] Tchenar. Y. N. Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes $MxOy-Al_2O_3$ ($M= Cr, Cu, V$) et de 5% $RuO_2/V_2O_5-Al_2O_3$. Application à l'oxydation du cyclohexane. Doctorat de l'université de Tlemcen, Algérie, (2013).
- [62] Vijaya JJ, Kennedy LJ, Sekaran G, Bayhan M and William MA. Preparation and VOC gas sensing properties of Sr (II)-added copper aluminate spinel composites. *Sensors and Actuators. B, Chemical*; 134(2): 604-612, (2008).
- [63] Kumar RT, Suresh P, Selvam NCS, Kennedy LJ and Vijaya JJ. Comparative study of nano copper aluminate spinel prepared by sol-gel and modified sol-gel techniques: structural, electrical, optical and catalytic studies. *Journal of Alloys and Compounds*; 522(5): 39-45, (2012).
- [64] Ragupathi C, Vijaya JJ, Kennedy LJ and Bououdina M. Nanostructured copper aluminate spinels: synthesis, structural, optical, magnetic, and catalytic properties. *Materials Science in Semiconductor Processing*; 24: 46-156, (2014).
- [65] Huang YH, Wang SF, Tsai AP and Kameoka S. Reduction behavior and catalytic properties from ethanol steam reforming of Cu-based spinel compounds CuX_2O_4 ($X = Fe, Mn, Al, La$). *Ceramics International*; 40(3): 4541-4551, (2014).
- [66] Yanagiya S, Van Nong N, Xu J and Pryds N. The effect of (Ag, Ni, Zn)-addition on the thermoelectric properties of copper aluminate. *Materials (Basel)*; 3(1): 318-328, (2010).
- [67] Yanyan J, Jinggang L, Xiaotao S, Guiling N, Chengyu W and Xiumei G. $CuAl_2O_4$ powder synthesis by sol-gel method and its photodegradation property under visible light irradiation. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*; 42(1): 41-45, (2007).

- [68] Ding D, Long M, Cai W, Wu Y, Wu D and Chen C. In-situ synthesis of photocatalytic CuAl₂O₄-Cu hybrid nanorod arrays. *Chemical Communications*; 24(24): 3588-3590, (2009).
- [69] Lv W, Liu B, Qiu Q, Wang F, Luo Z, Zhang P, et al. Synthesis, characterization and photocatalytic properties of spinel CuAl₂O₄ nanoparticles by a sonochemical method. *Journal of Alloys and Compounds*; 479(1-2): 480-483, (2009).
- [70] Gherbi R, Nasrallah N, Amrane A, Maachi R and Trari M. Photocatalytic reduction of Cr(VI) on the new hetero-system CuAl₂O₄/TiO₂. *Journal of Hazardous Materials*; 186(2- 3): 1124-1130, (2011).
- [71] Ding D, Cai W, Long M, Wu H and Wu Y. Optical, Structural and thermal characteristics of Cu-CuAl₂O₄ hybrids deposited in anodic aluminum oxide as selective solar absorber. *Solar Energy Materials and Solar Cells*; 94(10): 1578-1581, (2010).
- [72] Arjmand M, Azad AM, Leion H, Mattisson T and Lyngfelt A. Evaluation of CuAl₂O₄ as an oxygen carrier in chemical-looping combustion. *Industrial & Engineering Chemistry Research*; 51: 13924-13934, (2012).
- [73] Leu LC, Norton DP, Jellison GE Jr, Selvamanickam V and Xiong X. Optical and dielectric properties of CuAl₂O₄ films synthesized by solid-phase epitaxy. *Thin Solid Films*; 515(17): 6938-6942, (2007).
- [74] C.Wang, Bo-Qing Xu, Xinning Wang, Jincai Zhao. Preparation and photocatalytic activity of ZnO/TiO₂/SnO₂ mixture. *Solide chemistry*; 178: 3500-3506, (2005).
- [75] M. A .Rauf; S.S. Ashraf. Fundamental Principles and Application of Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Dyes in Solution. *Chem;Eng.J*; 151: 10-18, (2009).
- [76] J.M. Herrmann. « Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications », *Topics in Catalysis*; 34: 49-65, (2005).
- [77] A. P. Toor, A. Verma, C. K. Jotshi, P. K. Bajpai, et V. Singh. « Photocatalytic degradation of Direct Yellow 12 dye using UV/TiO₂ in a shallow pond slurry reactor », *Dyes and Pigments*; 68: 53-60, (2006).
- [78] J.M. Herrmann. « Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants », *Catalysis Today*; 53: 115-129, (1999).

- [79] M. Muruganandham et M. Swaminathan. « Photocatalytic decolourisation and degradation of Reactive Orange 4 by TiO₂ - UV process », *Dyes and Pigments*; 68: 133-142, (2006).
- [80] L. Zou et B. Zhu. « The synergistic effect of ozonation and photocatalysis on color removal from reused water », *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*; 196: 24-32, (2008).
- [81] X. Zhao, G. Xiao, X. Zhang, H. Su, et T. Tan, « The Effect of Ni²⁺ and Cu²⁺ on the Photocatalytic Degradation of Dyes by the Chitosan–TiO₂ Complex », *Applied Biochemistry and Biotechnology*; 168: 183-197, (2012).
- [82] A. Sclafani, L. Palmisano, et E. Davi. « Photocatalytic degradation of phenol in aqueous polycrystalline TiO₂ dispersions: the influence of Fe³⁺, Fe²⁺ and Ag⁺ on the reaction rate », *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*; 56: 113-123, (1991).
- [83] M. N. Chong, B. Jin, C. W. K. Chow, et C. Saint. « Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review », *Water Research*; 44: 2997-3027, (2010).
- [84] Y. Mokhbi, M. Korichi, et Z. Akchiche. « Combined photocatalytic and Fenton oxidation for oily wastewater treatment », *Applied Water Science*; 9: 1-9, (2019).
- [85] V. Gilja, L. Kratožil Krehula, Z. Katančić, S. Krehula, Z. Hrnjak-Murgić, et J. Travas-Sejdic. « Influence of Titanium Dioxide Preparation Method on Photocatalytic Degradation of Organic Dyes », *Croatica Chemica Acta*; 91: 323-335, (2018).

Chapitre II

Protocoles expérimentaux et méthodes

II. 1. Introduction

Ce chapitre est une synthèse des techniques connues sur l'élaboration d'une grande variété d'oxydes à l'échelle nanométrique. Compte tenu des objectifs visés à l'issue de cette étude, il nous a semblé judicieux de choisir le spinelle CuAl_2O_4 du fait qu'il l'un des pôles les plus attractifs de l'électrocatalyse dans le cadre de l'effort technologique consacré à la conversion de l'énergie. Le spinelle CuAl_2O_4 a été synthétisé par des méthodes de chimie douce type sol-gel en vue de leur utilisation dans la photo catalyse. Les méthodes de caractérisation du spinelle seront présentées. Ils sont principalement des méthodes de caractérisations structurales (DRX...) et physiques (UV-visible, FTIR.....)

II. 2. Synthèse des spinelles MgAl_2O_4 et CuAl_2O_4 par la voie Sol-Gel

II. 2.1. Introduction

Les procédés d'élaboration des céramiques nanométriques de type spinelles sont plus simple et plus économique que celle de monocristaux. De plus ils permettent l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes formes: matériaux denses, poudres, fibres, composites, gels poreux ou membranes, et, bien entendu, films ou couches minces. Ils font intervenir de nombreuses étapes:

- la synthèse de la poudre et le procédé de frittage sont des étapes cruciales dans la fabrication des céramiques.

- Le choix d'une méthode de préparation est l'une des étapes la plus décisive qui requiert beaucoup d'attention. En effet, c'est à ce stade que se dessine la plupart des caractéristiques de la céramique (qualité, coût et la possibilité de mise en œuvre et limite d'application).

II.2.2. Procédé sol-gel

Dans le cas du travail que nous présentons, les produits ont été réalisés avec la méthode sol-gel. Le procédé sol-gel est sans doute l'une des techniques les plus anciennes du fait qu'il est connu depuis plus de 150 ans grâce aux travaux d'Ebelen qui a été le premier à décrire la synthèse de la silice à partir d'un alkoxyde de silicium [1]. Ce procédé qui s'est développé d'une façon spectaculaire au cours des trois dernières décennies surtout en catalyse, microélectronique mais aussi dans le domaine des applications biologiques. Il constitue la

voie privilégiée pour la synthèse des spinelles homogènes, sous forme de poudres et de films du fait qu'il présente le double avantage d'utiliser des températures de calcination relativement basses et d'être donc économe en énergie. Cette technique présente de nombreux avantages. Parmi les plus significatifs citons la très grande pureté et l'homogénéité des poudres du fait que les différents constituants sont mélangés à l'échelle moléculaire en solution. Il repose sur les réactions d'hydrolyse et de polycondensation des précurseurs organiques ou inorganiques (sol) permettant d'aboutir à un réseau tridimensionnel de viscosité infinie (gel). Il consiste à transformer une solution à base de précurseurs en phase liquide en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation suivant divers mécanismes à température ambiante. Cette étape est ensuite suivie d'un séchage puis d'une calcination pour éliminer les composés organiques pour former le matériau oxyde inorganique [2]. Par ailleurs, La solution élaborée par voie sol-gel permet de réaliser des films par différentes méthodes (dip-coating, spin coating, pulvérisation...)

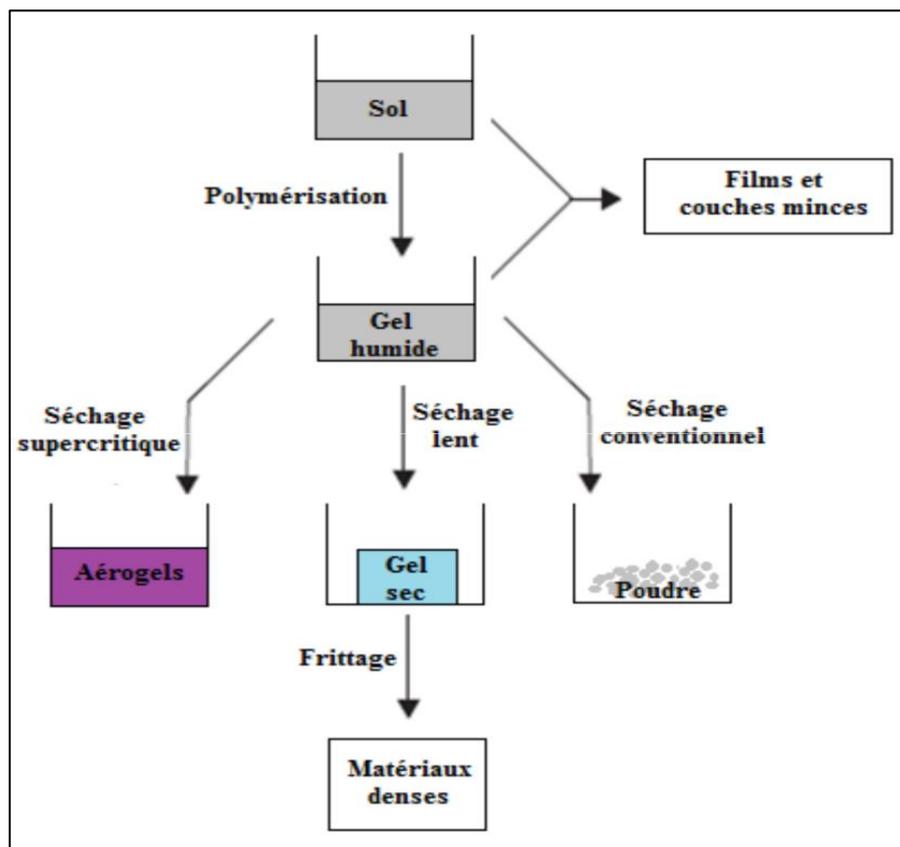


Figure II.1 : la méthode sol-gel et ses produits

II.2.3. Matériaux utilisés

La plus part des matières de départ sont sous forme de poudres ultra pures livrées dans des flacons en plastique. Elles sont synthétisées par des firmes, leader mondial dans la production et la commercialisation des produits chimiques de laboratoire.

Les produits utilisés pour l'élaboration des céramiques CuAl_2O_4 et MgAl_2O_4 par la méthode Sol-Gel sont présentés dans le tableau II.1 et le tableau II.2, qui présentent quelques caractéristiques physico-chimiques fournies par le fabricant et qui montrent la pureté relativement élevée des précurseurs utilisés.

Produits	Masse molaire (g\mole)	Pureté (%)	Point de fusion (C°)
- l'acétate de cuivre $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$	199.63	99	115
chlorure d'Aluminium $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	241.43	99	100
l'acide acétique $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	60.05	99	16.64
Ethanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46	99.8	115

Tableau II.1: Produits utilisés pour la synthèse des spinelles CuAl_2O_4

Matière	Formule chimique	Pureté	Masse molaire (g/mol)	Point de fusion (°C)
Nitrates d'Aluminium	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	99,997 %	375.13	73
Nitrates de Magnésium	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	98-102%	256.41	89
Acide citrique	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	99%	192.12	153-159

Tableau II.2 : Produits utilisés pour la synthèse des spinelles MgAl_2O_4

En utilisant comme matière première l'acétate de cuivre $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, H_2O et le chlorure d'Aluminium $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Ce sont des produits Merck de qualité supra pur. Le précurseur est synthétisé selon le protocole suivant:

II.2. 4. Synthèse de la poudre de spinelle CuAl_2O_4

Le spinelle CuAl_2O_4 est synthétisé selon le protocole suivant:

- Une première solution a été préparée en dissolvant 2.99g de la poudre d'acétate de cuivre $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ dans 12ml d'acide acétique $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$. (La solution est agitée avec un agitateur magnétique à l'ambiante, jusqu'à ce que la solution devienne claire et ne présente plus de particules visibles.

- Une deuxième solution a été préparée en dissolvant 7.2g de la poudre de chlorure d'Aluminium $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans 40 ml d'éthanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. La solution est agitée avec un agitateur magnétique à l'ambiante, jusqu'à ce qu'aucune particule ne soit visible dans la solution.

- La poudre est obtenus en mélangeons les deux solutions. Pendant la réaction de séchage à $100\text{ }^\circ\text{C}$, le processus est agité en continu avec un agitateur magnétique (Figure II.2) pendant plusieurs heures afin que la réaction se déroule parfaitement. Le précipité a ensuite été broyé puis calciné.



Figure II.2 : Plaque chauffante à agitation magnétique

La méthode de synthèse du spinelle CuAl_2O_4 nécessite les différentes étapes représentées dans la figure II.3.

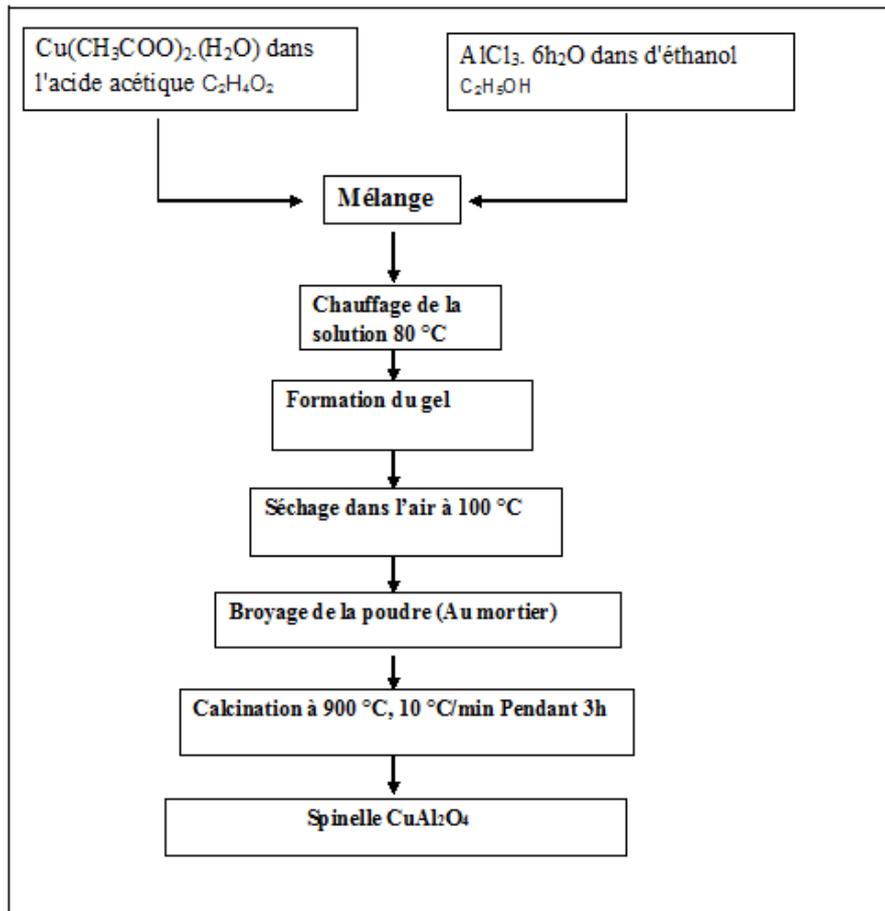


Figure II.3 : Différentes étapes de la synthèse du spinelle CuAl_2O_4

II.2. 5. Synthèse de la poudre de spinelle MgAl_2O_4

Comme nous venons de le voir les produits de départ nécessaires pour la synthèse des poudres céramiques, sont des nitrates d'Aluminium $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, de Magnésium $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. L'eau distillée comme un solvant et l'acide citrique $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$.

- Avant de réaliser les mélanges, les deux composants utilisés ont été dissouts dans l'eau distillée. Une quantité de 5.62g de nitrate d'Aluminium, a été dissoute dans 15ml d'eau distillée. Pour le nitrate de magnésium, une quantité de 1.92g a été dissoute dans 15ml d'eau distillée.

- Dans un premier temps, les deux solutions de nitrates d'aluminium et de nitrates de magnésium sont mélangées sous agitation magnétique. Après un maintien d'environ 10 minutes, 5g d'acide citrique ont été ajouté à la solution. En effet, Il a été l'addition de l'acide

citrique très efficace pour la synthèse de nos échantillons, car il possède la propriété de chélater les métaux et former un complexe soluble et très stable.

- Dans un deuxième temps, la température du mélange est augmentée de façon continue jusqu'à 80 °C, sous forte agitation magnétique. On maintient le mélange à cette température environ 1h, jusqu'à obtention, d'un liquide visqueux (gel), Afin d'éliminer l'eau résiduelle, le gel est séché dans l'air 24 heures à une température de 100°C.

- A la fin du séchage, une poudre blanche plus ou moins agglomérée est obtenue. Après cela, une désagglomération de cette poudre a été effectuée moyennant un mortier en agate et une fine poudre blanche a été obtenue. Cette poudre a été calcinée à 900 °C pendant 3 heures avec une vitesse de chauffage de 10°C/min.

Il est à noter qu'une prudence particulière a été accordée aux différentes étapes d'élaboration (mélange, traitement thermique, broyage) pour empêcher la contamination des mélanges réalisées et obtenir une poudre de spinelle absolument pure.

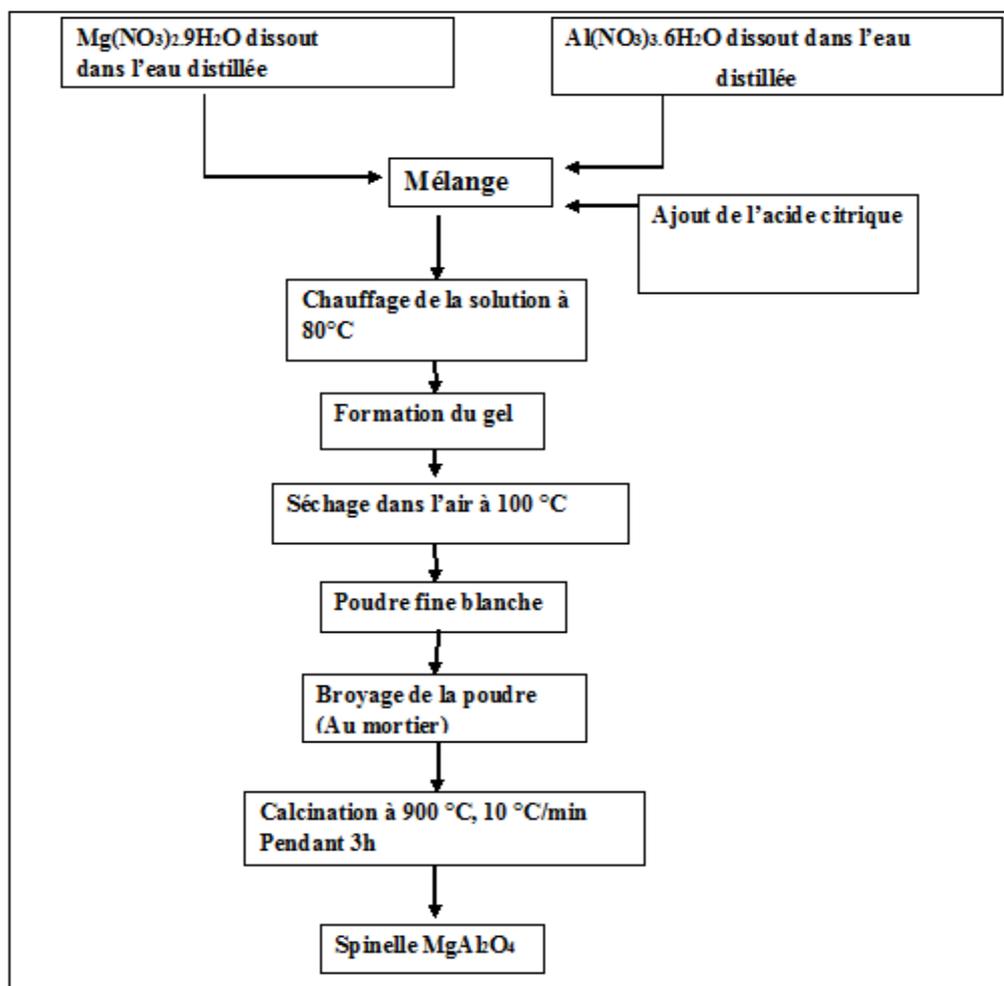


Figure II.4 : Différentes étapes de la synthèse du spinelle MgAl₂O₄

II. 3. Méthode classique d'élaboration de poudre: réaction à l'état solide

Le mode de préparation le plus classique, très utilisé dans l'industrie consiste à faire un mélange de plusieurs oxydes solides à une température inférieure à leurs températures de fusion respectives de telle sorte que la réaction s'effectue à l'état solide. Le procédé d'élaboration des céramiques se résume en 5 étapes principales, partant des précurseurs à l'état de poudre pour aboutir à une céramique dense de composition déterminée:

Mélange → Chamottage → Broyage → Mise en forme → Frittage

De nombreuses études sont menées sur l'influence des différentes étapes de la synthèse sur les propriétés des céramiques obtenues; elles visent toutes à optimiser les propriétés des matériaux. En dépit d'une utilisation très répandue, cette méthode simple présente cependant plusieurs inconvénients [3-5]:

- ◆ Faible vitesse des réactions à l'état solide.
- ◆ Mise en jeu de hautes températures qui nécessitent l'apport de grandes quantités d'énergie.
- ◆ Inhomogénéité de la composition du produit final obtenu.

II. 4. Synthèse de l'interface Cu/Al₂O₃ par réaction à l'état solide

L'idée directrice consiste à réaliser une interface Cu/Al₂O₃ par réaction à l'état solide en atmosphère oxydante. Après avoir polis les deux matériaux au papier abrasif (différentes tailles de grains) puis au feutre diamanté 15 et 6 µm. L'échantillon est préparé avec du cuivre en sandwich entre l'alumine Degussa selon le dispositif de la figure II. 5. Pour maintenir l'échantillon en équilibre et empêcher le glissement des plaquettes l'une sur l'autre lors du passage au four, l'ensemble est placée dans un tube en quartz.

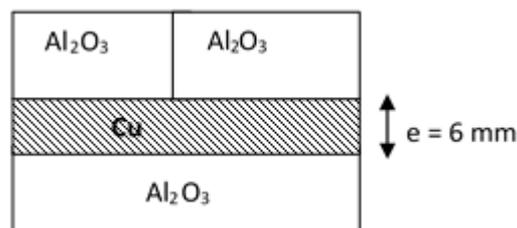


Figure II.5 : Schéma montrant le dispositif selon lequel l'échantillon a été réalisé.

- Le Cuivre utilisé est polycristallin type OFHC (Oxygen Free High Conductivity), de pureté supérieure à 99.5%. Sa teneur en oxygène est inférieure à 0.003%. Il a une masse volume égale à 8.96g/cm³ et sa température de fusion est de 1083°C. Il cristallise dans le système cubique à face centrée (CFC) et son paramètre cristallin est égal à 3.615Å.
- L'alumine utilisée contient des impuretés, dont la teneur ne dépasse pas les 6000 ppm. Une analyse chimique réalisée par Ladrour [6] a montré que celle-ci était sensiblement (Tableau II.3):

Impureté	Teneur (ppm)
MgO	3000
SiO ₂	1000
Na ₂ O	1000
CaO	500
Fe ₂ O ₃	400

Tableau II.3: Teneur en impureté de l'alumine Degussa

Afin d'obtenir une zone d'interaction importante, nous avons retenu comme temps de traitement 3 jours à l'air. La température du traitement choisi a été fixée à 1150°C du fait qu'à cette température seule la phase Cu₂O existe si la teneur en oxygène dans le four est suffisante de plus, ce dernier était très stable. Le refroidissement était de manière continue en laissant l'échantillon dans le four après l'avoir éteint pour éviter les chocs thermiques. Compte tenu des conditions qu'on s'est fixé et des données fournies par le diagramme d'équilibre du système Cu₂O-Al₂O₃, on devrait avoir la formation de l'oxyde mixte CuAlO₂ par interdiffusion des deux oxydes (Cu₂O et Al₂O₃) selon la réaction (1):



Après avoir retiré l'échantillon du four, nous avons constaté qu'une réaction s'est produite lors du traitement entre l'échantillon et le tube en quartz utilisé comme support. En effet le traitement thermique à 1150°C est nettement supérieur à la température de déformation du quartz et par conséquent le phénomène d'interdiffusion a été favorisé. Bien que cette interface n'a pas été synthétisée délibérément, une attention particulière lui a été accordée du fait de sa complexité.

II. 5. Etude de la photodegradation sur CuAl_2O_4 et MgAl_2O_4

Protocole expérimental

Activité photocatalytique des spinelles aluminés CuAl_2O_4 et MgAl_2O_4 ont été évalués par dégradation du bleu de méthylène (MB) sous irradiation par rayons UV. 20 mg de poudre de catalyseur ont été dispersés dans 60 mL solutions aqueuses de colorants organiques (MB à 10 mg / L). L'irradiation par UV n'a été déclenchée qu'après agitation magnétique de la suspension dans l'obscurité pendant 30 minutes pour atteindre l'équilibre absorption-désorption entre le colorant organique et le catalyseur. Ensuite, cette solution a été exposée à la lumière UV, en utilisant une lampe de Mercury 350 nm. Le processus de dégradation a été surveillé à l'aide d'un spectromètre. Des aliquotes de 3 ml de solution ont été prélevées à des intervalles de temps réguliers et filtrés à l'aide (d'un filtre millipore de 0.22 μm). Ensuite ils ont été analysés par spectrophotométrie UV-Visible pour déterminer la concentration résiduelle du polluant.

Les concentrations de MB, est déterminée à partir du pic d'absorption à 652 nm, l'efficacité de la dégradation peut être calculée en utilisant l'équation suivante :

$$\% \text{ dégradation} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

Où C_0 est la concentration initiale du colorant et C_t est la concentration du colorant au temps t.

II.6. Méthodes de caractérisations

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

II.6.1. Analyses Thermiques par DSC, ATG.

Pour étudier les phénomènes thermiques du précurseur une analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse différentielle thermique (DSC) ont été réalisées simultanément avec un appareil type Netzsch (DSC STA 449F3) représenté dans la figure II.6. Les essais ont été effectués sous flux d'azote et dans la plage de températures 50°C à 1000°C avec une vitesse de montée en température de 10°C / minute. la TG est une microbalance qui consiste à suivre la variation de masse de l'échantillon lors du chauffage, tandis que la DTA, elle consiste à maintenir une différence de température nulle entre la

substance étudiée et une substance inerte de référence (dans ce cas Al_2O_3), placées dans des chambres séparées, et soumises à la même variation linéaire de température et au même environnement, et à mesurer l'énergie nécessaire fournie soit à l'échantillon étudié soit à la référence. Elle permet d'observer les températures de transitions de phase du premier et du second ordre qui mettent en jeu de très faibles énergies, ainsi que les températures de transformation



Figure II.6: appareil Netzsch (DSC STA 449F3)

II.6. 2. Diffraction des rayons X-Méthode des poudres

La Technique de diffraction X est l'outil le plus utilisé dans le domaine de la science des matériaux pour l'analyse et la caractérisation structurale des matériaux, on peut ainsi connaître leur structure cristalline et identifier les phases existantes. Le matériau peut être une poudre, massif ou sous forme de films minces. Le tube x du diffractomètre X'Pert Panalytical est une anticathode en cuivre. La détection se fait par un détecteur silicium lithium et l'utilisation d'un analyseur multicanal qui permet de sélectionner la raie $k\alpha\text{Cu}$ ($\lambda = 1.5402\text{\AA}$).

Son principe consiste en l'enregistrement des rayons diffractés par un échantillon en fonction de l'angle entre le rayonnement incident et l'échantillon. Le faisceau de rayons X collecté par le détecteur correspond en réalité à la superposition des pics élémentaires diffractés par chaque domaine cohérent de diffraction. La lecture de la distance inter

réticulaire des plans cristallins d'indice de Miller (hkl) du réseau cristallin est donnée grâce à la diffractométrie X et l'utilisation de la loi de Bragg [7] Figure II.7.

$$2 d_{(hkl)} \sin(\theta_{hkl}) = n \lambda \quad (3)$$

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

θ : Angle de Bragg

d (hkl) : Distance interréticulaire d'une famille de plans du réseau cristallin.

n : nombre entier.

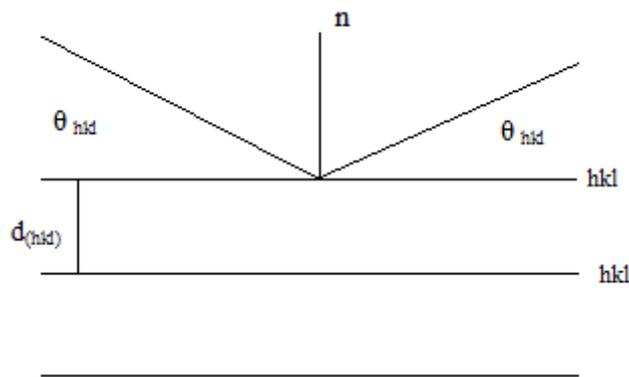


Figure II.7: Schéma de la loi de Bragg

Outre la détermination de la nature cristallographique et la structure cristalline des phases qui constitue la poudre, le modèle de Scherrer basé sur l'élargissement du pic permet de relier directement les pics de diffraction à la taille moyenne des cristallites [8].

$$d = B\lambda / \beta \cos \theta_{hkl} \quad (4)$$

d : la taille moyenne des cristallites.

β : la largeur à mi-hauteur du pic.

θ_{hkl} : l'angle de diffraction de la raie (hkl).

B : le facteur de forme, sa valeur est comprise entre 0.89 et 1 (0,9 pour des cristallites de forme isotrope ou quasi-isotrope)

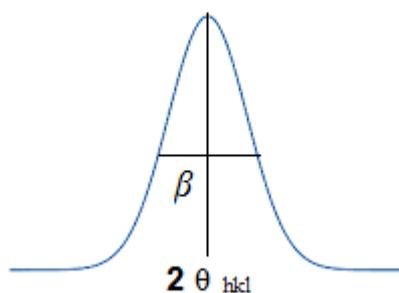


Figure II.8: représentation schématique d'une raie de diffraction

L'affinement des paramètres de maille et du décalage d'origine sont obtenus par l'utilisation de la relation pour une maille cubique :

$$a_0 = d\sqrt{h^2+k^2+l^2} \quad (5)$$

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

II.6.3 Spectroscopie infrarouge

Parmi les techniques spectroscopiques d'absorption non destructives, la spectroscopie infrarouge est la plus employée dans les laboratoires universitaires et industriels. Elle fournit des informations sur les modes vibratoires des molécules du fait que la fréquence de vibration cation-oxygène dépend de la masse du cation, de la forme de la liaison cation-oxygène et du paramètre de maille. Le principe de la technique repose l'absorbance ou transmittance T_r d'une radiation électromagnétique en fonction du nombre d'onde dans un domaine de 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} . La transmittance de chaque échantillon est définie comme étant le rapport entre l'intensité du rayonnement infrarouge ayant traversé l'échantillon I et l'intensité du rayonnement de référence I_0 , ainsi :

$$T_r = I / I_0 \quad (6)$$

Les mesures sont pratiquées sur des pastilles préparées avec 99% de KBr et 1% de la poudre (CuAl_2O_4 et MgAl_2O_4) calcinée à 900°C . Les pastilles ont été compactées sous une pression de 10 Tonnes par cm^2 (10 kbars) pendant 15 minutes, de façon à obtenir des pastilles translucides de 13 mm de diamètre. Les mesures ont été réalisées avec comme référence une pastille de KBr pur, bien séchée auparavant dans une étuve à 150°C du fait qu'il est hygroscopique.

Tous les échantillons ont été analysés par spectrophotométrie infrarouge à transformée fourrier FTIR-type Nicolet Avatar360 du laboratoire Microsystemes et Instrumentation (LMI) de l'université constantine1 dont le principe est illustré dans la figure II.10. Notons que l'étendue de l'enregistrement est située entre 340 et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4cm^{-1} .



Figure II.9: appareil Nicolet Avatar

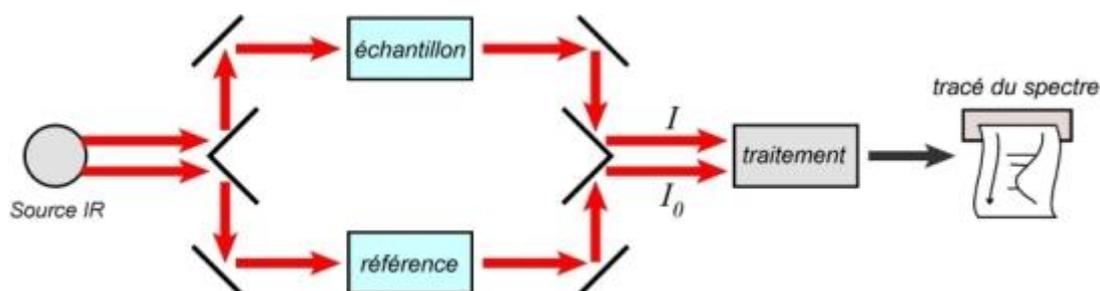


Figure II.10: représentation schématique du principe la spectroscopie infrarouge.

II.6.4. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman comme l'infrarouge est une technique non-destructive. Elle permet d'observer les modes vibrationnels des molécules. Notons que les informations fournies par cette analyse sont complémentaires de ceux issus.

Le principe de la mesure consiste à focaliser une forte énergie (un laser monochromatique) sur un échantillon puis à analyser les photons issus qui diffusent inélastiquement en retour.

Cette technique consiste à focaliser une forte énergie (un laser monochromatique) sur un échantillon puis à analyser les photons issus qui diffusent inélastiquement en retour. Les diffusions Raman sont expliquées suivant l'approche quantique suivante :

Un photon incident de nombre d'onde $K_0 = 2\pi/\lambda_0$ interagit avec un mode vibratoire de la molécule cible, qui est caractérisé par un nombre d'onde $k = 2\pi/\lambda$. Ce photon peut soit augmenter son énergie ou son intensité ($K = K_0 + k$) et définit la raie Raman Stokes, soit la diminuer ($K = K_0 - k$) et décrit la raie Raman anti Stokes, soit traverser le matériau sans interagir ce qui correspond à la raie de diffusion Rayleigh.

Dans le cas d'un réseau cristallin chaque mode de vibration actif va pouvoir être caractérisé par un nombre d'onde k . Donc chaque phase cristalline sera définie par un ensemble de nombres d'ondes liés aux modes optiques de vibrations.

Nos spectres Raman ont été acquis par excitation avec une puissance de 10mW des différents échantillons en utilisant la longueur d'onde 532nm d'un microscope RAMAN SENTERRA équipé avec un système monochromateur pour éliminer les contributions de lignes Rayleigh. La taille du spot du faisceau laser est de 5 μ m.

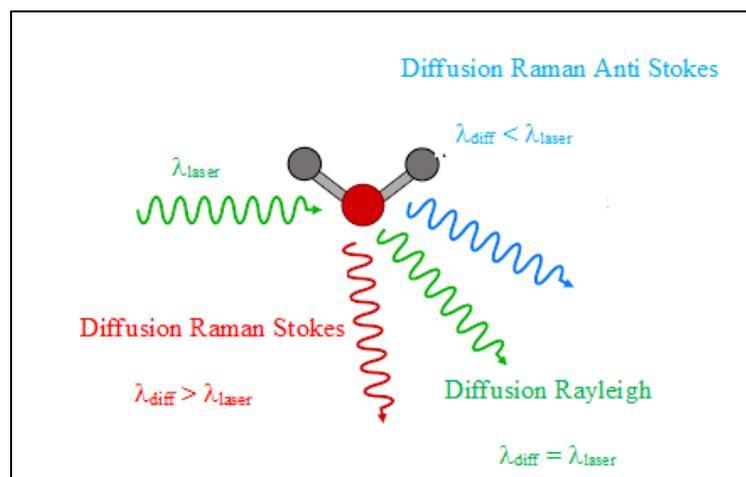


Figure II.11: représentation schématique du principe la spectroscopie Raman

II.6.5. Microanalyseur à sonde électronique

L'analyse chimique de la zone d'interaction du système Cu/Al₂O₃ préparé à 1150°C en atmosphère oxydante a été réalisée par un microanalyseur à sonde électronique type Camébox. Il est équipé de trois spectromètres à cristaux c'est-à-dire dispersifs en longueur d'onde. Le microanalyseur couplé à micro-ordinateur Tektronix permettant l'acquisition des concentrations corrigées.

Principe de l'analyse

Dans une enceinte sous vide secondaire, un faisceau d'électrons émis par un filament de tungstène est localisé finement (diamètre de la sonde environ 0.5 µm) par un système de lentilles électromagnétique vient frapper un échantillon cible placé perpendiculairement à l'axe du faisceau. Dès lors que l'énergie du faisceau est suffisante (40KeV), son interaction avec l'échantillon induit une émission de photons X caractéristiques des éléments qui compose la zone irradiée dont le volume est de l'ordre du micro cube. Les photons X émis par l'échantillon sous l'impact des électrons sont analysés par les spectromètres à rayons X. L'intensité du photon X capté sur un détecteur est proportionnelle pour une énergie d'excitation donnée à la concentration de l'élément à l'endroit de la cible frappé par la sonde. La distribution d'un élément peut être observée dans une plage de 300µm x 300µm.

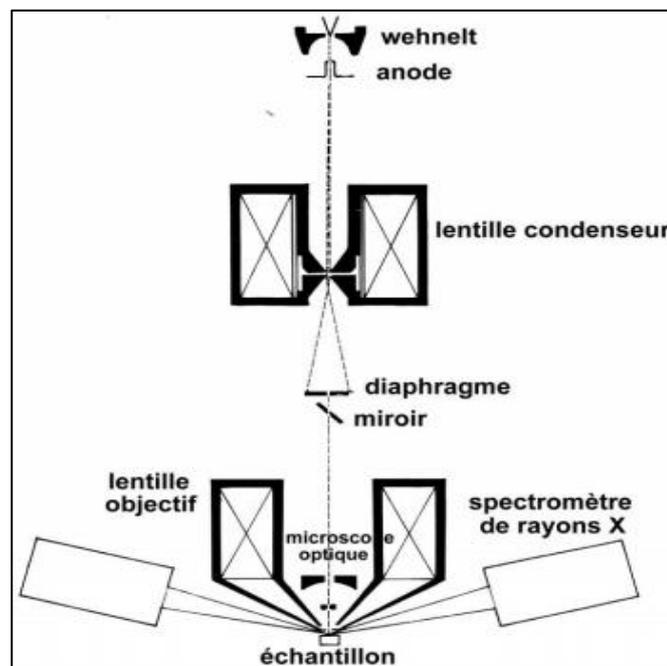


Figure II.12: représentation schématique du principe d'un microanalyseur à sonde électronique type Camébox

II.6. 6. Spectrophotométrie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible est une méthode non destructive qui repose sur la transition d'un état fondamental vers un état excitée d'un électron d'un atome ou d'une molécule par excitation par une onde électromagnétique (dans les domaines UV, visible et proche IR). L'appareil est composé essentiellement de [10]:

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

À partir des spectres UV-Visible il est possible de mesurer l'absorbance d'une substance chimique donnée, généralement en solution. Son principe est basé sur la mesure de la différence entre lumière incidente et lumière transmise par la solution. En effet, Lorsqu'une lumière d'intensité I_0 passe à travers cette solution une partie de celle-ci est absorbée par le soluté, et l'autre partie sera transmise avec une intensité I inférieure à I_0 . L'absorbance, est une valeur positive, sans unité [11]. La Figure II.13 est un schéma représentatif du fonctionnement de l'appareil.

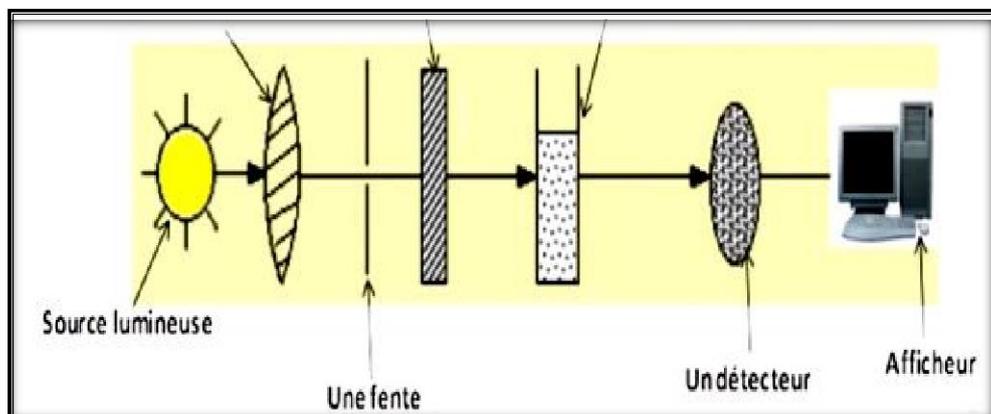


Figure II.13 : schéma du fonctionnement de la spectroscopie UV-Visible.

L'absorbance est défini comme suit [11]:

$$A = \log (I_0/I) = -\log T \quad (7)$$

T : est la transmittance définie par la relation suivante :

$$T = (I/I_0) \quad (8)$$

Avec:

I_0 : Intensité lumineuse incidente.

I : Intensité lumineuse transmise.

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

$$A = \log I/I_0 = \epsilon \cdot l \cdot c \quad (9)$$

A : absorbance (sans unité).

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

l : longueur de trajet optique (cm).

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

Pour notre étude, afin d'évaluer le taux de dégradation des polluants étudiés par photocatalyse l'évolution de leur concentration est suivie en utilisant un spectrophotomètre UV-Visible de marque (SHUMADZU UV-1800) (département de chimie de l'Université de Constantine1) à double faisceaux couplé à un logiciel d'acquisition. Pour cela, des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique ont été utilisées. Les longueurs d'ondes maximales correspondant au bleu de méthylène est de 652 nm. La diminution de l'absorbance en fonction de temps au cours d'un polluant signifie sa dégradation.

Bibliographie

- [1] M. Ebelmen. Recherches sur les combinaisons des acides borique et silicique avec les éthers, *Ann. Chim. Phys.* 16: 129-166, (1846).
- [2] C.J. Brinker, G.W. Scherer. *Sol-gel Science: the Physics and Chemistry of Sol-gel processing*, Academic Press, San Diego; (1990).
- [3] L. Smart et E. Moore. *Introduction à la Chimie du Solide*, Masson Paris; (1997).
- [4] A. Hammouche. *Etude de la fragilisation des aciers T91 et 316L par l'eutectique plomb-Bismuth liquide*. Thèse de Doctorat, Grenoble (France); (1989).
- [5] C. Boudaren. *Synthèse, caractérisation et étude structurale des Précurseurs de faible stabilité thermique à base de baryum, de strontium et de sodium*. Thèse de Doctorat, Constantine (Algérie); (2002).
- [6] L. Ladrou, thèse de Doctorat, Marseille; (1986).
- [7] R. Guinebretière. *Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins 2^{ème} édition* (2006).
- [8] P. Scherrer. « Determination of the size and internal structure of colloidal particles using X-rays »: 98-100, (1918).
- [9] R. Didier, P. Grecias. *Eexercices et problèmes de chimie générale spé. 2^{ème} édition*. (1997).
- [10] Skoog, et. al. *Principles of Instrumental Analysis*, 6th ed., Thomson Brooks/Cole, 349-351, (2007).
- [11] Sakkas, Vasilios A., Azharul Islam, Md., Stalikas, Constantine, Albanis, Triantafyllos A. Photocatalytic degradation using design of experiments: 59 à review and example of the Congo red degradation. *J. Hazard. Mater*; 175: 33– 44, (2010).

Chapitre III
Résultats et Discussions

III. 1. Introduction :

Compte tenu de notre analyse bibliographique montrant l'émergence des oxydes nanométrique qui trouvent un grand nombre d'applications notamment en microélectronique moderne, dans les dispositifs optiques, électroniques, magnétiques, l'ingénierie des tissus osseux ou comme catalyseurs nous avons étudié en parallèle deux oxydes spinelles $MgAl_2O_4$ et $CuAl_2O_4$ sous forme de poudre. D'autre part, une attention particulière a été accordée à une interface Cu/Al_2O_3 bien qu'elle n'a pas été synthétisée délibérément du fait de sa complexité. Par rapport aux techniques de préparation de nos produits, les poudres $MgAl_2O_4$ et $CuAl_2O_4$ utilisés très souvent comme catalyseur ont été produits par méthodes de chimie douce à des températures basses de type sol-gel selon le protocole décrit dans le chapitre précédent. L'interface Cu/Al_2O_3 a été réalisée par réaction à l'état solide en atmosphère oxydante. Les méthodes de caractérisation des oxydes, sont principalement des méthodes de caractérisations structurales DRX, Spectroscopie, Infra Rouge et Raman

III.2. Caractérisation des poudres $CuAl_2O_4$ et $MgAl_2O_4$ **III.2.1. Analyse thermique (ATG/DSC) de l'échantillon $CuAl_2O_4$**

L'analyse des courbes DSC/ TG de l'échantillon représenté dans la figure III.1. Révèlent trois étapes thermiques:

La première étape se produit pour des températures inférieures à $255^\circ C$ avec un pic endothermique à $T = 159.5^\circ C$ ce qui correspond à la déshydratation de l'échantillon. La perte de poids lors de cette étape est d'environ 5% ce qui peut être expliqué par l'évaporation des adsorbés d'eau dans l'échantillon [1 -5].

La deuxième étape se produit dans la plage de températures de 255 à $550^\circ C$. Lors de cette étape un pic exothermique est observé à $430^\circ C$ et une perte en poids estimée à 24%. Elle est attribuée à la condensation respectivement des ions complexes $Cu(OH)_2$ et $Al(OH)_3$ avec élimination d'eau lors de la montée en température. $Cu(OH)_2$ et $Al(OH)_3$ constituent des échantillons de CuO et Al_2O_3 [1,4].

Lors de la troisième étape comprise entre $550^\circ C$ à $870^\circ C$, la perte en poids estimée à 30% et la présence de deux pics exothermiques à $641^\circ C$ et $692^\circ C$ peuvent être expliquées par la libération des carbonates dans le CO_2 et la formation de $CuAl_2O_4$ [5]. Par ailleurs, la courbe TG révèle que la masse est plus stable au-dessus de la température $870^\circ C$, en conséquence la

température de calcination peut être fixé à des températures supérieures à 900°C pendant 3 heures.

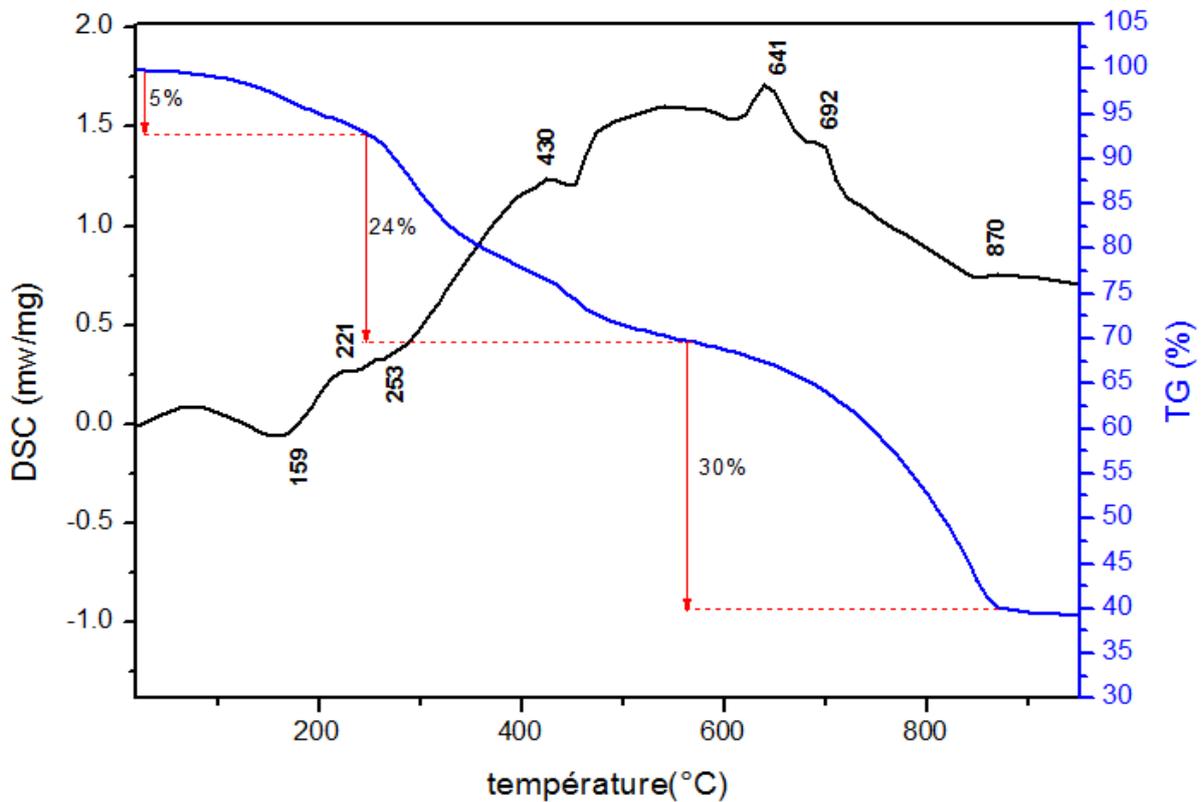


Figure III.1: Courbe ATG-DSC de l'échantillon CuAl_2O_4

III.2.2 Analyse thermique (DSC/ ATG) de l'échantillon MgAl_2O_4

Comme précédemment l'analyse thermogravimétrique (TG) et l'analyse différentielle thermique (DSC) de l'échantillon MgAl_2O_4 ont été menées sur le même appareil et dans les mêmes conditions que ceux de l'essai réalisé sur le spinelle CuAl_2O_4 ; dans la plage de températures 50°C à 1000°C. L'examen des courbes DSC / ATG représenté dans la figure III.2 révèlent trois étapes thermiques:

Lors de la première étape qui se produit pour des températures inférieures à 200°C; la courbe (DSC) montre un pic endothermique est observé à 147°C. La courbe TG révèle durant cette étape une perte en poids d'environ 7% ce qui peut être expliqué par à une perte d'eau [6 -9].

Durant la seconde étape comprise entre 200°C et 600°C, la courbe DSC montre quatre pics exothermiques situés à 360°C, 430°C, 493°C, 560°C et un pic endothermique à 520°C. Les deux premiers pics exothermiques peuvent être expliqués par le dégagement des nitrates

et la calcination des composés carboniques résiduels de l'acide citrique qui nécessitent des énergies thermiques plus importantes. Le pic situé à 493°C est attribué à la décomposition du de Mg pour former MgO [7]. Le pic endothermique situé à 520C° correspond à la décomposition des phases formées lors de la procédure de préparation, qui s'associe à la déshydroxylation de l'échantillon et la conversion en oxydes. Le pic exothermique situé à 560°C est attribué à la formation du spinelle d'aluminate de magnésium [7-10].

Pour les températures supérieures à 600°C la courbe ATG montre que la variation du poids n'est pas significative en conséquence la température de calcination peut être fixé à des températures supérieures à 600°C. La courbe DSC révèle un pic exothermique à 744°C correspondent à la cristallisation complète du spinelle [7] et à l'oxydation résiduel carbone [8, 9].

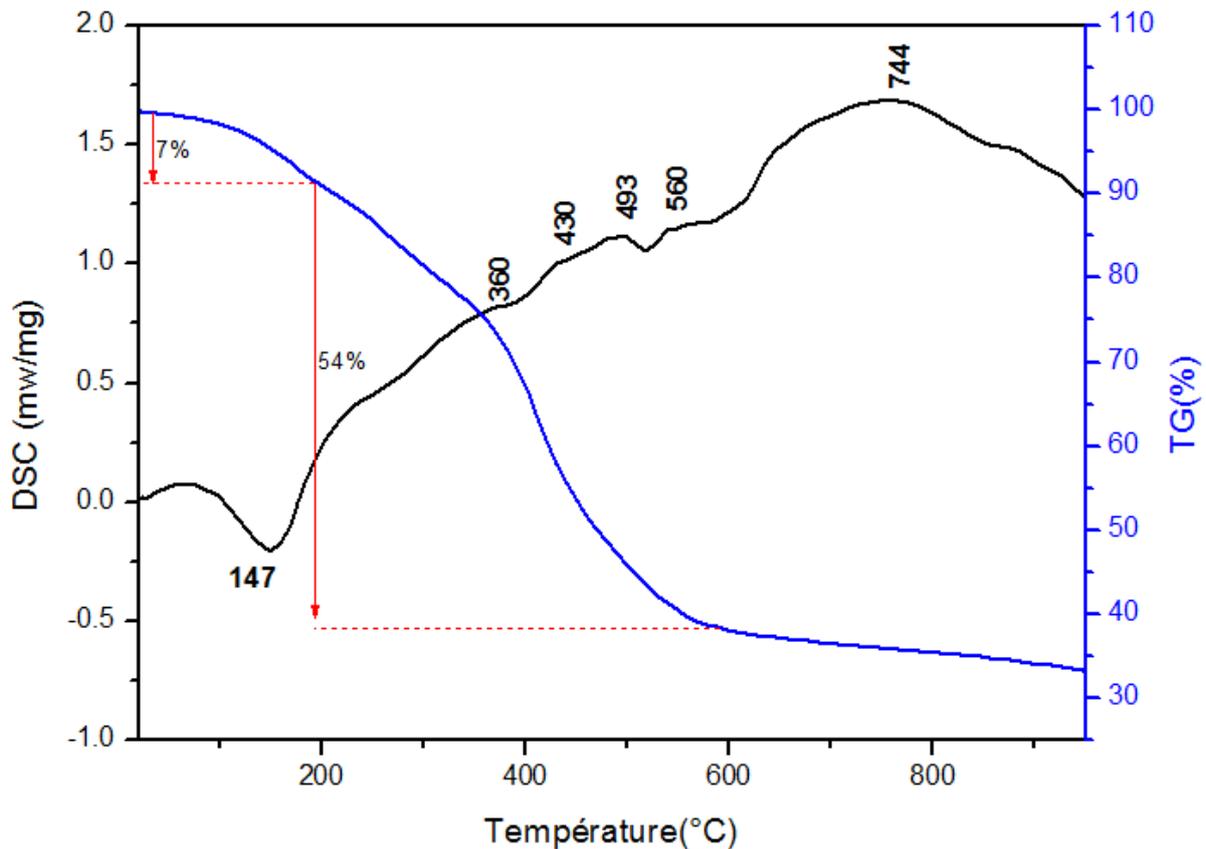


Figure III. 2 : Courbe ATG-DSC de l'échantillon MgAl₂O₄

III. 2. 3. Analyses par diffraction des rayons X des poudres CuAl_2O_4

Compte tenu des données fournies par l'analyse DSC / TG, de la poudre a été calcinée à différentes températures pendant 3 heures. Les diagrammes de diffraction des rayons X de la poudre ont été réalisés par un diffractomètre X'Pert Panalytical en utilisant un rayonnement $k_\alpha\text{Cu}$ ($\lambda = 1.5402\text{\AA}$). Le diagramme DRX de la poudre calciné à 450°C, 550°C, 600°C, 800°C et 900°C pendant 3 heures est présenté dans la figure III.3.

L'ensemble des réflexions des diagrammes des RX réalisés à différentes températures ont été indexées bien que les phases en présence aient des pics de diffractions qui coïncident. L'examen des réflexions du diagramme des RX de la poudre calciné à 450 °C montrent que les réflexions ont une intensité relativement faible. Notons qu'une augmentation de l'intensité des réflexions des diagrammes réalisés à 550 et 600 °C a été observée. Outre la présence de l'oxyde spinelle CuAl_2O_4 cubique, de l'alumine hexagonale et ceux correspondant à l'oxyde de cuivre CuO ($2\theta=35.34$ et $2\theta = 38.48$) ont été observés [11-14] et les JCPDS 45-0937 [15]. Les diagrammes réalisés à 550 et 600 °C montrent les phases CuO et Al_2O_3 comme composant mineur. Ce résultat a été montré par Byoung Kyu Kwak et al [16] lors de la préparation et caractérisation des catalyseurs nanocristallin du spinelle CuAl_2O_4 par procédé sol-gel pour l'hydrogénolyse de glycérol. Les deux réflexions $2\theta=35.34$ et $2\theta = 38.48$ sont attribuées aux oxydes CuO [11-14] et les JCPDS 45-0937 [16] et Al_2O_3 JCPDS 96-100-0060 [17]. Ce résultat est cohérent avec ceux l'analyse différentielle thermique (DSC) du fait que les phases CuO et Al_2O_3 se présentent comme des intermédiaires réactionnels.

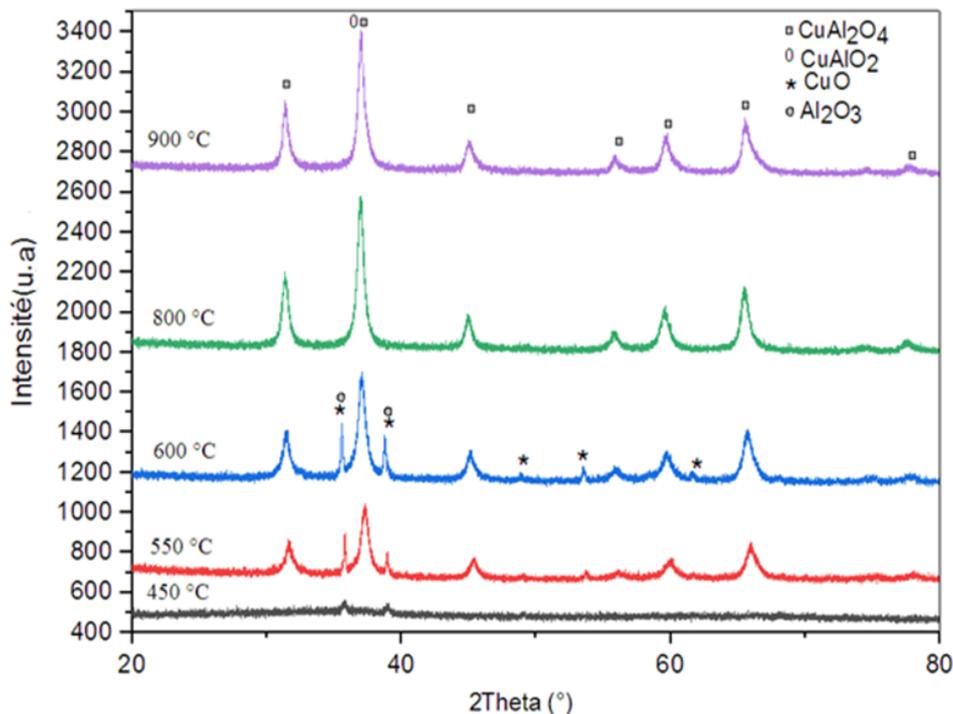


Figure III.3: Diffractogrammes de l'échantillon CuAl_2O_4 calciné à 450°C - 900°C

Il faut noter que les diagrammes présentés dans la figure III.3 sont affectés par la température de calcination du précurseur CuAl_2O_4 . Ainsi, des changements d'intensité ont été observés sur les spectres des poudres calcinés à différentes températures. L'intensité relative des différentes réflexions de la phase spinelle CuAl_2O_4 augmente avec la température de calcination alors que l'inverse a été observé pour les intensités des pics de CuO et d' Al_2O_3 . Par ailleurs, on peut remarquer que l'ensemble des réflexions de la phase CuAl_2O_4 apparaissent à partir de 550°C JCPDS 96-900-5722 [18] avec ceux des intermédiaires réactionnels (CuO et Al_2O_3) qui subsistent à la température de traitement. A partir de 800°C , on n'observe qu'une seule phase avec des réflexions qui concordent parfaitement avec ceux du spinelle CuAl_2O_4 .

Notons la grande difficulté de mettre en évidence la pureté de la phase spinelle CuAl_2O_4 du fait que les raies de cette dernière et ceux de l'oxyde mixte CuAlO_2 se chevauchent, nous avons jugé utile d'approfondir la question de pureté des poudres produites par la méthode sol-gel. Pour essayer de voir la pureté, mais aussi une meilleure compréhension de la cinétique d'apparition du spinelle CuAl_2O_4 .

Dans un premier temps en vue de mettre en évidence les différents mécanismes qui contribuent à la formation du spinelle CuAl_2O_4 , nous avons réalisé la déconvolution des pics situés à $2\theta = 35.34$ et 38.48 représenté sur la figure III.3 du précurseur CuAl_2O_4 calciné à 550°C . Ces deux réflexions sont caractéristique des oxydes CuO et Al_2O_3 . A la vue du résultat de la déconvolution représenté sur la figure III.4, nous observons un chevauchement des réflexions des oxydes CuO et Al_2O_3 . Ainsi, la déconvolution conduit respectivement à $2\theta = 35.26$ et 35.41 pour la première réflexion et $2\theta = 38.48$ et 38.72 pour la seconde réflexion. Pour les deux réflexions les pics obtenus renforce l'hypothèse la plus rationnelle déjà introduite dans l'analyse différentielle thermique (DSC) et confirme la présence l'oxyde de cuivre CuO et l'alumine Al_2O_3 . Par suite, nous considérons que le spinelle CuAl_2O_4 s'est formé par réaction entre les deux oxydes CuO et Al_2O_3 selon la réaction:

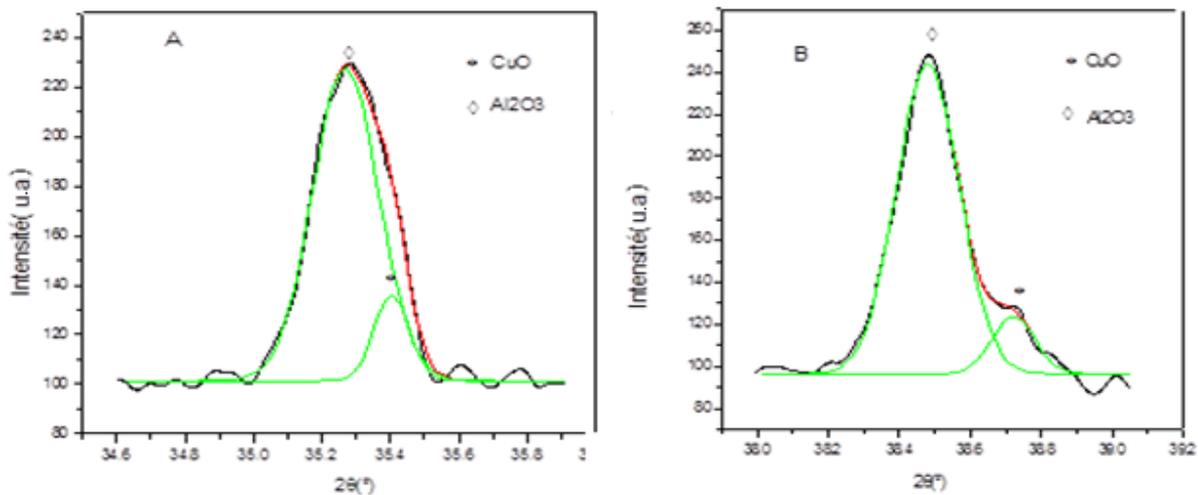


Figure III. 4: La deconvolution des pics situés à 35.34° et 38.48° de l'échantillon CuAl_2O_4 calciné à 550°C

Pour vérifier la pureté de la phase spinelle, nous avons effectué la déconvolution de la raie principale du diffractogramme de l'échantillon CuAl_2O_4 calciné à 900°C située à $2\theta = 36.99$. La déconvolution comme le montre la figure III.5, le pic pourrait résulter de la superposition des deux pics situés à $2\theta = 36.99$ et 37.10 qui correspondent respectivement à la phase spinelle CuAl_2O_4 JCPDS 96-900-5722 [18] et l'oxyde mixte CuAlO_2 JCPDS 96-900-8314 [19]. Ce résultat valide la présence de CuAlO_2 et par conséquent le spinelle résultant du procédé sol gel n'est pas pur. Par suite, il nous semble que l'oxyde mixte peut être formé sans présence de Cu_2O alors que la thermodynamique prévoit sa formation par réaction entre les

oxydes Cu_2O et Al_2O_3 . En effet, Cu_2O n'a pas été décelé par diffraction des RX ce qui est conforme avec ce que prévoit le diagramme d'équilibre Cu-O. On peut remarquer que pour les différentes températures de calcination choisis seul l'oxyde stable est CuO . Ainsi, nous pensons qu'il est probable que l'oxyde mixte s'est formé par réduction de la phase spinelle selon la réaction:

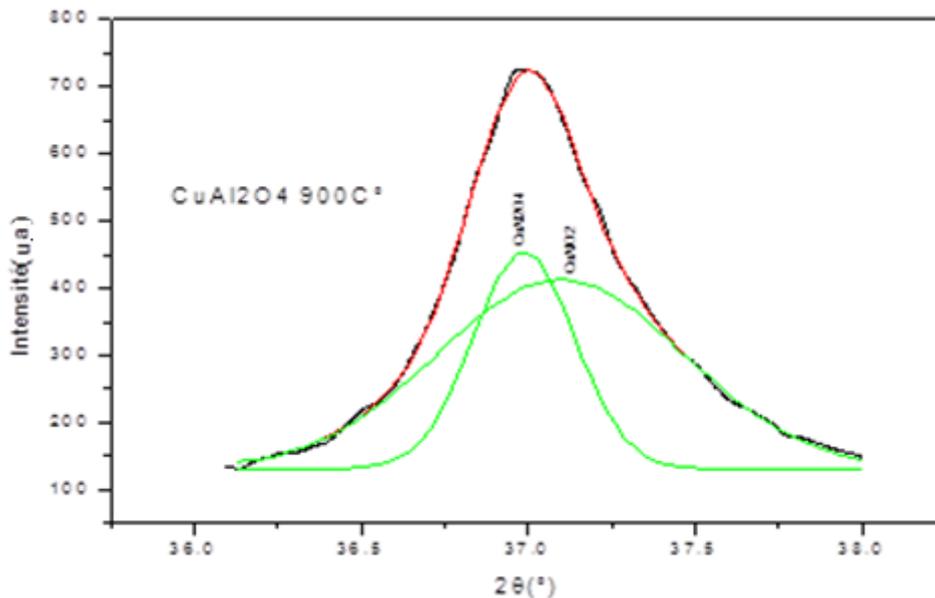


Figure III.5 : Deconvolution de pic situé à $2\theta=36.99^\circ$ de l'échantillon CuAl_2O_4 calciné à 900°C

La synthèse du spinelle CuAl_2O_4 par le procédé sol gel a conduit à des résultats qui concordent parfaitement avec ceux rapportées récemment dans la littérature. La phase spinelle CuAl_2O_4 observé ne peut être formée que par les intermédiaires réactionnels CuO et Al_2O_3 .

La présence du pic principal de la phase spinelle sur le diagramme de l'échantillon CuAl_2O_4 calciné à 550°C est surtout une preuve que le processus de la cristallisation de la phase spinelle commence pour une température de calcination 550°C . Ce résultat est cohérent avec la littérature [5]. La formation CuO et d' Al_2O_3 s'effectue par condensation respectivement des ions complexes $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et $\text{Al}(\text{OH})_3$ avec élimination d'eau lors de la montée en température.

La taille des cristallites du produit est déterminée en utilisant le model de Scherrer basé sur l'élargissement du pic:

$$d = B\lambda / \beta \cos\theta \quad (3)$$

Ou d est la taille moyenne des cristallites de la phase étudiée, B est la constante de Scherrer (0,89), λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X utilisé ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$), β est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction et θ est l'angle de Bragg.

La taille des cristallites calculée en utilisant la réflexion principale pour les différentes températures de calcination est donnée dans le tableau III.1. A la lumière des valeurs expérimentales données dans le tableau III.1, nous avons montré que la taille des cristallites est nanométrique. De plus, des valeurs présentées nous constatons que les grains fins sont obtenus à basse température de calcination

Température T (C°)	La taille des grains D (nm)	Paramètre de maille (Å)
550	13.4	8.03
600	14.4	8.03
800	15.9	8.03
900	16.3	8.03

Tableau III.1: Taille moyenne des cristallites pour différentes températures de l'échantillon CuAl_2O_4

Nous avons précédemment que la poudre obtenus n'est pas pure et par conséquent l'élargissement de la réflexion principale peut être attribué au chevauchement des pics du spinelle CuAl_2O_4 et de l'oxyde mixte CuAlO_2 . La taille des cristallites calculée pour les deux réflexions situées à $2\theta = 36.99$ et 37.10 conduit respectivement à 21.4 nm pour le spinelle et 9.14 nm pour l'oxyde mixte. Ainsi la structure nanométrique a été confirmée pour les deux phases.

III.2.4. Analyses par diffraction des rayons X des poudres MgAl_2O_4

Comme nous l'avons vu précédemment, une analyse par diffraction des RX a été réalisée de la poudre du précurseur MgAl_2O_4 calcinée dans le domaine de température 700°C - 1200°C pendant 3 heures. La figure III.6 présente l'analyse de la poudre calcinée à différente température. Nous n'observons que la présence d'une seule phase avec des réflexions qui concordent parfaitement avec ceux de la phase spinelle MgAl_2O_4 JCPDS 96-

900-1365 [20]. Cependant, des changements d'intensité ont été observés sur les spectres obtenus pour les différentes températures. Une augmentation de l'intensité des réflexions avec l'augmentation de la température. La phase spinelle observée ne peut être formée qu'au cours de la calcination par réaction entre MgO et Al₂O₃ selon la réaction.

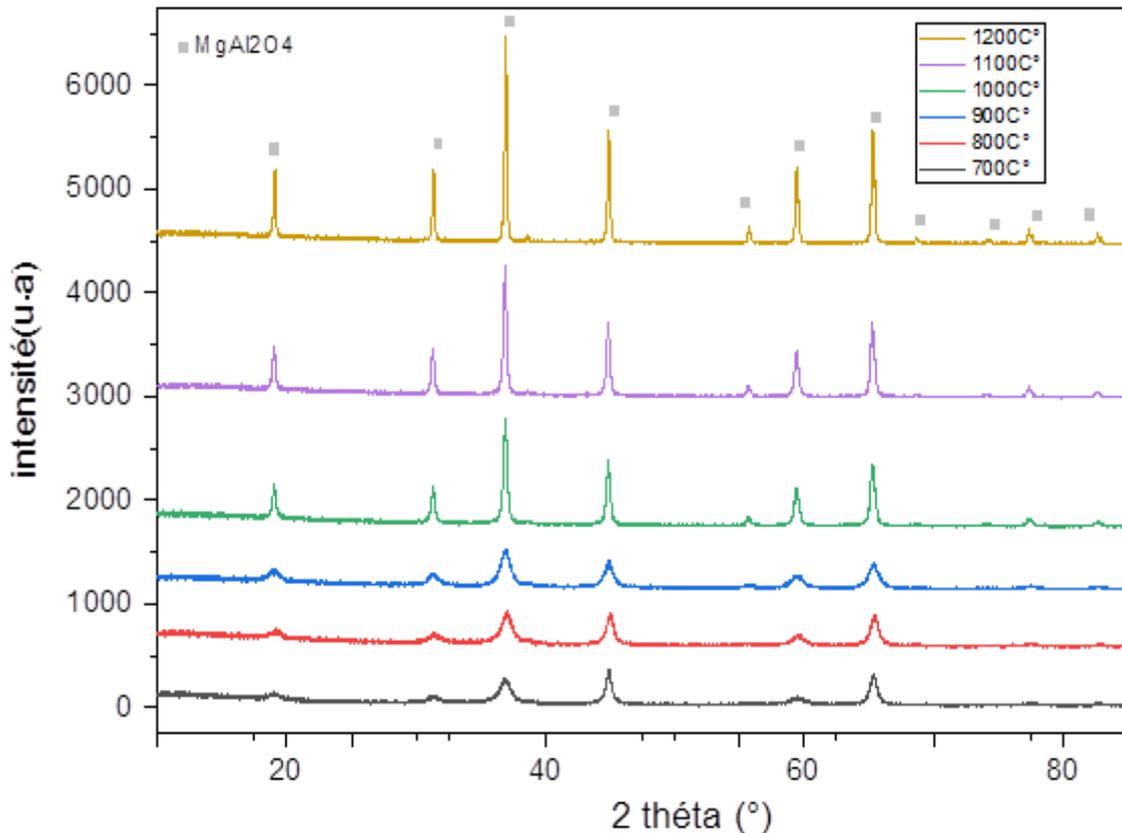


Figure III.6: Diffractogrammes de l'échantillon MgAl₂O₄ calciné dans le domaine de température 700 °C -1200 °C.

Contrairement aux résultats obtenus sur la poudre CuAl₂O₄, on observe que pour les différentes températures de calcination retenues, les composés intermédiaires réactionnels (MgO, Al₂O₃) n'ont pas été décelés par diffraction des rayons X. Pour essayer de voir la pureté de l'échantillon MgAl₂O₄ obtenue par la technique sol-gel, nous avons jugé intéressant d'approfondir l'investigation en réalisant la déconvolution de la réflexion situé à $2\theta = 44.89^\circ$ du précurseur calciné à 700, 900 et 1000°C. Les résultats de l'étude représentés sur la figure III.7 montrent pour les trois températures deux pics situés à $2\theta = 44,81^\circ$ et $45,1^\circ$ qui correspondent respectivement aux plans de réflexion (400) du spinelle MgAl₂O₄ JCPDS 96-900-1365 [20] et (200) de l'oxyde de magnésium MgO JCPDS 96-901-3202 [21]. Ainsi, nous

venons de montré que des traces de MgO résiduel subsistant aux températures de calcination et par conséquent, le spinelle MgAl_2O_4 synthétisé par le procédé sol-gel et cristallisé n'est pas pur. En conclusion, nos résultats ne permettent pas en toute rigueur de trancher sur la température de calcination rapportée par les différentes investigations qui est de l'ordre de 900°C du fait qu'elle conduit à une poudre nanostructurée et homogènes. Nous pensons plutôt que la coexistence de la phase MgO avec la phase spinelle MgAl_2O_4 est étroitement lié à la préparation des échantillons.

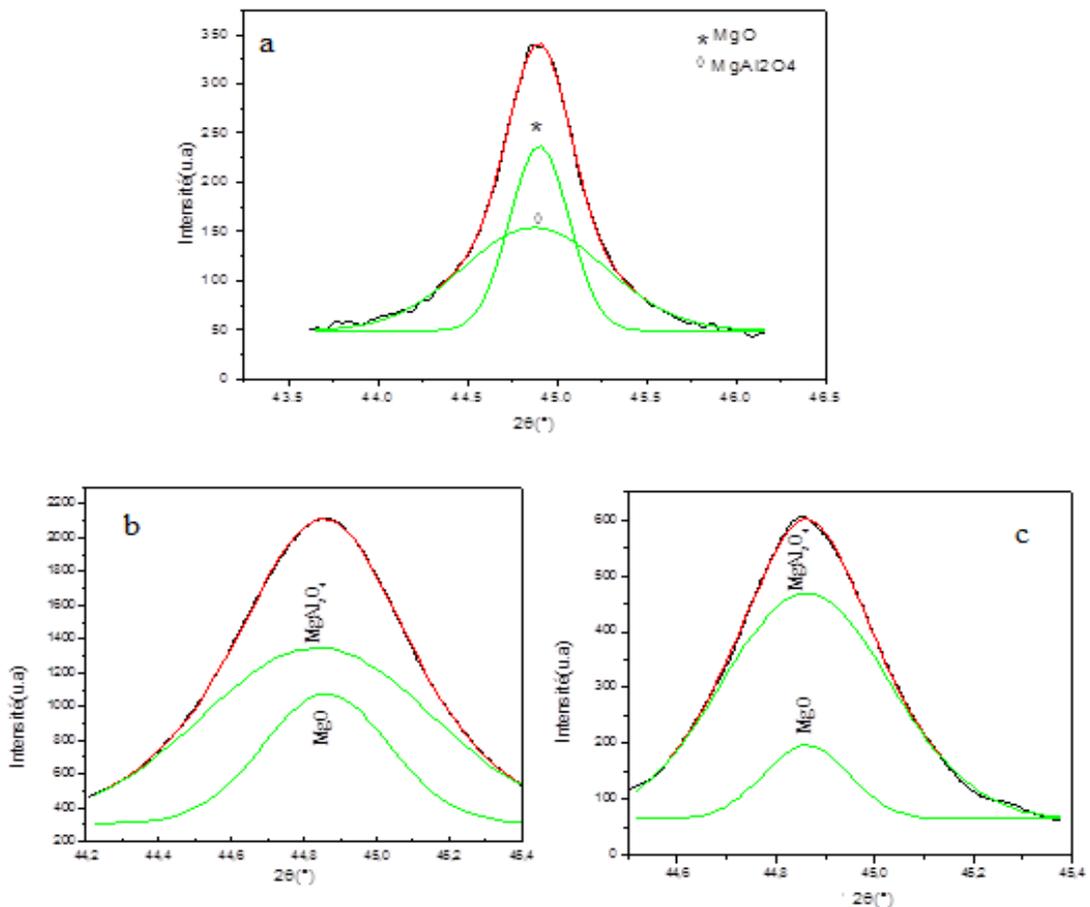


Figure III.7: Déconvolution du pic situé à $2\theta = 44.89^\circ$ de l'échantillon MgAl_2O_4

(a) calciné à 700°C (b) calciné à 900°C (c) calciné à 1000°C

Les tailles des cristallites de l'échantillon MgAl_2O_4 calciné à 700 , 800 , 900 , 1000 , 1100 et 1200°C sont déterminées pour les réflexions les plus intenses en utilisant le modèle de Scherrer basé sur l'élargissement du pic. Cependant, dans l'état actuel de nos résultats expérimentaux, nous pouvons dire que l'élargissement des pics peut être attribué au chevauchement des pics de la phase spinelle MgAl_2O_4 avec ceux de l'oxyde de magnésium.

La taille des cristallites pour les différentes températures de calcination de l'échantillon $MgAl_2O_4$ est donnée dans le tableau III.2.

Température	FWHM	2θ	Taille des grains (nm)	Paramètre de maille (Å)
700	10.4	36.849	8.3	8.07
800	0.94	36.977	9.2	8.00
900	0.89	36.865	9.7	8.03
1000	0.309	36.858	29.7	8.03
1100	0.250	36.843	37.5	8.03
1200	0.179	36.899	55.1	8.03

Tableau III.2: Taille des cristallites pour les différentes températures de calcination de l'échantillon $MgAl_2O_4$.

On peut noter que la taille de cristallites rapportées dans le tableau III.2 augmente avec la température de calcination et que les nanoparticules les plus fines (8.3nm) sont obtenues à faible température de cristallisation. Malheureusement comme nous l'avons vu, des résidus de l'oxyde MgO coexistent avec les nanoparticules synthétisées à basse température. Par ailleurs, l'accroissement de la taille des cristallites de l'échantillon $MgAl_2O_4$ avec la température de calcination que nous avons observé est en parfaite accord avec les résultats de Marakar et al. [22 – 23, 10].

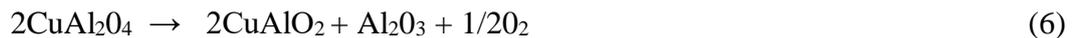
La taille des cristallites calculée en utilisant la déconvolution du pic situé à $2\theta = 44.89^\circ$ de l'échantillon $MgAl_2O_4$ pour les différentes températures de calcination de l'échantillon $MgAl_2O_4$ est donnée dans le tableau III.3.

Phase	Température (°C)	Position (2θ)	La taille (nm)
$MgAl_2O_4$	700	44.81	9.6
MgO	700	45.1	22.1
$MgAl_2O_4$	900	44.81	11.4
MgO	900	45.1	21.76
$MgAl_2O_4$	1000	44.89	21.76
MgO	1000	44.89	44.22

Tableau III.3: Taille des cristallites pour les différentes températures de calcination des corps $MgAl_2O_4$ et MgO .

III.2.5. Etude des pastilles préparé à partir des deux échantillons

Afin de permettre une réaction complète des différents éléments, des pastilles de diamètre de 15 mm avec une épaisseur de 1.5 mm ont été préparé à partir des poudres CuAl_2O_4 et MgAl_2O_4 . Après avoir calciné les deux échantillons CuAl_2O_4 et MgAl_2O_4 à 900°C 4 h, 3.5g de la poudre est placée dans le moule. Une contrainte uniaxiale de compression 12t répartie de façon homogène a été appliquée à la poudre avec un temps de maintien de 15 mn. Pae suite, les pastilles MgAl_2O_4 et CuAl_2O_4 ainsi obtenues sont frittées respectivement à 1350°C et 900°C en atmosphère oxydante. La température de frittage des pastilles CuAl_2O_4 choisi a été fixée à 900°C du faite que pour des températures supérieures à cette dernière la phase spinelle se décompose en alumine et oxyde de cuivre ou encore en oxyde mixte et alumine selon les réactions:



L'analyse par diffraction X des pastilles de MgAl_2O_4 donne les résultats représentés sur la figure III.8. Nous observons des réflexions qui concordent parfaitement avec ceux du diffractogramme de la poudre calcinée.

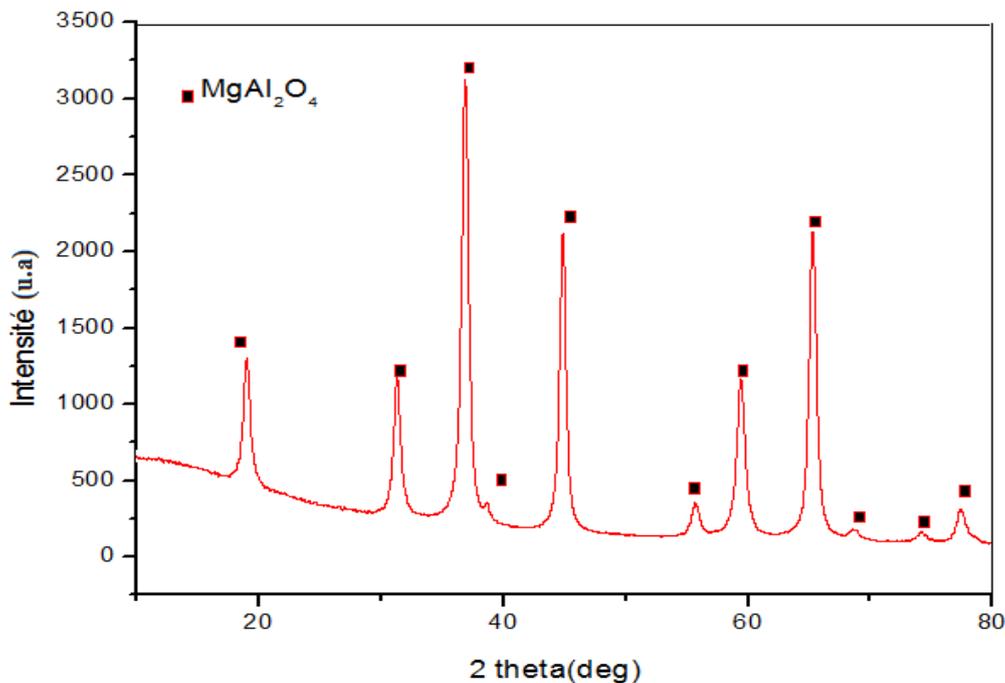


Figure III.8. : Diffractogrammes du Pastille MgAl_2O_4 frittée à 900°C à l'air

Par ailleurs, contrairement aux résultats obtenus sur les pastilles MgAl_2O_4 , le diffractogramme des RX réalisé sur des pastilles préparées à partir de la poudre CuAl_2O_4 calcinée à 900°C représentés sur la figure III.9. Semble plus complexe par rapport à ceux de la poudre. En effet, des changements significatifs de forme et d'intensité des réflexions ont été observés sur les diffractogramme des pastilles du CuAl_2O_4 frittée, ce qui nous a amené à lui accordé une attention particulière.

Pour la suite de notre étude nous portons notre intérêt à l'étude des pastilles préparés à partir des poudres CuAl_2O_4 avec une pression de 12 tonnes puis frittée à 900°C 4h à l'air et non frittée. A ce niveau de l'étude, une comparaison des diffractogrammes réalisés sur la poudre calcinée et les deux pastilles (frittée et non frittée) est très intéressante. L'examen des diffractogrammes de la poudre calcinée et des deux pastilles représentés sur la figure III.9. révèlent l'apparition de nouvelles réflexions dans les diagrammes des deux pastilles.

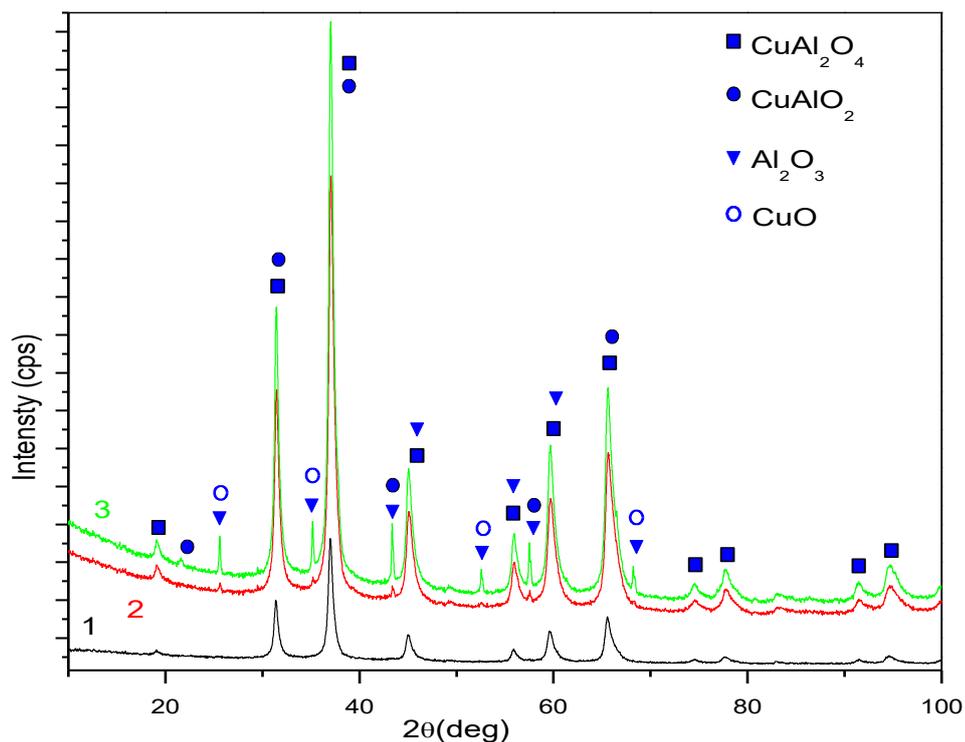


Figure III.9: Diffractogrammes (1) de la poudre CuAl_2O_4 calcinée à 900°C (2) Pastille CuAl_2O_4 frittée (3) Pastille CuAl_2O_4 frittée à 900°C à l'air

Les diagrammes des pastilles frittée et non frittée présentent en plus des pics de la phase spinelles cubique des réflexions caractéristiques de l'alumine hexagonale et ceux correspondant à l'oxyde de cuivre CuO ($2\theta = 25.45, 35.25$ et 68.46) alors que sur le diagramme de la poudre calcinée, ces deux phases n'ont pas été décelé. L'explication la plus rationnelle de la formation des phases CuO et Al₂O₃ repose sur une réaction de décomposition de la phase spinelle lors de l'essai de compression conduisant à ces deux phases.



De plus, l'examen de l'élargissement de la réflexion principale du diagramme de la pastille frittée située à $2\theta = 36.99^\circ$ représenté sur la figure III.10 (c) montre clairement la présence de l'oxyde mixte CuAlO₂ sans réaliser la deconvolution du pic. Par contre, cette phase n'apparaît pas par élargissement de la même réflexion de la poudre calcinée et de la pastille non frittée. Cependant, la présence de l'oxyde mixte a été mise en évidence après deconvolution du même pic du diagramme de la poudre calcinée (Figure III.5).

En conclusion des informations que l'on peut extraire de ce résultat expérimental permettent de statuer au sujet de la formation de l'oxyde mixte. Nous pouvons dire que l'oxyde mixte a été formé probablement lors du frittage de la pastille par réduction de la phase spinelle en présence de CuO produit par compression selon la réaction.



Aussi, ce résultat permettrait d'expliquer que le frittage a contribué à la croissance de l'oxyde mixte si ce dernier est initialement présent dans la poudre calcinée comme il a été montré dans le paragraphe III.2.3.

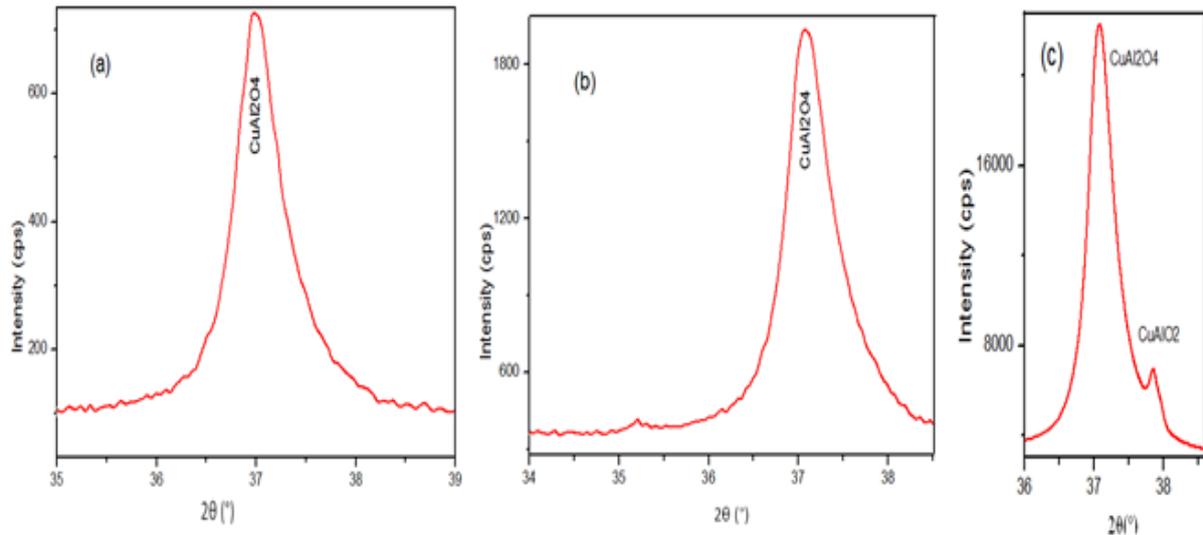


Figure III. 10: Élargissement du pic principal de la poudre (a) et des pastilles non frittées (b) et frittées (c)

L'examen de l'élargissement de la réflexion principale montre clairement la présence de l'oxyde mixte CuAlO_2 sans réaliser la déconvolution du pic. Par contre, pour la poudre et la pastille non frittée ce dernier n'est décelable qu'après de convolution de la réflexion. De ce résultat, il en résulte à dire que si l'oxyde mixte est initialement présent dans la poudre CuAl_2O_4 comme il a été montré dans le paragraphe III.2.3. Toute porte à croire que la décomposition du spinelle CuAl_2O_4 est probablement responsable de la formation de l'alumine Al_2O_3 et l'oxyde de cuivre CuO lors de la compression de la poudre selon la réaction



III.2.6. Caractérisation par spectroscopie Raman de l'échantillon CuAl_2O_4 calciné à 900 °C.

Bien que l'aluminate de cuivre soit à l'heure actuelle soit un catalyseur par excellence, peu de travaux ont été consacrés à sa caractérisation par spectroscopie Raman. Cependant, des études effectuées en utilisant la spectroscopie Raman et consacrées à la dynamique du réseau de l'aluminate de magnésium non défectueuses souvent considérées comme prototype des oxydes spinelle ont révélé que la cellule possède une structure de spinelle cubique inverse contenant 4 atomes et par conséquent, on devrait s'attendre à 42 modes de vibration. Cette structure est décrite par le groupe d'espace $\text{Fd}3\text{m}$ qui prévoit cinq modes optiques actifs qui

pourraient être résumés selon l'équation suivante $\Gamma = A_1g + E_g + 3T_2g$. La bibliographie rapporte que les spectres Raman des différents aluminates se ressemblent beaucoup de plus les fréquences de mode obéissent à la séquence $T_2g < E_g < T_2g < T_2g < A_1g$. La figure III.11. Présente le spectre Raman réalisé sur de la poudre l'aluminate de cuivre synthétisé par la technique sol-gel et calciné à 900°C à l'air.

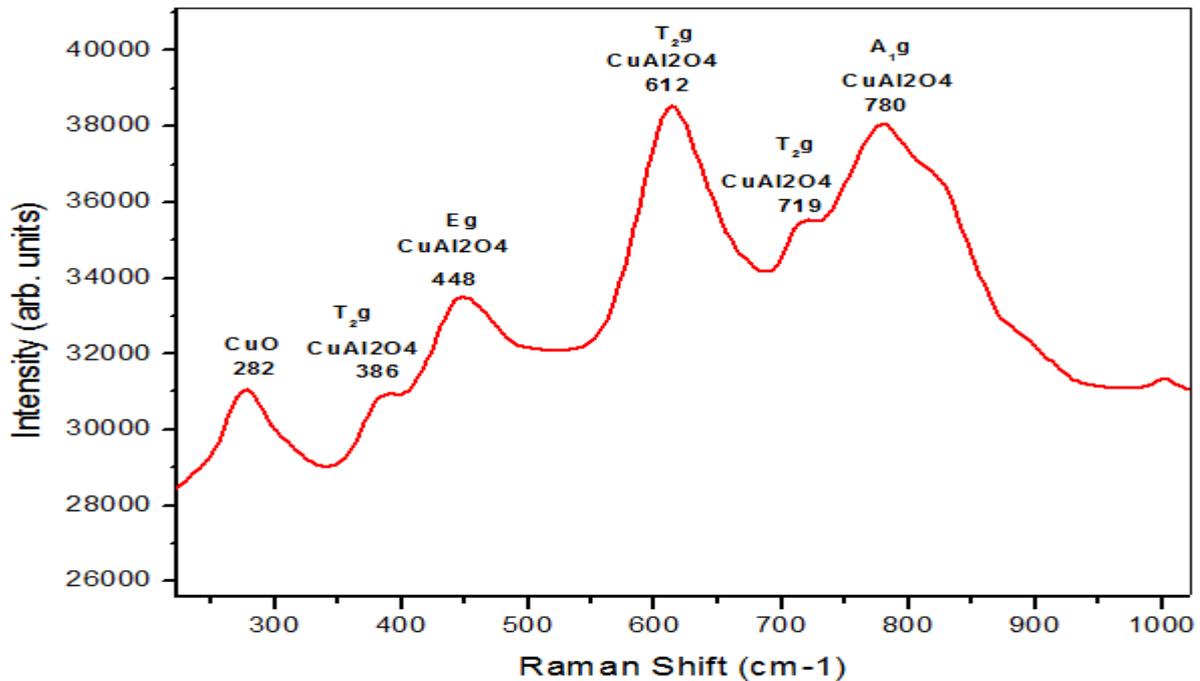


Figure III.11 : Spectre Raman de l'échantillon CuAl_2O_4 calciné a 900°C

Nous observons clairement 6 pics situés à 780, 719, 612, 448, 386 et 282 cm^{-1} , ce qui correspond bien aux résultats rapportés par les différentes investigations menée sur l'aluminate de cuivre. De plus les positions des pics concordent parfaitement avec ceux déterminées expérimentalement pour l'aluminate de cuivre obtenu par plusieurs auteurs. Par suite, l'analyse des résultats présentés sur le spectre Raman (figure III.11.), nous a conduit à attribuer les pics situés à 780, 719, 612, 448, 386 cm^{-1} respectivement aux modes A_1g , T_2g et E_g . Le mode vibrationnel à 780 cm^{-1} pourrait être attribué à A_1g qui implique les vibrations du tétraèdre Mt-O_4 (Mt: cation en site tétraédrique). Les bandes situés à 386, 612 et 719 cm^{-1} correspondent aux modes T_2g décrivant les vibrations Cu-O, alors que le pic à 448 cm^{-1} assigné au mode E_g et correspond au mode de flexion de Al-O tétraèdres et pourrait être attribuée à la liaison Mo-O_6 (Mo: cation en site octaédrique) plus longue due au caractère inverse de CuAl_2O_4 [24-27].

Outre les trois modes *Eg*, T_{2g} et A_{1g} , la figure (III.11) montre clairement un pic supplémentaire situé à 282 cm^{-1} . La position de ces pics est similaire à celle du mode Raman actifs A_{1g} du CuO [28,29]. De plus l'épaule de la bande A_{1g} de CuAl_2O_4 située à 780 cm^{-1} prouve l'existence d'une seconde bande. Ceci nous a amené à penser à la bande A_{1g} de CuAlO_2 qui implique le mouvement dans la direction des liaisons Cu-O. Par suite, nous considérons que CuAlO_2 peut être formé sans présence de Cu_2O . Par conséquent, sa présence ne peut que s'expliquer par la réduction du spinelle CuAl_2O_4 en présence de CuO. La présence de CuO peut être attribuée à la quantité résiduelle subsistant à la température de calcination du fait que la réaction des oxydes intermédiaire est incomplète. Rappelons que ce résultat est le plus proche de la réalité du fait que la présence de ces deux oxydes a été aussi observée par DRX. En conséquence, il est confirmé donc que le spinelle CuAl_2O_4 n'est pas pur du fait que la réaction des oxydes intermédiaires est incomplète.

La largeur des bandes à haute fréquence pourrait résulter de l'augmentation de la longueur de liaison anion – cation du tétraèdre AlO_4 . De plus, les caractéristiques vibratoires de la poudre étudiées par spectroscopie Raman consolide l'hypothèse de la structure nanométrique du spinelle CuAl_2O_4 .

III.2.7. Caractérisation par spectroscopie Raman de l'échantillon MgAl_2O_4 calciné à 900°C

Les spinelles sont considérés comme nouvelle génération de matériaux du fait qu'ils prennent une place de plus en plus importante dans un vaste domaine. Parmi les spinelles, l'aluminate de magnésium avec une distribution cationique très variable est le prototype. Il n'est maintenant admis que le désordre des cations entre les sites tétraédrique (T) et octaédrique (O) dans le spinelle MgAl_2O_4 conduit à une structure qui s'étend du spinelle naturel au spinelle totalement inversée. C'est sans doute ce désordre qui a conduit à des interprétations divergentes des spectres vibratoires des spinelles MgAl_2O_4 naturelles et synthétiques. La figure III.12 montre le spectre Raman de la poudre MgAl_2O_4 calcinée à 900°C , elle révèle cinq pics $304, 407, 665, 719$ et 766 cm^{-1} .

Le spinelle MgAl_2O_4 possède une structure de spinelle cubique cristallisant dans le groupe d'espace $Fd\bar{3}m$. Comme précédemment, ce groupe d'espace prévoit Cinq des neuf modes optiques sont Raman actif. Cependant, la littérature montre que seules quatre bandes de Raman ont été observées pour un spinelle naturel. Dans le cas des spinelles synthétiques

stoechiométriques et non stoechiométriques, la littérature a rapporté Six et sept bandes. Les bandes observées à 719 et 766 cm^{-1} ont un caractère A_{1g} et sont assignées respectivement en tant que vibrations d'étirement AlO_4 et MgO_4 . Cette analyse ne serait pas complète si on ne mentionnait pas que la présence de bandes séparées correspondant aux modes A_{1g} des tétraèdres MgO_4 et AlO_4 dans le spectre Raman du spinelle indique que ces vibrations sont faiblement couplées. De plus, les intensités modérément faibles des bandes Raman pour les étirements MgO_4 et AlO_4 sont attribuées aux longueurs et aux caractères ioniques des liaisons Al-O et Mg-O. La bande E_g située à 407 cm^{-1} correspond au mode de flexion du tétraèdre Al-O. Les deux bandes 304 et 665 sont attribuées au mode T_{2g} .

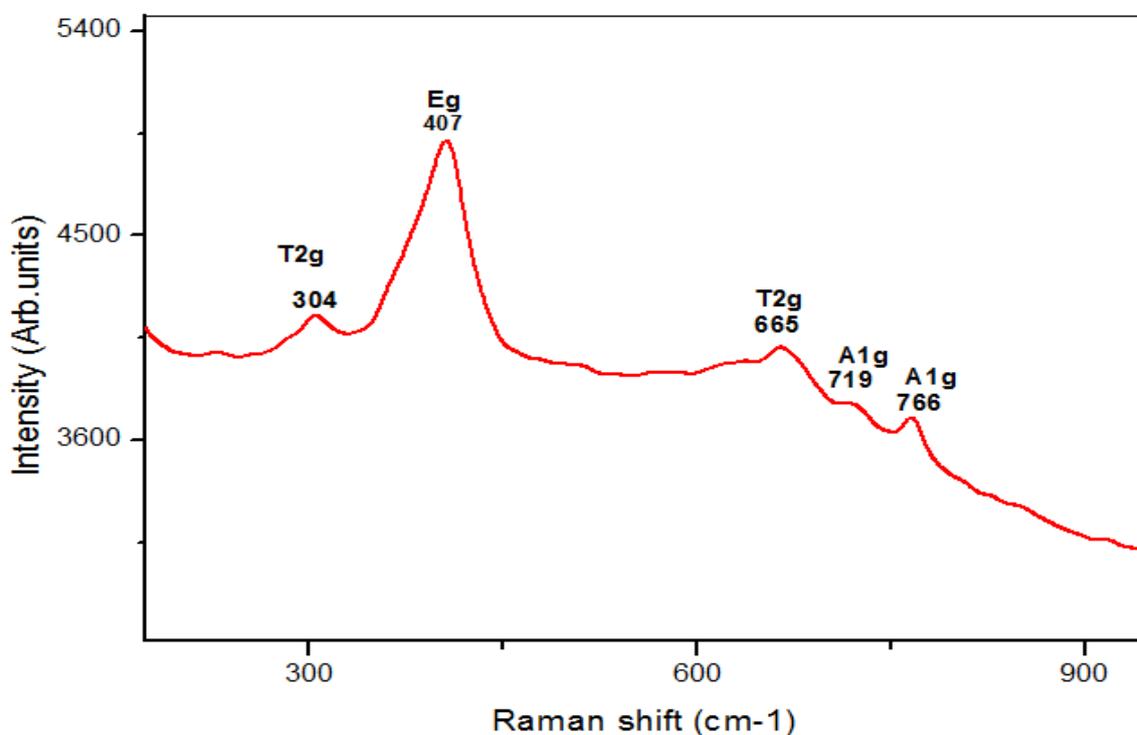


Figure III.12 : Spectre Raman de l'échantillon $MgAl_2O_4$ calciné a 900°C

Le tableau III.4 présente notre résultat obtenu sur de la poudre $MgAl_2O_4$ calcinée à 900°C ainsi que ceux rapporté par un certain nombre d'investigations menées sur le spinelle $MgAl_2O_4$. Nous observons une similitude de nos résultats avec ceux de la littérature et plus particulièrement avec ceux du spinelle synthétique.

Résultats de cette étude	Cynn et al. [30] spinelle synthétique	O'Horo et al. [31] spinelle synthétique	Cynn et al. [30] spinelle naturel	Chopelas et al. [32] spinelle naturel	Ishii et al. [33] $Mg_{0.3}Al_2O_3$	Symétrie
304	311	311	311	312	310	T_{2g}
407	409	410	409	407	410	E_g
 	 	492	 	 	490	T_{2g}
665	670	671	670	666	668	T_{2g}
719	727	727	 	 	725	A_{1g}

Tableau III.4 : Comparaison du résultat obtenu avec la littérature.

III.2.8. Analyses par spectroscopie infrarouge des poudres $CuAl_2O_4$

Les spectres infrarouges en transmission ont été utilisés pour caractériser l'échantillon $CuAl_2O_4$ nanométrique. Les spectres ont été acquis sur des pastilles préparées avec 99% de KBr et 1% de la poudre $CuAl_2O_4$ calcinée à $900^\circ C$. Les résultats sont représentés sur la figure III.13. Nous observons cinq bandes situées à 3467, 1637, 1399, 718 et 594 cm^{-1} . Ce résultat confirme les travaux déjà réalisés sur ce sujet. Ainsi, la bande d'absorption située à 3467 cm^{-1} est due à la vibration longitudinale OH de l'eau [4, 34 - 35], alors que la bande d'absorption à 1624 cm^{-1} appartenait à la vibration de flexion de H–O–H dans l'eau [4, 34-35]. Les bandes situées à 718 et 594 cm^{-1} sont caractéristiques du spinelle $CuAl_2O_4$ [35,41]. Ils correspondent à l'étirement cuivre-oxygène et sont associées aux vibrations des liaisons Cu–O, Al–O et Cu–O–Al [4,5, 35 -39]. La bande d'absorption faible à 1399 cm^{-1} attribuée à la vibration de C–O.

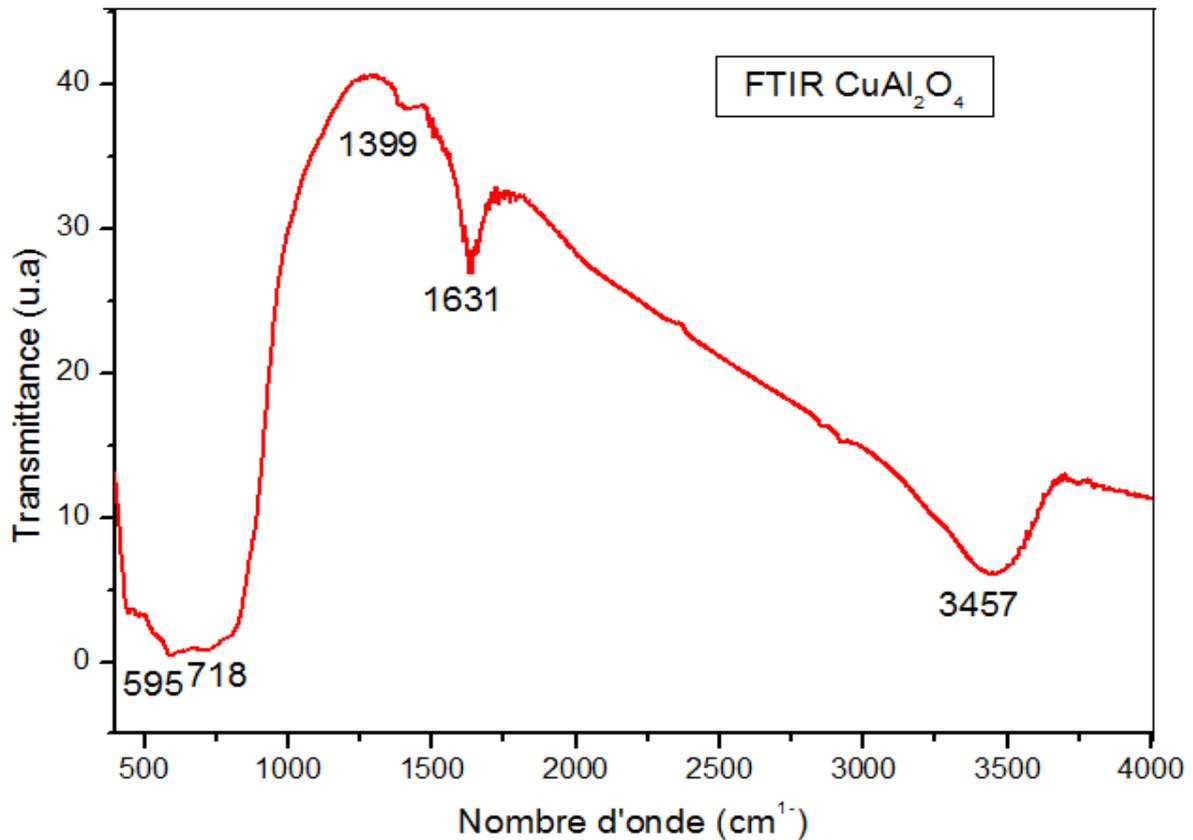


Figure III.13 : Spectre infrarouge des oxydes CuAl₂O₄ calcinées à 900°C

III.2.9. Analyses par spectroscopie infrarouge des poudres MgAl₂O₄

Contrairement aux résultats de la dynamique du réseau de l'aluminate de magnésium dont la structure est décrite par le groupe d'espace Fd3m qui prévoit quatre modes actifs en infrarouge, les différentes investigations Sur le spinelle MgAl₂O₄ ont montré plus de quatre bandes. En vue de la comparaison de nos résultats avec ceux de la bibliographie, nous présentons dans la figure III.14 le spectre infrarouge réalisé sur la poudre MgAl₂O₄ calcinée à 900°C. Nous observons une large bande autour de 3414 cm⁻¹ probablement due à la vibration d'étirement des liaisons (OH) de la molécule d'eau. Une bande en raison de la vibration de flexion de la molécule d'eau adsorbée est observée autour de 1635cm⁻¹ [24,42]. Les bandes faibles à 1430 et 1109 cm⁻¹ sont dus à la vibration d'étirement de groupements résiduel de nitrates et de carbonates [23, 24 ,42]. De plus deux bandes hautes fréquences ont été observées à 509 cm⁻¹ et 726 cm⁻¹, elles pourraient être liées à la vibration d'étirement Al-O dans les octaèdres AlO₆, indiquant la formation de spinelle MgAl₂O₄ dans la poudre calcinée.

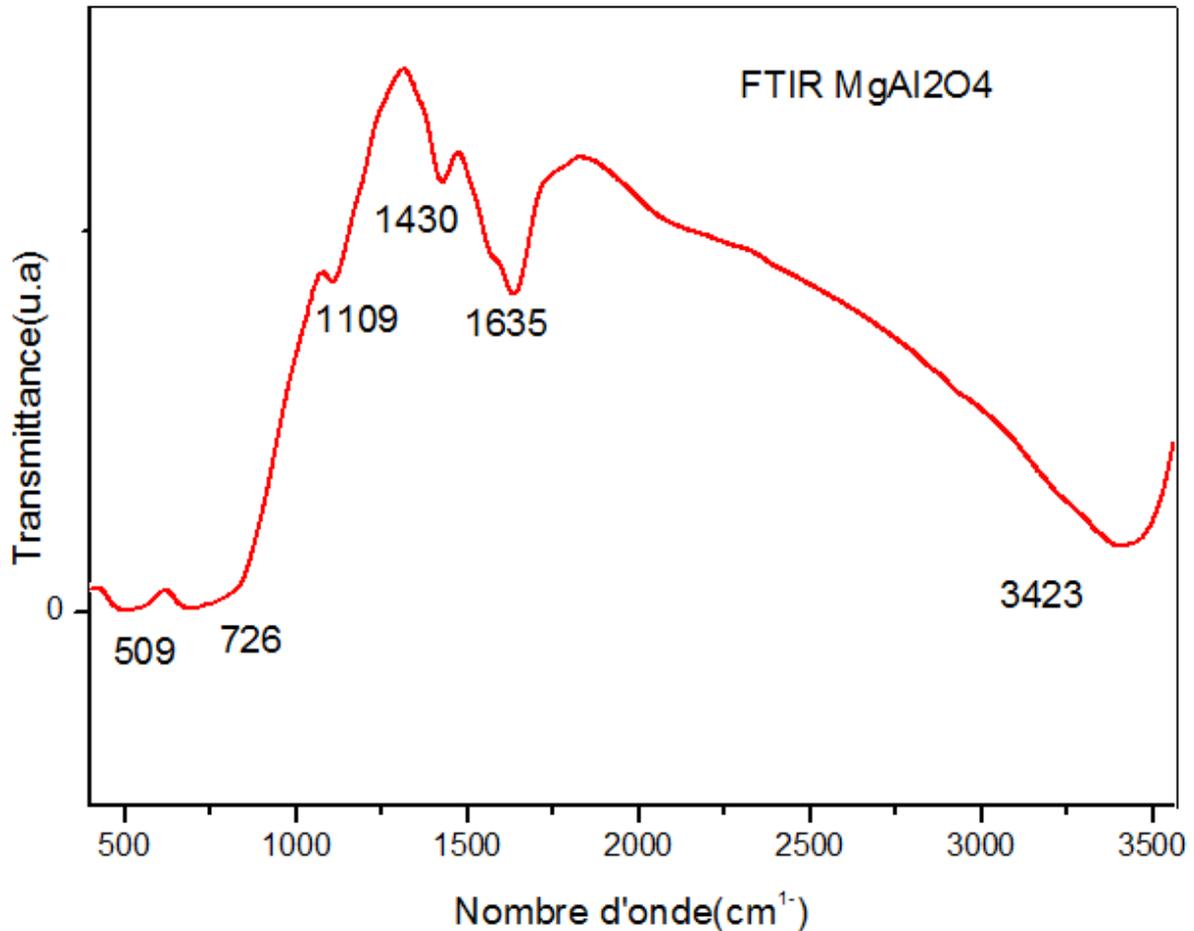


Figure III.14 : Spectre infrarouge des oxydes MgAl₂O₄ calcinées à 900°C

III.3. Microstructure de l'interface Cu/Al₂O₃.

Après avoir retiré l'échantillon du four, nous avons constaté qu'une réaction s'est produite lors du traitement entre l'échantillon et le tube en quartz utilisé comme support. En effet le traitement thermique à 1150°C est nettement supérieur à la température de déformation du quartz et par conséquent le phénomène d'interdiffusion a été favorisé. Bien que cette interface n'a pas été synthétisée délibérément, une attention particulière lui a été accordée du fait de sa complexité.

L'interface Cu-Al₂O₃ révèle une zone d'interaction de quelques centaines de microns caractérisée par sa coloration brune. La formation des différentes phases peut être expliquée par le traitement thermique effectué à l'air libre à 1150°C pendant 3 jours induit des réactions diffusionnelles à l'état solide dans les zones de contact au cours du chauffage puis lorsque le palier est atteint, spécialement si le métal se présente sous forme d'oxyde.

III.3. 1. Caractérisation structurale de l'interface par diffraction des R.X

Le diagramme DRX de l'échantillon Cu/Al₂O₃ après polissage de l'échantillon jusqu'au diamant 1 μm est présenté dans la figure III.15. Bien qu'il soit difficile de détecter la formation des oxydes (CuAlO₂, CuAl₂O₄) car les deux phases aient des pics de diffractions qui coïncident, les réflexions du diagramme ont été indexées. Outre la présence de l'Oxyde mixte CuAlO₂ rhomboédrique et l'oxyde spinelle CuAl₂O₄ cubique, des pics caractéristiques de l'alumine hexagonale (2θ = 43,62 et 52,75) et ceux correspondant à l'oxyde de cuivre CuO (2θ = 49,45 et 86,63) ont été observés. La formation de CuAlO₂ a lieu par interdiffusion des oxydes Cu₂O et Al₂O₃ après oxydation du cuivre au cours de la montée en température et lors du palier fixé à 1150°C comme le laissait prévoir le diagramme d'équilibre Cu-O selon la réaction.

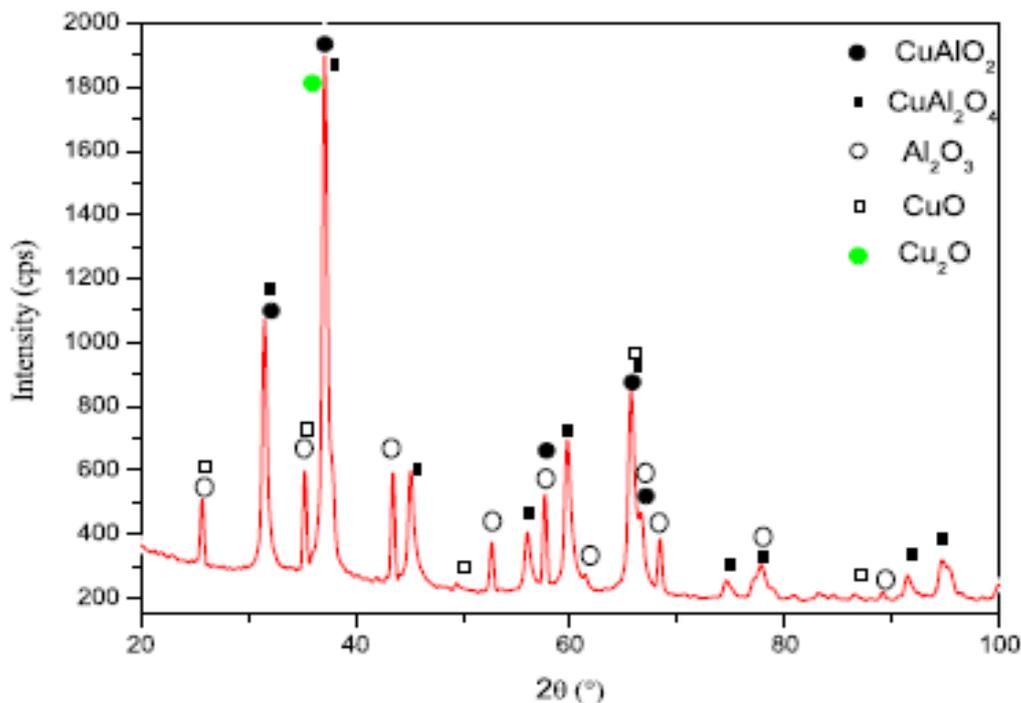
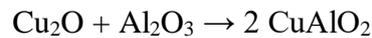


Figure III.15: Diagramme de diffraction des Rayons X de la zone d'interaction

La formation de l'oxyde mixte peut être expliquée à l'aide de plusieurs mécanismes pouvant faire intervenir en plus l'oxygène du milieu extérieur.

La formation du produit CuAlO_2 est contrôlée par la diffusion des différentes espèces ioniques Cu^{2+} , Al^{3+} et O^{2-} , ainsi que par les réactions aux interfaces. Toutefois la cinétique de croissance n'est pas régie par l'espèce qui diffuse le plus rapidement.

L'assemblage présenté dans cette étude est réalisé de sorte que la jonction $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ soit étanche. Cette hypothèse conduit à penser que la cinétique de formation de l'oxyde mixte se produit sans oxygène.

En résumé, le mécanisme le plus probable de la formation de l'oxyde mixte représenté dans la figure III.16 est la diffusion mutuelle des deux cations car dans ce type de matériaux la diffusion de l'oxygène est négligeable devant la diffusion cationique.

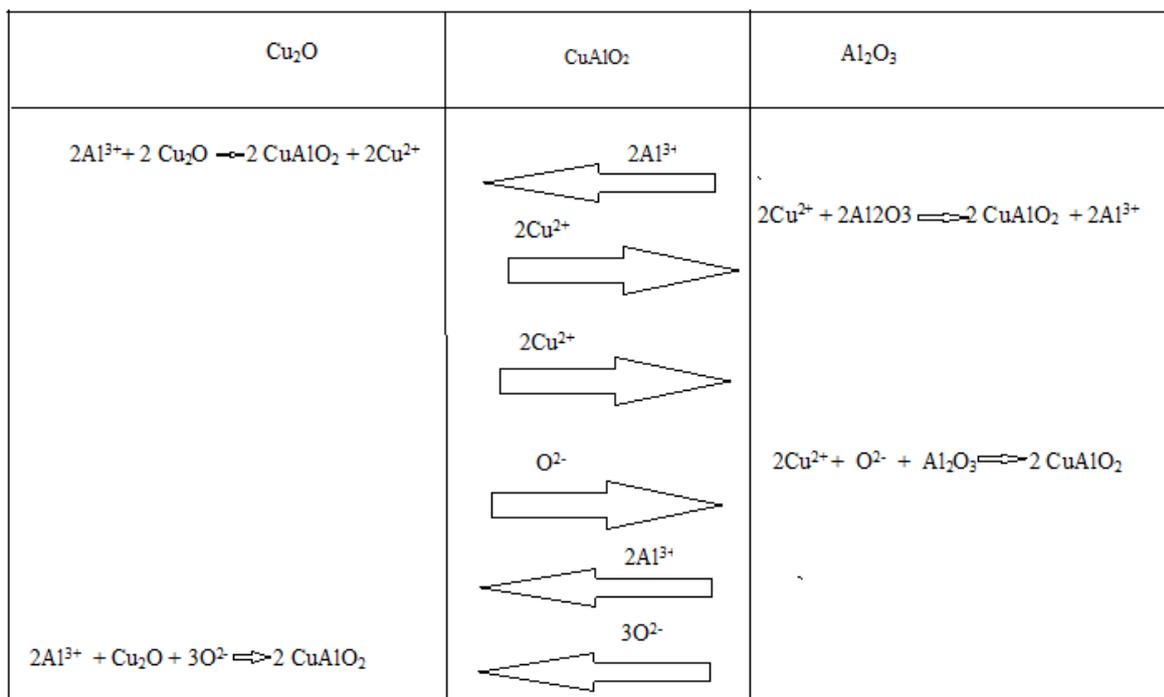


Figure III.16 : Représentation schématique du mécanisme qui contrôle la croissance de l'oxyde mixte.

La présence des pics CuO peut être attribuée à la quantité de CuO résiduel subsistant à la température de traitement du fait de la teneur en oxygène insuffisante dans le four, ou encore à l'oxydation de Cu_2O au cours du refroidissement continue et lent selon la réaction.



La phase spinelle observée ne peut être formée qu'au cours du refroidissement par réaction entre CuO et Al_2O_3 , mais aussi par décomposition de l'oxyde mixte à cause de l'instabilité thermodynamique de ce dernier en dessous de 1000°C dans l'air, conduisant à aux phases CuO et CuAl_2O_4 [43].



La taille des cristallites des différentes phases de l'interface du système cuivre/alumine est déterminée comme précédemment en utilisant le modèle de Scherrer basé sur l'élargissement du pic. La taille des cristallites calculée en utilisant la réflexion $2\theta = 37.09$ est de l'ordre de 29nm. Une analyse plus fine pour clore cette revue qui consiste à procéder à la déconvolution de ce pic. Contrairement à ce que l'on pourrait attendre la figure III.17 montre que la réflexion $2\theta = 37.09$ est le résultat du chevauchement de trois pics situés à $2\theta = 37.020$, 37.118 et 37.92 qui correspondent respectivement au spinelle CuAl_2O_4 , l'oxyde de cuivre Cu_2O et l'oxyde mixte CuAlO_2 . Et par conséquent l'élargissement de ce dernier est sans doute attribué au chevauchement de ces pics. La taille des cristallites des trois phases est donnée dans le tableau III.5.

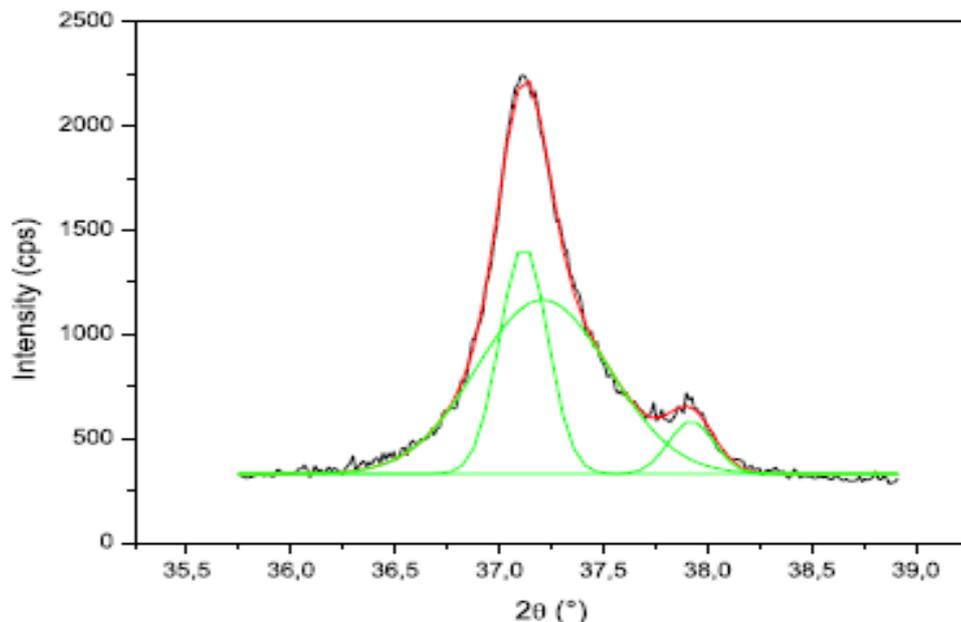


Figure III.17: Déconvolution de la réflexion située à $2\theta = 37.09$.

2 θ	FWMH	Taille des grains (nm)
37,02	0,63602	13,1852898
37,118	0,22943	36,5421777
37,922	0,21394	39,2813587

Tableau III.5: Taille des cristallites de CuAlO_2 , CuAl_2O_4 et Cu_2O

De plus, les calculs utilisant les pics se situant à $2\theta = 45.10^\circ$ et 55.94° qui sont caractéristique de la phase spinelle conduisent à une taille moyenne des cristallites de l'ordre de 25nm. Ainsi la structure nanométrique a été confirmée pour les différentes phases de l'interface obtenues par les réactions interfaciales entre les trois éléments Al, Cu, O présents dans le système Cu/Alumine et que la cristallinité des différentes phases diffère. Il faut noter qu'à notre connaissance, la synthèse conventionnelle à l'état solide de CuAlO_2 à des températures supérieures à 1050°C à partir des réactions de Cu_2O avec Al_2O_3 a des tailles micrométriques [44]. La réflexion correspondant à l'alumine ($2\theta = 43,62$) donnent une taille des cristallites égale 47.75nm. Ce résultat conduit à dire que cette dernière a été formé par interdiffusion au cours du traitement thermique puisque l'alumine initiale préparée par frittage a une taille moyenne de l'ordre 20 à $40\mu\text{m}$.

III.3.2. Caractérisation structurale par microsonde

L'examen micrographique (Figure III.18) de l'interface Cu- Al_2O_3 de l'échantillon réalisée avec la microsonde de castaing révèle une zone d'interaction de quelques centaines de microns caractérisée par sa coloration brune. Elle est composée d'une couche de cristaux d'oxyde mixte CuAlO_2 contenant quelques cristaux de la phase spinelle CuAl_2O_4 . Cette dernière se retrouve en faible quantité dans la couche d'oxyde mixte et en grand nombre à l'interface $\text{CuAlO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ et dans l'alumine loin de la zone de réaction. Il est probable qu'elle soit responsable de la coloration rouge de l'alumine à grande distance. Dans la zone métallique Subsiste une phase contenant une structure dendritique. En effet, la formation de ces différentes phases peut être expliquée par le traitement thermique effectué à l'air libre à 1150°C pendant 3jours induit des réactions diffusionnelles à l'état solide dans les zones de contact au cours du chauffage puis lorsque le palier est atteint, spécialement si le métal se présente sous forme d'oxyde. La formation de la phase spinelle dans l'alumine loin de loin de

la zone de réaction est probablement due à la diffusion accélérée du cuivre et de l'oxygène le long des joints de grain de l'alumine

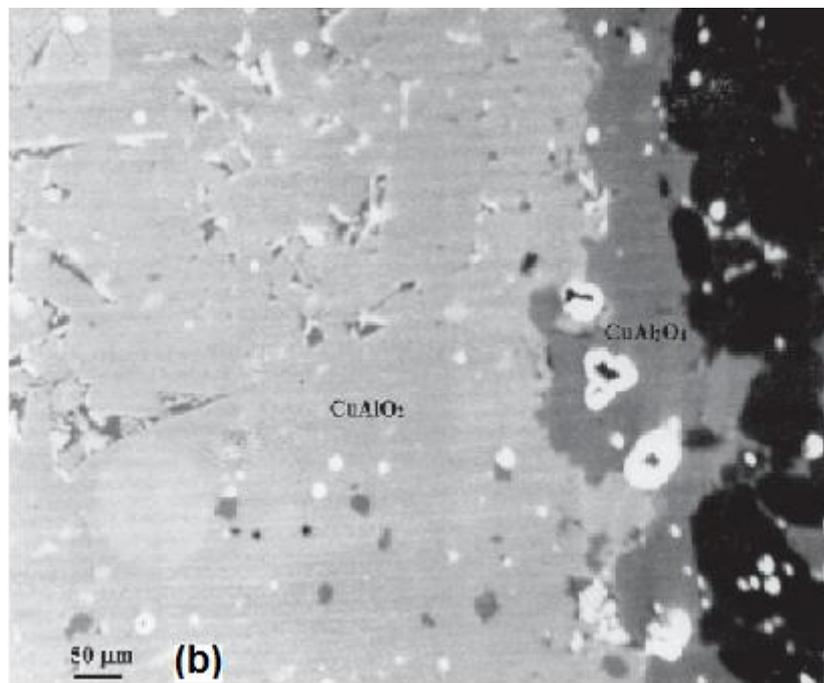
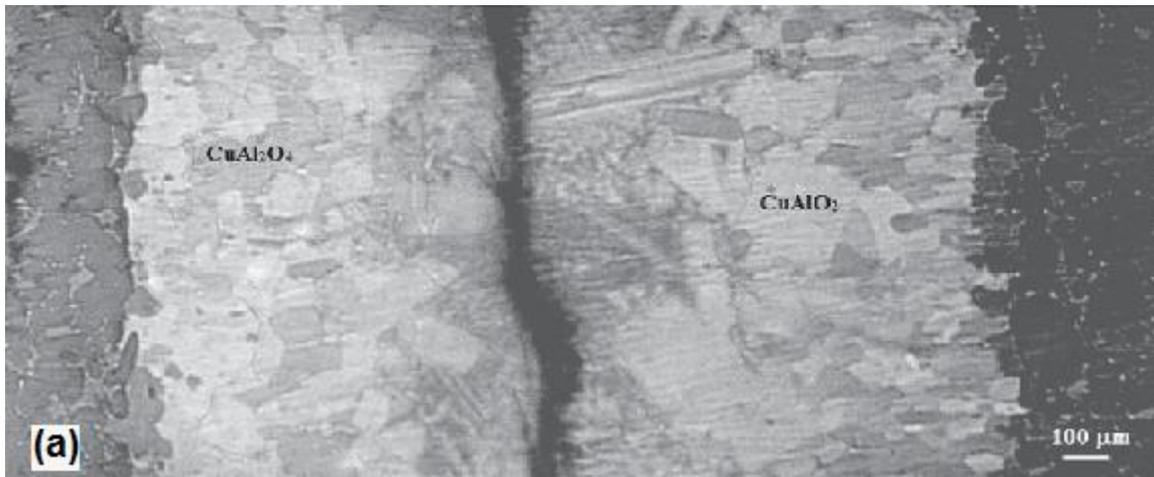


Figure III.18 : Micrographies montrant:

- (a) la zone d'interaction,
- (b) la zone d'interaction de l'interface Cu /Alumine.

L'analyse qualitative de la concentration des trois éléments Al, Cu et Si à différentes régions de la zone métallique présentée par la micrographie de la figure III.19, permet d'observer plus de cuivre dans la structure dendritique que dans la zone métallique initiale (figure III.19 d) et que cette dernière est riche en Aluminium et silicium (figure III.19 c et b).

L'aluminium provient de l'alumine par interdiffusion, alors que le silicium, il ne peut que provenir du tube de quartz par diffusion puisque les réactions du système sont affectées par l'atmosphère oxydante du four. Une exploration plus finie de cette zone par analyse ponctuelle a conduit aux résultats regroupés dans le tableau (III.6) et (III.7).

Element	K Pondérale(%)	K Atomique(%)	Ecart type %
Al	0.48	0.78	0.17
Cu	84.26	58.45	2.06
Si	1.08	1.16	0.60
O	14.19	39.08	1.3

Tableau III.6: Concentration des différents éléments dans la structure dendritique

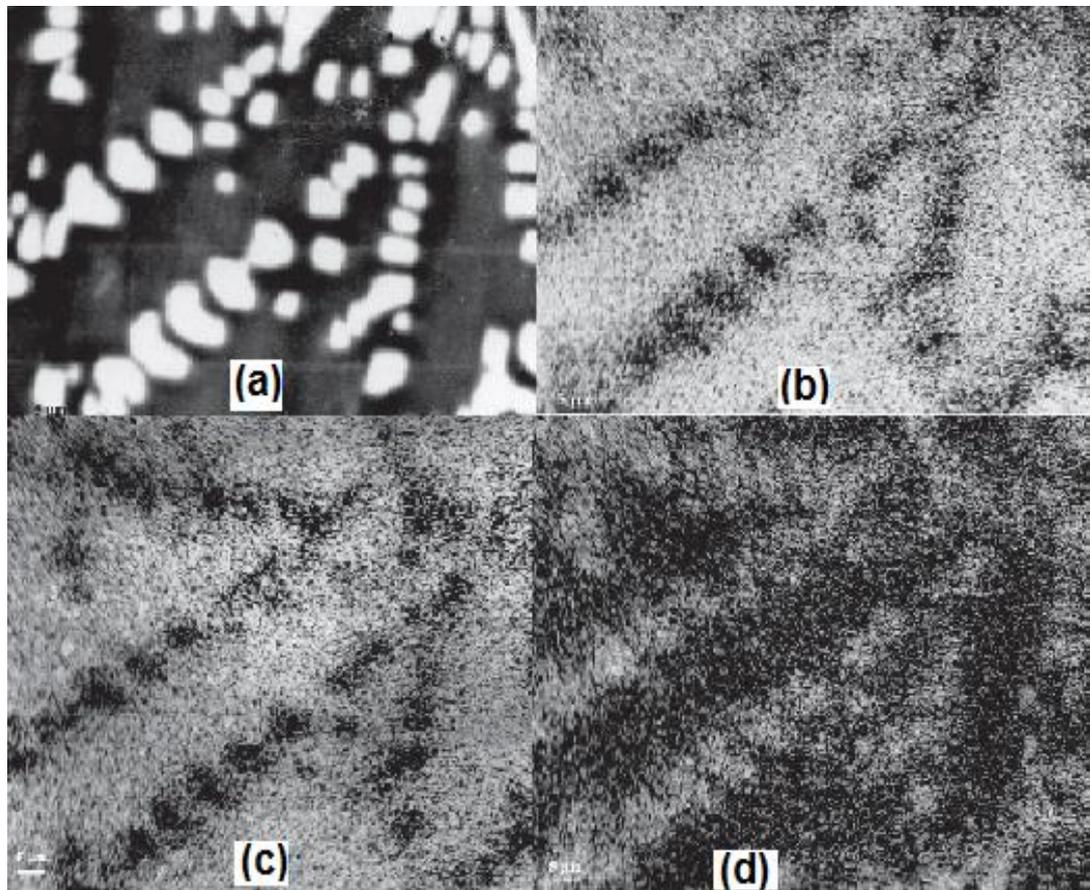


Figure III.19: Micrographie montrant la distribution d'Al, Cu et Si dans la zone liquide de l'interface (a)Micrographies,(b) Distribution du Si,(c) Distribution de Al, (d) Distribution du Cu

Element	K Pondérale(%)	K Atomique(%)	Ecart type
Al	11.81	10.18	0.46
Cu	20.47	7.49	1.13
Si	25.72	21.29	0.35
O	42.00	61.04	1.46

Tableau III.7: Concentration des différents éléments dans la matrice

Les résultats du tableau III.6 montrent que les dendrites sont constituées essentiellement d'oxyde cuprique avec très peu de silicium et d'aluminium en solution. En effet, les concentrations obtenues pour le cuivre et l'oxygène ne sont pas très loin des concentrations calculées à partir de la formule stœchiométrique de Cu_2O . Nous pensons que la formation d'une structure dendritique dans la région métallique est surtout une preuve de l'existence du cuivre liquide non oxydé qui subsiste à la température de traitement fixée à 1150°C . La fusion du cuivre à la température de traitement favorise son agglomération mais aussi celles de différentes espèces présentes. Il est probable que les fluctuations thermiques mais aussi la présence des défauts peuvent conduire à une formation spontanée d'un germe solide au sein de la phase liquide. Il en résulte ainsi une surface entre le liquide et la phase solide. La déstabilisation de cette interface par un gradient thermique conduit à la formation des dendrites de cuivre. Sous l'effet de l'atmosphère du four et du temps de traitement thermique, les dendrites de cuivre ont été oxydées en cuprite. C'est sans doute King [45] qui a émis la plus ancienne des théories sur l'adhésion physico-chimique des émaux. Il a suggéré la présence de dendrites métalliques formées par suite de réactions d'oxydo-réduction lors de l'étude de l'accrochage émail-verre. Cette hypothèse a été confirmée par Dietzel [46] et Harrison [47] à l'aide de radiotraceurs. Ils ont montré que l'adhésion émail-verre est améliorée par dépôt de cobalt et de nickel dendritique.

L'examen des résultats acquis par microsonde électronique de la zone d'interaction confirme la présence des deux oxydes CuAlO_2 et CuAl_2O_4 déjà décelé par diffraction des rayons X. Ce résultat confirme les travaux d'A. M. M. Gadalla et al [48] qui ont montré la coexistence des deux oxydes CuAlO_2 et CuAl_2O_4 dans le système $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ à 1100°C dans l'air. L'observation de la phase spinelle dans l'alumine loin de l'interface (zone d'interaction/ Al_2O_3) est due à une pénétration intergranulaire très importante du cuivre et de l'oxygène qui se produit sur plusieurs dixièmes de millimètre. Les concentrations obtenues pour les deux oxydes sont regroupées dans les tableaux III.8 et III.9

Element	K Pondérale(%)	K Atomique(%)	Ecart type
Al	25.37	29.38	0.26
Cu	51.41	25.28	0.73
Si	0.02	0.02	0.03
O	23.20	45.32	0.84

Tableau III.8: Concentration des différents éléments dans l'oxyde mixte CuAlO_2

Element	K Pondérale(%)	K Atomique(%)	Ecart type
Al	30.10	27.42	0.39
Cu	30.25	11.70	0.58
Si	0.03	0.03	0.01
O	39.62	60.86	0.92

Tableau III.9: Concentration des différents éléments dans la phase spinelle CuAl_2O_4

III.3.3. Caractérisation de l'interface $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ par spectroscopie Raman

La figure III.20 montre le spectre RAMAN des cristaux d'oxyde mixte CuAlO_2 , elle révèle six pics 112.97, 227.83, 259.77, 419.01, 658.08 et 766.32 cm^{-1} . CuAlO_2 a une structure rhomboédrique décrite par le groupe d'espace R3-m avec quatre atomes par maille primaire. Les considérations de symétrie prédisent 12 modes de vibration normaux au centre de la zone de Brillouin qui pourraient être résumés selon l'équation suivante $\Gamma = A1g + Eg + 3A2u + 3Eu$. La littérature montre que seuls les modes $A1g$ et Eg sont activés par Raman et peuvent être associés respectivement à l'octaèdre Al_3O_6 et à la liaison O-Cu-O. Ainsi les bandes aigues de la figure III.20 (a) situés à 419.01 et 766.32 cm^{-1} correspondent respectivement aux modes Eg décrivant les vibrations dans la direction perpendiculaire à l'axe c et $A1g$ qui implique le mouvement dans la direction des liaisons Cu-O de CuAlO_2 [44]. De plus les positions concordent parfaitement avec ceux déterminées expérimentalement pour les nanocristaux de ce matériau obtenu par plusieurs auteurs [44,49-51]. Ce résultat renforce l'hypothèse de la structure nanométrique de l'oxyde mixte CuAlO_2 . Outre les deux modes Eg et $A1g$, la figure III.20 (a) montre clairement des pics supplémentaires situés à 112.97, 227.83, 259.77, 658.08 cm^{-1} . La position de ces pics est similaire à celle de la série L obtenus par J. Pellicer-Porres [50] dans ces travaux relative à l'effet de la pression sur les spectres Raman du monocristal de CuAlO_2 . Ainsi les pics supplémentaires de la figure III.20 (a) sont affectés respectivement aux bandes L1, L2, L3 et L6. Ces modes photoniques non prédits par la théorie des groupes ont été activés par les contraintes supplémentaires dues aux multiples

phases cristallines qui constituent la zone d'interaction, mais aussi par l'inclusion du silicium et les multiples défauts engendrés par les différentes étapes de préparation de l'échantillon qui perturbent l'arrangement des atomes induisant une modification des propriétés du matériau.

La figure III.20 (b) révèle le spectre Raman réalisé sur l'aluminate de cuivre de la zone d'interaction. Il montre clairement 4 pics situés à 766.32, 658.08 et 419.01 cm^{-1} en plus d'une bosse située à 460 cm^{-1} . L'analyse des résultats obtenus sur l'aluminate de magnésium [30] et sur l'aluminate de cuivre [52], nous a conduits à attribuer les pics situés à 766.32, 658.08 et 419.01 cm^{-1} respectivement aux modes A_{1g} , T_{2g} et E_g . Le pic situé à 112.97 cm^{-1} est attribué au mode photonique L1 observé par J. Pellicer-Porres [50], alors que la bosse située à 460 cm^{-1} est affecté au mode T_{2g} .

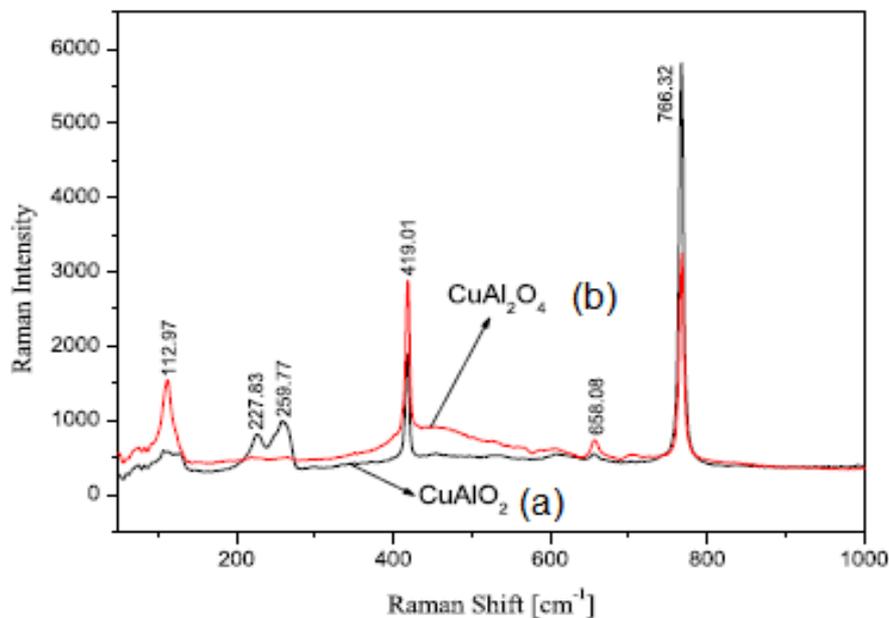


Figure III.20: Spectre Raman de l'oxyde mixte CuAlO_2 (a) et du Spinelle CuAl_2O_4 (b)

La zone métallique initiale (figure III.21) est formé d'une matrice contenant les quatre éléments Cu, Al, Si et Oxygène et d'une structure dendritique. Les spectres Raman de la matrice obtenus dans les mêmes conditions que ceux de CuAlO_2 sont représentés dans la figure III.21. Cette dernière montre clairement 9 pics situés à 103.48, 141.25, 189.03, 224.1, 290.63, 336.14, 626.63, 714.06 et 731.86 cm^{-1} . Les bandes observées à 290.63, 336.14 et 626.63 correspondent respectivement aux modes A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} caractéristique de la structure CuO qui a une structure monoclinique avec deux unités moléculaires par cellule unit. Elle est décrite par le groupe spatial $C2/c$ qui prévoit 12 modes de vibration ($\Gamma = 4A_u +$

$5B_u + A_g + 2B_g$) au centre de la zone Brillouin et que seuls les modes $A_g + 2B_g$ sont activés par Raman [53, 54,30]. Les pics observés à 103.48, 141.25, 189.03 et 224.1 sont attribués à la structure cubique simple de l'oxyde cuivreux qui appartient au groupe spatial $pn3m$ avec deux unités de formule par unité de cellule. La théorie rapportée par la littérature prévoit six modes de phonons optiques au centre de la zone ($F = F2g + 2F1u + F2u + Eu + A2u$). Parmi ces modes seul le mode $F2g$ est actif en mode Raman. Cependant les différentes investigations réalisées sur la cuprite [55, 56] ont révélé l'apparition de plusieurs bandes dans le spectre Raman de Cu_2O . La présence de ces bandes a été expliquée par l'activation des modes silencieux par la présence des défauts cristallins mais aussi par le processus multiphonon [50]. Les pics observés à 103.48, 141.25 et 224.1 cm^{-1} ont été attribués par P. Y. Yu et al [57] et A. Singhal et al. [59] respectivement aux phonons Γ_{12}^- , $\Gamma_{15}^{-(1)}$ et $2\Gamma_{12}^-$ alors que le pic observé à 189.03 cm^{-1} , il a été attribué par J. C. W. Taylor et al [59] à un Raman phonon actif $F2g$ bien que la littérature prévoit son apparition aux alentours de 606 cm^{-1} [60]. Les bande situées à 714.06 et 731.86 cm^{-1} observé par Paul McMillan et al [61] à 718 et 721 cm^{-1} ont été attribués respectivement aux bande A_g et $B1g$ de l'Andalousite polymorphe.

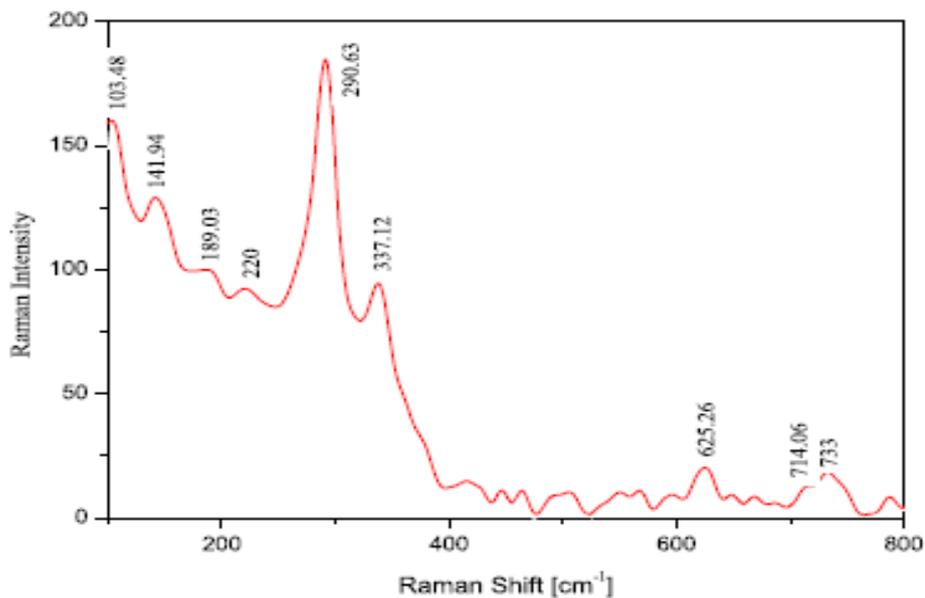


Figure III.21: Spectre Raman de la matrice

La figure III.22 montre le spectre de la structure dendritique observée dans la zone métallique. Elle révèle 6 bandes situées à 104.52, 144.18, 217.86, 414.79, 628.68 et 767 cm^{-1} . La bande 628.68 cm^{-1} est caractéristique de CuO est attribué à la bande $B2g$. Les cinq bandes situées à 104.52, 144.18 et 217.8 cm^{-1} en plus de l'épaule situé à 196.58 cm^{-1} nous les

attribuons à la cuprite et ont été discutées précédemment. La bande 414.79 a été observé par Anis Allagui et al [54] à 417cm^{-1} , il la attribué au mode $3\Gamma^{-12} + \Gamma^{-25}$ à quatre phonon de la cuprite. La présence de la bande située à 628.68 cm^{-1} caractéristique de CuO ($B2g$) ainsi que la bande de l'oxyde mixte CuAlO_2 située à 767cm^{-1} ($A1g$) peut être expliquer par la différence de taille de la dendrite et le diamètre du faisceau laser qui est de $5\text{ }\mu\text{m}$.

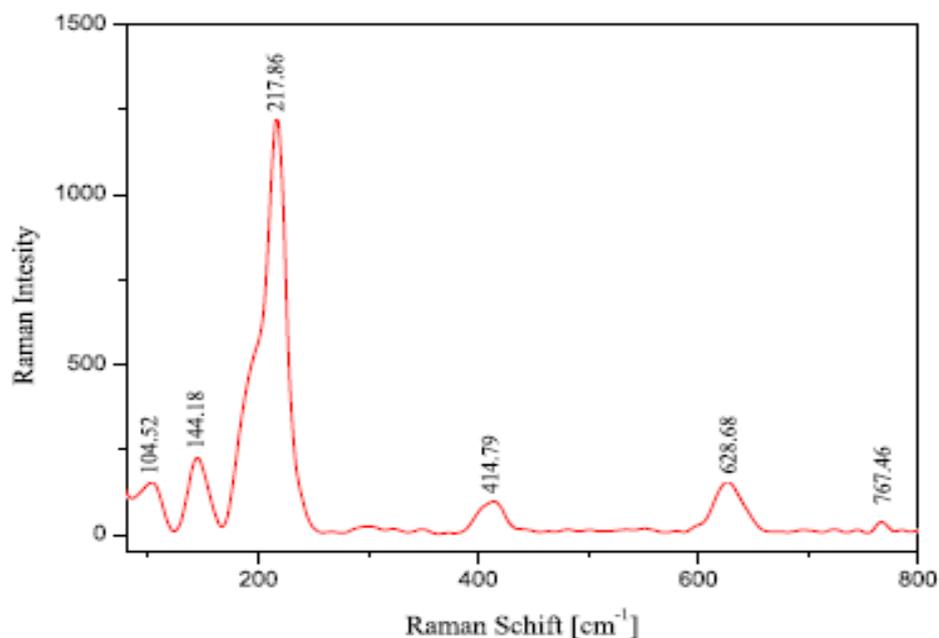


Figure III.22 : Spectre Raman de la dendrite

III.4. Activité photocatalytique

III.4.1. Courbe d'étalonnage

Les mesures de l'absorbance du bleu de méthylène a montré que ce dernier en solution aqueuse absorbe dans le domaine visible ($\lambda_{\text{max}} = 652\text{ nm}$). Pour mener à bien cette partie, nous avons réalisées des mesures de l'absorbance des solutions à des concentrations différentes du bleu de méthylène en vue d'établir le lien entre l'absorbance et la concentration de la solution. Par suite, le résultat des mesures est confronté à la loi de Beer-Lamber. Les résultats obtenus par cette étude sont représentés sur la Figure III.23

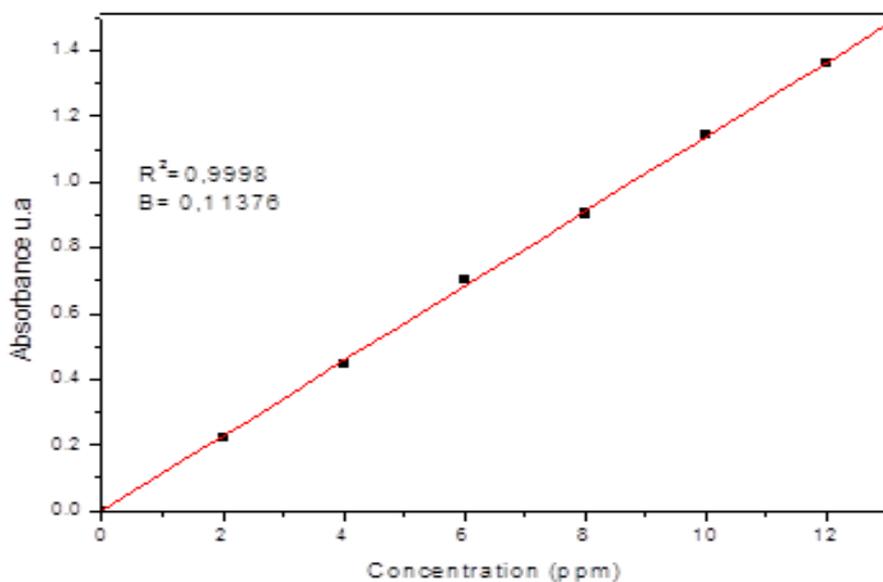


Figure III.23: Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.

La courbe de la figure révèle une proportionnalité de l'absorbance et de la concentration du Bleu de méthylène pour les différentes concentrations choisies. De plus, la droite présente un bon ajustement linéaire à cause de son coefficient de corrélation qui est de l'ordre de 0.9998. A l'issue de ce résultat, la loi de Beer Lambert sera utilisée dans ce domaine de concentrations pour déterminer la concentration du Bleu de méthylène à l'instant t au cours de la photo-dégradation.

$$A = \text{Log} (I_0 / I) = \epsilon.C.l \quad (13)$$

Où

A: absorbance.

ϵ : coefficient d'extinction molaire du soluté

l: épaisseur de la cellule optique.

C: concentration du soluté.

I: intensité de la lumière monochromatique incidente.

I_0 : intensité de la lumière monochromatique transmise.

III.4. 2. Interaction Polluant-Lumière UV (Photolyse directe)

Pour s'en assurer de l'efficacité des processus photochimiques et de vérifier dans quelle conditions expérimentales la photolyse directe peut contribuer à la dégradation de notre

molécule cible, nous avons réalisé une étude cinétique de la photolyse sur des solutions aqueuses de BM irradiées en absence du catalyseur par exposition à un rayonnement UV durant différents temps.

III.4. 2.1. Etude cinétique de la photolyse de BM

La figure (III.24) nous présente la cinétique de l'évolution de la concentration de la solution du BM irradiée avec un rayonnement UV à différents temps. Notons que le déroulement de l'expérience s'est effectué à pH libre. Les informations dégagées lors de l'examen des profils de la figure (III.24) peuvent désormais être précises. Pour ce qui concerne le taux de dégradation du BM observé après différents temps d'irradiation est de 2.5 %. En résumé, le résultat observé pour le taux de dégradation nous conduit à dire que l'élimination du BM par photolyse est quasi-nulle.

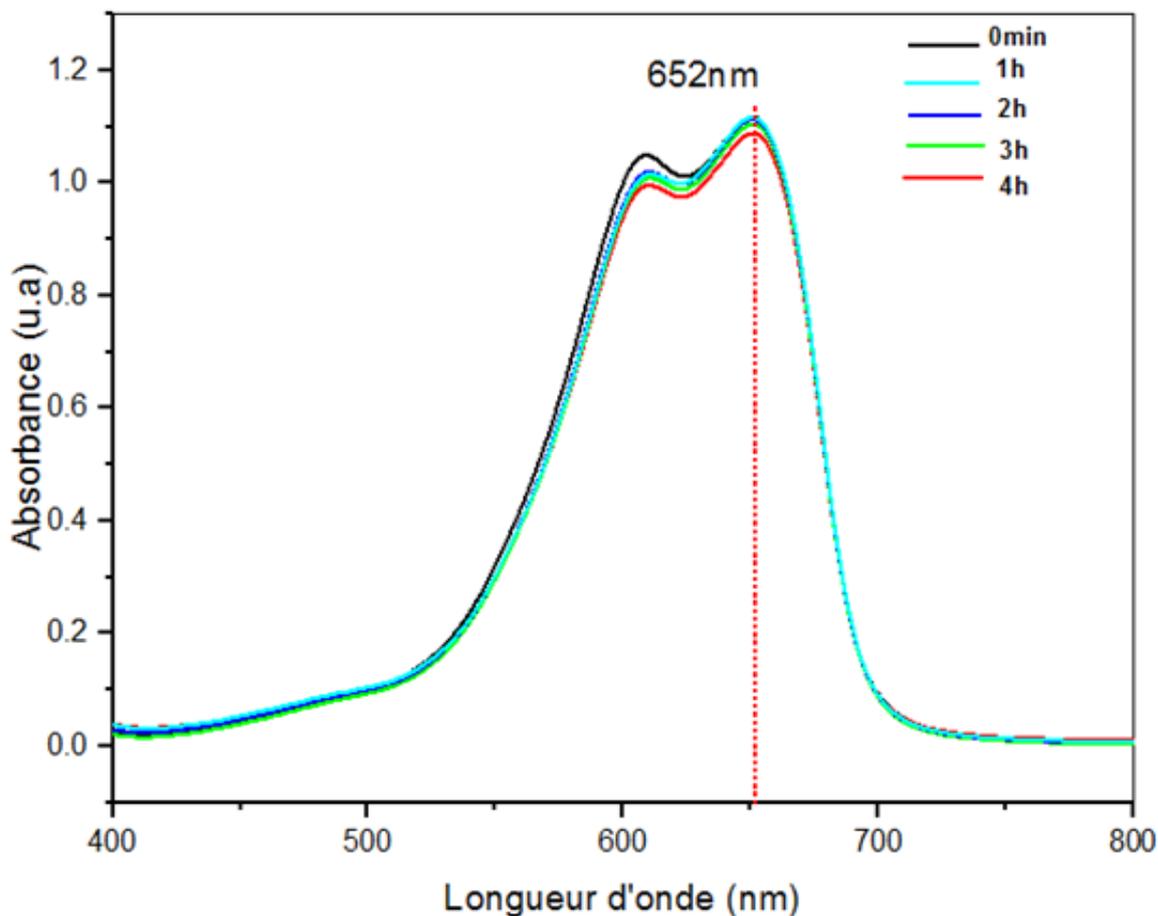


Figure III.24 : photolyse directe du bleu de méthylène

L'examen de la courbe rapportée par la figure (III.25) montre un bon accord avec les mesures de l'absorbance. En effet, la courbe met nettement en évidence la variation du

rapport C/C_0 en fonction du temps d'irradiation. La courbe rend compte clairement qu'il n'y a pas de variations significatives du rapport C/C_0 . On note que la concentration C est déduite par la relation de Beer Lambert.

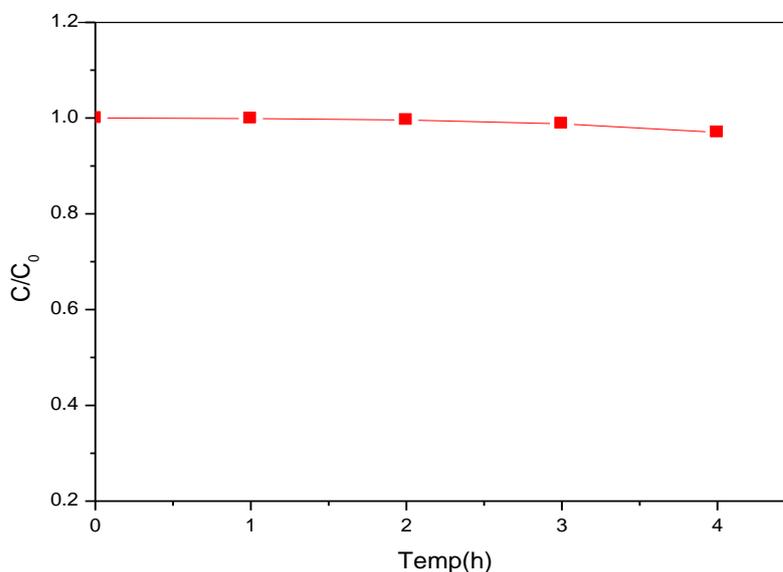


Figure III.25 : Cinétique de dégradation du bleu de méthylène par photolyse

Du fait, qu'on suppose généralement que la vitesse de régression d'un produit chimique d'essai dans une étude de photolyse directe suit une cinétique de premier ordre:

$$dC/dt = -kC \quad (14)$$

Ce qui conduit par intégration à:

$$C = C_0 \exp(-kt) \quad \text{ou} \quad \ln(C_0/C) = kt \quad (15)$$

Où K : constante de vitesse de réaction de premier ordre (min^{-1});

C : concentration du colorant à un instant t (mol. L^{-1});

C_0 : concentration du colorant à $t = 0$ min (mol. L^{-1}).

La constante de vitesse de premier ordre qui correspond à la pente de la droite représenté dans la figure (III.26.) est égale: $k=5.10^{-3} \text{ h}^{-1}$

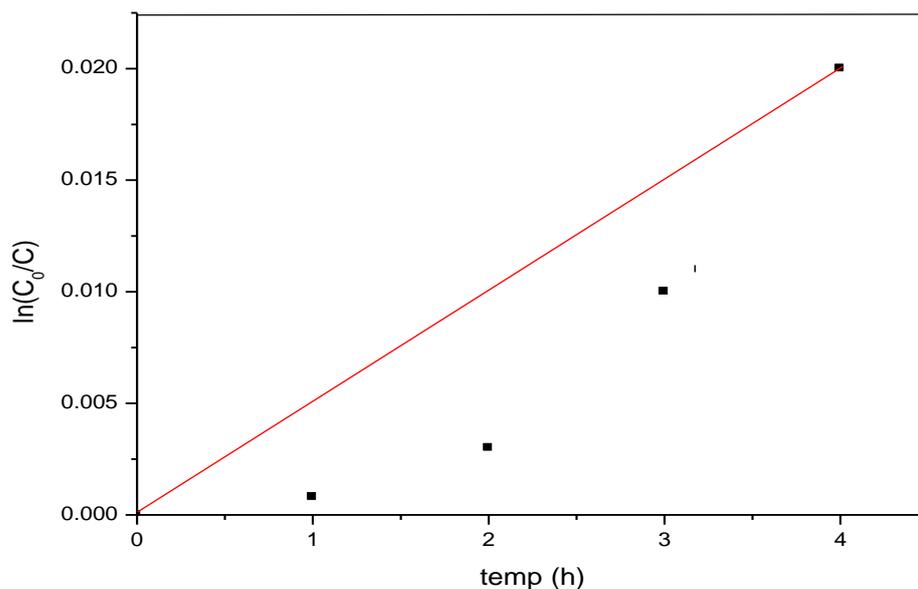


Figure III.26 : Vitesse de la réaction de photolyse directe du BM

III. 4. 3. Etude de la dégradation photocatalytique du BM en solution aqueuse

III.4. 3.1. Photodégradation du BM par CuAl_2O_4

Compte tenu des investigations qui ont et sont encore menées sur l'aluminate de cuivre CuAl_2O_4 utilisé très souvent comme catalyseur, un certain nombre de directives sont proposées en vue de pratiquer dans de bonnes conditions une étude exhaustive sur l'activité photocatalytique de CuAl_2O_4 . Ainsi, les poudres ont été testées pour la dégradation du polluant organique: le bleu de méthylène MB irradié avec un rayonnement obtenu par une lampe de Mercury 350 nm. On peut signaler que les mesures expérimentales ont été effectuées sans l'utilisation des additifs comme par exemple le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). Les résultats obtenus sur la dégradation MB en présence de spinelles CuAl_2O_4 , sont représentés sur la figure (III.27). Pour essayer de voir expérimentalement la dégradation, nous avons suivi l'évolution de la bande d'absorption située dans l'intervalle 500-700 nm. Les profils obtenus sont exploitables et comparables entre eux. En effet, la comparaison du profil obtenu après irradiation de la solution avec un rayonnement ultraviolet pendant 120 mn à celui obtenu avec la solution non irradiée révèle un taux de dégradation du BM de l'ordre de 67%. En conclusion, à l'opposé du faible taux de dégradation observé dans la photolyse

directe, l'étude met nettement en évidence le rôle des particules de CuAl_2O_4 dans l'augmentation du taux de dégradation.

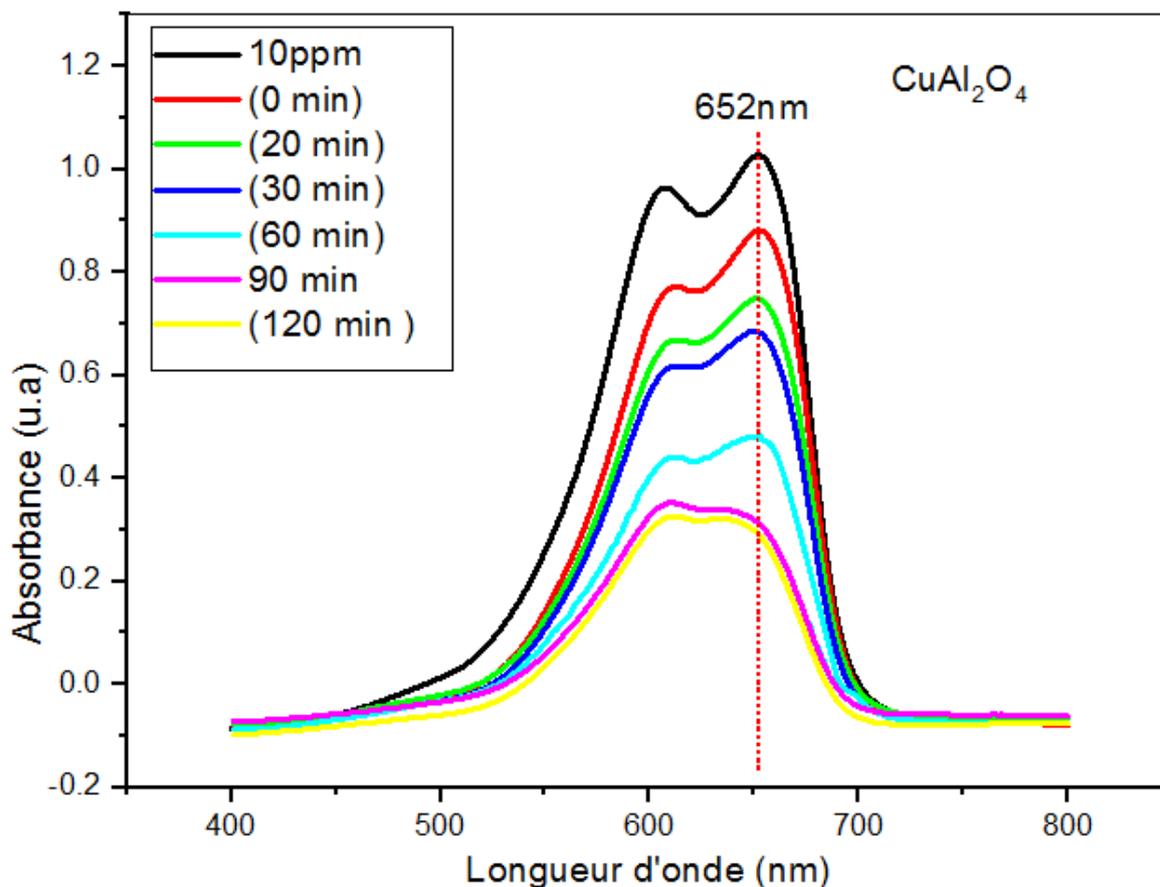


Figure III.27 : Variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde du bleu de méthylène par CuAl_2O_4 .

Nos résultats sont cohérents à ceux rapportés par la littérature et confirme l'activité photocatalytique de l'aluminate de cuivre attribuée à la cristallinité mais aussi à la surface spécifique des poudres de CuAl_2O_4 . La réaction catalytique est basée sur les espèces électroniques (électrons-trous) créées suite à l'absorption des radiations UV par l'aluminate de cuivre. Les figures (III.28 et III.29) montrent respectivement la cinétique et la vitesse de dégradation du BM. Le calcul de la constante de vitesse à partir de la figure (III.29) ($K=0,0073 \text{ mn}^{-1}$) s'est avérée nettement inférieure à celle obtenue par Thanit et al ($K=0,0198 \text{ mn}^{-1}$) [62].

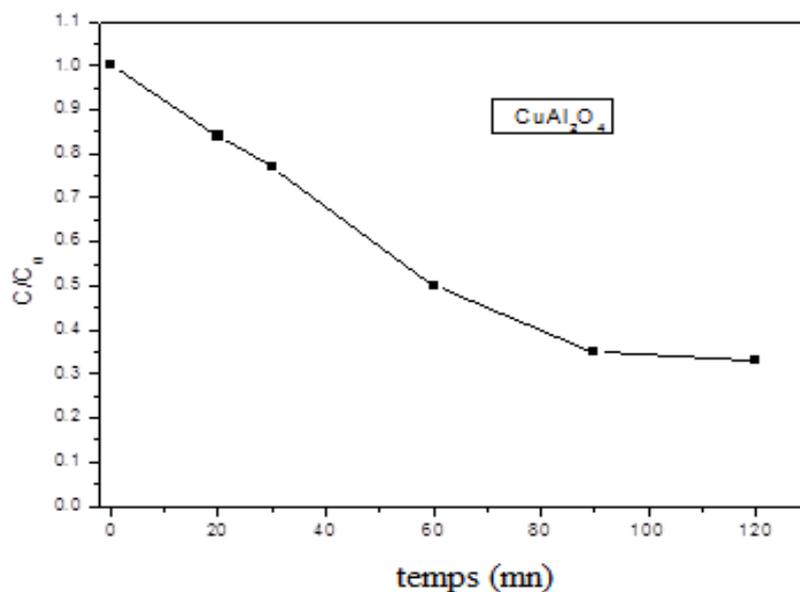


Figure III.28: cinétique de dégradation de bleu de méthylène par CuAl_2O_4

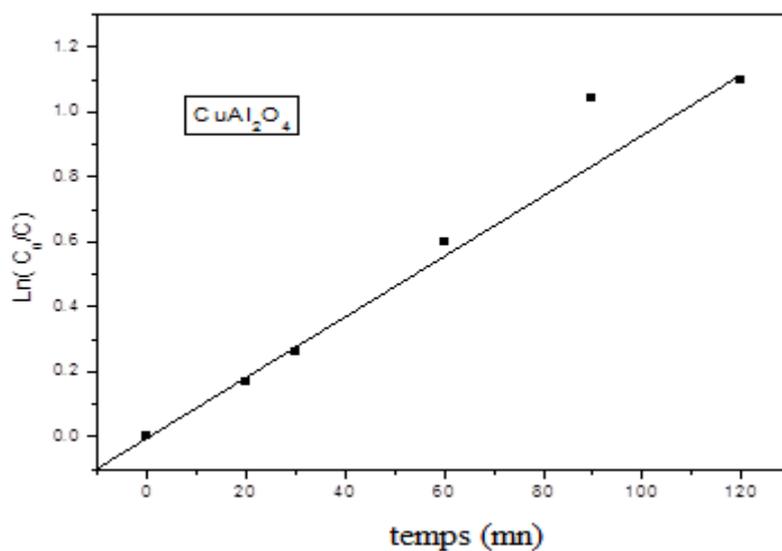


Figure III.29 : Vitesse de dégradation de bleu de méthylène par CuAl_2O_4

III.4.3.2. Photodégradation du BM par MgAl_2O_4

La dégradation du polluant BM a été également examinée en utilisant le spinelle MgAl_2O_4 comme catalyseur. Les mesures ont été effectuées dans les mêmes conditions expérimentales que pour l'étude de la dégradation du BM par CuAl_2O_4 . Le résultat obtenu est représenté sur la figure (III.30). Comme précédemment les profils sont exploitables. En

revanche, on constate que le taux d'élimination par photocatalyse en présence du spinelle MgAl_2O_4 12% est nettement plus faible que celui obtenu avec CuAl_2O_4 (67%).

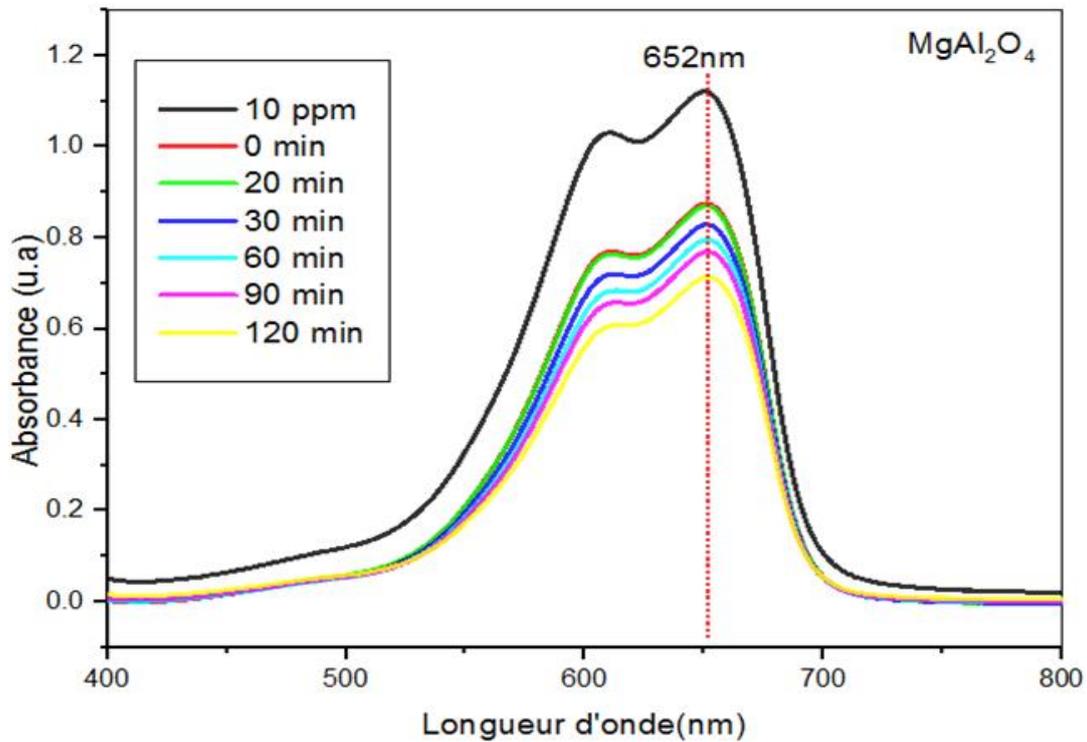
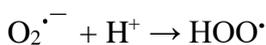
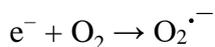
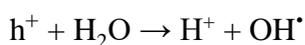
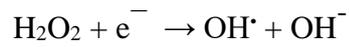
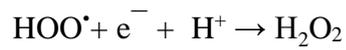


Figure III.30 : Variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde du bleu de Méthylène par MgAl_2O_4

Le bon accord entre le résultat obtenu par absorbance et la cinétique de dégradation du bleu de méthylène par MgAl_2O_4 représenté sur la figure (III.31) est un argument en faveur du faible taux de dégradation du BM (12%). En effet, l'évolution de la cinétique de dégradation ne présente pas de variations significatives et par conséquent, le spinelle MgAl_2O_4 n'est pas un catalyseur par excellence. Ce résultat confirme le rôle du gap sur les propriétés catalytiques des spinelles. La différence entre les taux de dégradation peut être due à la différence des gaps des deux spinelles (3 eV pour CuAl_2O_4 [63] et 5.3 eV pour MgAl_2O_4 [64]). Le mécanisme de photocatalyse des aluminates métalliques sous lumière UV peut être décrit comme suit :





La constante de vitesse apparente K_{app} déterminée à partir de la pente de l'allure représentée sur la figure (III. 32) est de 0.001 mn^{-1}

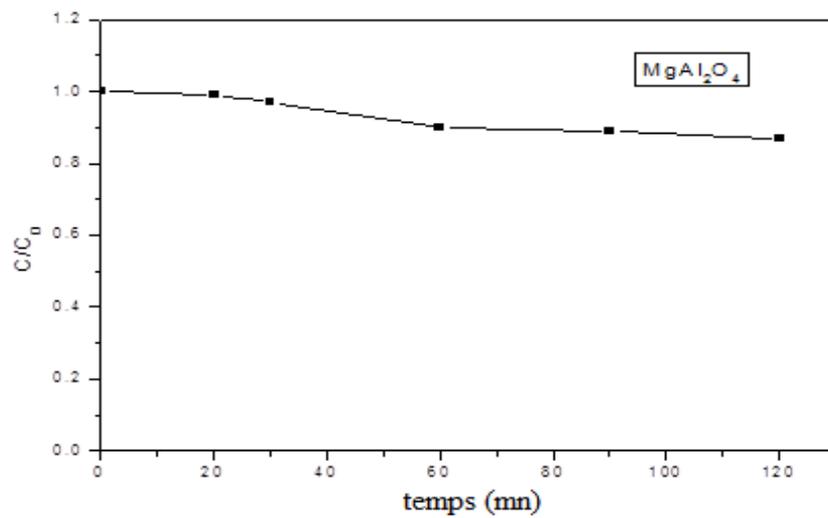


Figure III.31: cinétique de dégradation de bleu de méthylène par MgAl_2O_4

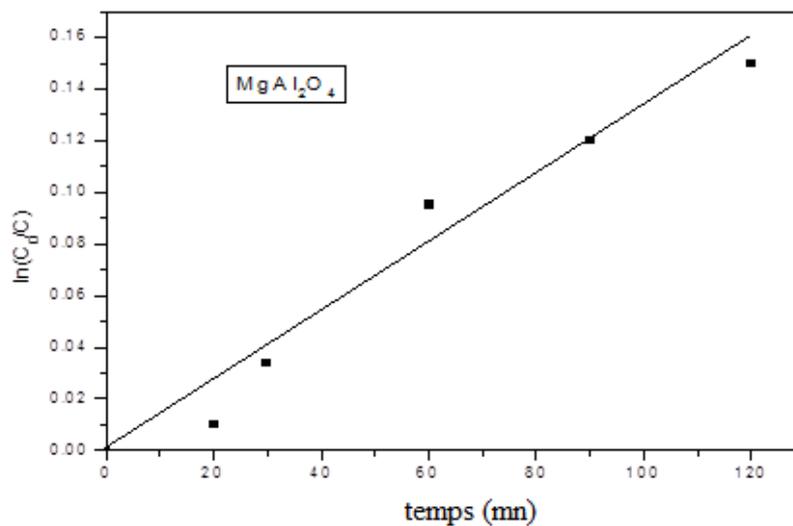


Figure III.32: Vitesse de dégradation de bleu de méthylène par MgAl_2O_4 .

Bibliographie

- [1] K. Rida, M.A. Pena, E. Sastre, A. Martinez-Arias. Effect of calcination temperature on structural properties and catalytic activity in oxidation reactions of LaNiO_3 perovskite prepared by Pechini method. *J. Rare Earths*; 30(3): 210-216, (2012).
- [2] P.S. Devi, M.S. Rao. Study of the thermal decomposition of lanthanum and chromium citrate hydrates. *J. Anal. Appl. Pyrol*; 22(3): 187-195, (1992).
- [3] H. Wang, Y. Zhu, P. Liu, W. Yao. Preparation of nanosized perovskite LaNiO_3 powder via amorphous heteronuclear complex precursor, *J. Mater. Sci*; 38(9): 1939-1943, (2003).
- [4] J Yanyan. L Jinggang. S Xiaotao. N Guiling. W Chengyu. G Xiumei. CuAl_2O_4 powder synthesis by sol-gel method and its photodegradation property under visible light irradiation. *J Sol-Gel SciTechn*; 42: 41–45, (2007).
- [5] M Salavati-Niasari. F Davar. M Farhadi. Synthesis and characterization of spinel-type CuAl_2O_4 nanocrystalline by modified sol–gel method. *J Sol-Gel SciTechnol*; 51:48–52, (2009).
- [6] Ch. Turquat, Ch. Leroux, A. Gloter, V. Serin and G. Nihoul. V-doped HfO_2 : Thermal stability and vanadium valence. *International Journal of Inorganic Materials*; 3: 1025-1032, (2001).
- [7] Emad M. M. Ewais, et al. Synthesis of nanocrystalline $\text{MgO/MgAl}_2\text{O}_4$ spinel powders from industrial wastes. *Journal of alloys and compounds*; 691: 822 -833, (2017).
- [8] Haijun Zhang, Xiaolin Jia, Zhanjie Liu, Zhenzhen Li. The low temperature preparation of nanocrystalline MgAl_2O_4 spinel by citrate sol–gel process. *Materials Letters*; 58: 1625– 1628, (2004).
- [9] JiaXiaolin, Zhang Haijun, Yan Yongjie, Liu Zhanjie. Effect of the citrate sol–gel synthesis on the formation of MgAl_2O_4 ultrafine powder *Materials Science and Engineering A*; 379: 112–118, (2004).
- [10] Hui LI, Heng-Yong WEI et al. Synthesis and characterisation of MgAl_2O_4 spinel nanopowders via nonhydrolytic sol–gel route. *Journal of the Ceramic Society of Japan*; 125 (3): 100-104, (2017).

[11] Pechini. M. P. Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to Form a Capacitor. US Patent No. 3330697, (1967).

[12] Dhak. D, Pramanik. P. Particle Size Comparison of Soft-Chemically Prepared Transition Metal (Co, Ni, Cu, Zn) Aluminate Spinel. *J Am Ceram Soc* ; 89: 1014-1021, (2006).

[13] Li MY, Dong WS, Liu CL, Liu Z, Lin FQ. Ionic liquid-assisted synthesis of copper oxalate nanowires and their conversion to copper oxide nanowires. *J Cryst Growth*; 310: 4628-4634, (2008).

[14] Keyson D, Volanti DP, Cavalcante LS, Simões AZ, Varela JA, Longo E. CuO Urchin-Nanostructures Synthesized from a Domestic Hydrothermal Microwave Method. *J Mater Res Bull*; 43: 771-775, (2008).

[15] Joint Committee on Powder Diffraction Standards Diffraction Data File, International Centre for Diffraction Data (ICDD, formerly JCPDS), Newtown Square, PA, No. 45-0937, (2000).

[16] Byoung Kyu Kwak, Dae Sung Park, Yang Sik Yun, Jongheop Yi. Preparation and characterization of nanocrystalline CuAl_2O_4 spinel catalysts by sol-gel method for the hydrogenolysis of glycerol; *Catalysis Communications*; 24: 90-95, (2012).

[17] Wang, X - L, Hubbard, C R, Alexander, K B, Becher, P F. Neutron Diffraction Measurements of the Residual Stresses in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (CeO_2) Ceramic Composites. *Journal of the American Ceramic Society*; 77: 1569 - 1575, (1994).

[18] O'Neill H St C, James, M., Dollase, W. A., Redfern, S. A. T. Temperature dependence of the cation distribution in CuAl_2O_4 spinel Sample: *European Journal of Mineralogy*; 17 :581 - 586, (2005).

[19] Kohler, B. U., Jansen, M.. Synthesis and crystal structure of 2H-CuAlO_2 . *Zeitschrift fur Kristallographie*; 165: 313 - 314, (1983).

[20] Peterson, R. C., Lager, G. A., Hitterman, R. L. A time-of-flight neutron powder diffraction study of MgAl_2O_4 at temperatures up to 1273 K. *American Mineralogist*; 76: 1455 - 1458, (1991).

- [21] Jacobsen, S. D., Holl, C. M., et al. Compression of single-crystal magnesium oxide to 118 GPa and a ruby pressure gauge for helium pressure media. *American Mineralogist*; 93: 1823 - 1828, (2008).
- [22] P.V. Marakkar. K, S. Dasgupta. Low temperature synthesis of nano crystalline magnesium aluminate spinel by a soft chemical method, *Ceramics International*; 39: 7891–7894, (2013).
- [23] X.L. Duan, C.F. Song, Y.C. Wu, F.P. Yu, X.F. Cheng, D.R. Yuan. Preparation and optical properties of nanoscale MgAl_2O_4 powders doped with Co^{2+} ions. *Journal of Non-Crystalline Solids*; 354: 3516–3519, (2008).
- [24] N. Tomar, E. Ghanti, A. K. Bhagi and R. Nagarajan. Studies on the hydrolysis of $\{\text{Cu}[\text{Al}(\text{OPri})_4]_2\}$, a single source precursor for CuAl_2O_4 spinel. *J. Non-Cryst. Solids*; 355: 2657–2662, (2009).
- [25] M. A. Laguna-Bercero, M. L. Sanjuan and R. I. Merino. Raman spectroscopic study of cation disorder in poly-and single crystals of the nickel aluminate spinel. *J. Phys. Condens. Matter*; 19, 186217: (10 pages), (2007).
- [26] H. Shirai, Y. Morioka and I. Nakagawa. Infrared and Raman Spectra and Lattice Vibrations of Some Oxide Spinel. *J. Phys. Soc. Jpn*; 51: 592–597, (1982).
- [27] F. Moulla, W. Chekirou, A. Karaali, N. Boukheit & K. Mirouh. Solid state synthesis and spectroscopic analysis of CuAlO_2 and spinel CuAl_2O_4 , *Phase Transitions*; 93(1): 1-13, (2020).
- [28] Y. Dongliang, G. Chuannan, D. Youwei. Preparation and characterization of CuO nanowire arrays. *J. Semiconductors*; 30, 072003, (2009).
- [29] A.P. Litvinchuk, A. Moller, L. Debbichi, P. Kruger, M.N Iliev, M.M. Gospodinov. Second-order Raman scattering in CuO . *J. Phys.: Condens. Matter*; 25, 105402, (2013).
- [30] Cynn H., Cooney T.F., Sharma S.K., Nicol M. High-temperature Raman investigation of order-disorder behavior in the MgAl_2O_4 spinel", *Physical Review B*; 45 (1): 500-502, (1992).
- [31] O'Horo M.P., Frisillo A.L., White W.B. "Lattice vibrations of MgAl_2O_4 spinel", *Phys.Chem.Solids*; 34: 23-28, (1973).

- [32] Chopelas A., Hofmeister A.M. "Vibrational spectroscopy of aluminate spinels at 1 atm and of $MgAl_2O_4$ to over 200 kbar", *Physics Chemistry Minerals*; 18: 279-293, (1991).
- [33] Ishii M., Hiraishi J., Yamanaka T. "Structure and Lattice vibrations of Mg-Al spinel solid solution", *Physics Chemistry Minerals*; 8: 64-68, (1982).
- [34] Samvit G. Menon, Suresh D. Kulkarni, K. S. Choudhari and Santhosh C. Diffusion-controlled growth of $CuAl_2O_4$ nanoparticles: effect of sintering and photodegradation of methyl orange. *Journal of Experimental Nanoscience*; 11: 1227-1241, (2016).
- [35] Weizhong Lva, Zhongkuan Luo, Hui Yang, Bo Liu, Wenjiang Weng, Jianhong Liu. Effect of processing conditions on sonochemical synthesis of nanosized copper aluminate powders; *Ultrasonics Sonochemistry*; 17: 344–351, (2010).
- [36] Lv W, Liu B, Qiu Q, et al. Synthesis, characterization and photocatalytic properties of spinel $CuAl_2O_4$ nanoparticles by a sonochemical method. *J Alloys Comp*; 479: 480- 483, (2009).
- [37] Naderi M, Shamirian A, Edrisi M. Synthesis, characterization and photocatalytic properties of nanoparticles $CuAl_2O_4$ by Pechini method using Taguchi statistical design. *J Sol-Gel Sci Technol*; 58: 557-563, (2011).
- [38] P.Cavalcante, M.Dondi, G.Guarini, M.Raimondo, G.Baldi. Colour Performance of Ceramic Nano-Pigments. *Dyes Pigments*; 80: 226-232, (2009).
- [39] C. Ragupathi, J. J. Vijaya, L. J. Kennedy. Preparation, characterization and catalytic properties of nickel aluminate nanoparticles: A comparison between conventional and microwave method. *J. Saudi Chem. Soc*; 21(1), 231-239, (2017)
- [40] N. Bayal, P. Jeevanandam. Synthesis of metal aluminate nanoparticles by sol–gel method and studies on their reactivity. *J. Alloys Compds*; 516: 27-32, (2012).
- [41] Ping Fua, et al. Thermal Stability and Microstructure Characterization of $MgAl_2O_4$ Nanoparticles Synthesized by Reverse Microemulsion Method. *Materials Research*; 16(4): 844-849, (2013).
- [42] Kobra Nikoofar, Maryam Haghghi, Zahra Khademi. Nano $MgBi_2O_4$: A Novel Green Catalyst for the One-step Cascade Condensation of Arylamines, Acetone and Isatins in Water. *Arabian Journal of Chemistry*; 12(8): 1805-1811, (2016).

- [43] M.M. Selim, N.A. Youssef. Thermal stability of CuO-Al₂O₃ system doped with sodium. *Thermochimica Acta*; 118: 57-63, (1987).
- [44] J. Ahmed, Y. Mao. Delafossite CuAlO₂ Nanoparticles with Electrocatalytic Activity toward Oxygen and Hydrogen Evolution Reactions. *American Chemical Society, Chapter*; 4, 57, (2015).
- [45] R.M. King. *Mechanics of Enamel Adherence. VIII , Part B – Studies in Firing Enamels under Reduced Pressure. J.Am. Ceram. Soc.* 16, 233-238, (1933).
- [46] Dietzel, A. u. K. Meures. *Explanation of the Adhesion Problems in Enameling Iron Sheets": Sprechsaal*; 68: 3-6, (1935).
- [47] Harrison *J.Am. Ceram*; 34, 52-59, (1951).
- [48] A. M. M. Gadalla. W. F. Ford. And J. White. "Equilibrium Relations in the System CuO-Cu₂O-SiO₂," *Trans. Brit. Ceramic. Soc*; 62: 45-66, (1963).
- [49] Suriwong T, Thongtem T, Thongtem S. Thermoelectric and optical properties of CuAlO₂ synthesized by direct microwave heating. *Current Appl Phys*; 14: 1257–1262, (2014).
- [50] J. Pellicer-Porres, et al. Pressure and temperature dependence of the lattice dynamics of CuAlO₂ investigated by Raman scattering experiments and ab initio calculations. *Physical Review B*; 74, 184301, (2006).
- [51] N. Benreguia, A. Barnabé, M Trari. Sol-gel synthesis and characterization of the delafossite CuAlO₂. *J. Sol-Gel Sci. Technol*; 75: 670-679, (2015).
- [52] E. Ghanti, A.K. Bhagi, R. Nagarajan. Studies on the hydrolysis of {Cu[Al(OPri)₄]₂}, a single source precursor for CuAl₂O₄ spinel. *Journal of Non-Crystalline Solids*; 355 : 2657-2662, (2009).
- [53] L. Debbichi, M. C. Marco de Lucas, J. F. Pierson, P. Krüger. Vibrational Properties of CuO and Cu₄O₃ from First-Principles Calculations, and Raman and Infrared Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* ; 116 : 10232-10237, (2012).

[54] A. Allagui, T. Salameh, H. Alawadhi. Dendritic CuO structures synthesized by bipolar electrochemical process for electrochemical energy storage. *Journal of Electroanalytical Chemistry* ; 750 : 107-113, (2015).

[55] V. D'Ippolito, G. B. Andreozzi, D. Bersani, P. P. Lottici. Raman fingerprint of chromate, aluminate and ferrite spinels. *J. Raman Spectrosc* ; 46 : 1255-1264, (2015).

[56] M.H. Chou, S.B. Liu, C.Y. Huang, S.Y. Wu, C.-L. Cheng. Confocal Raman spectroscopic mapping studies on a single CuO nanowire. *Applied Surface Science*; 254: 7539-7543, (2008).

[57] P. Y. Yu, Y. R. Shen, Y. Petroof. Resonance Raman scattering in Cu₂O at the blue and indigo excitons. *Solid state communications*; 12 : 973-975, (1973).

[58] A. Singhal, M. R. Pai, R. Rao, K. T. Pillai, I. Lieberwirth, A. K. Tyagi, Eur. Copper (I) oxide nanocrystals—one step synthesis, characterization, formation mechanism, and photocatalytic properties. *J. Inorg. Chem*; 2013(14): 2640-2651, (2013).

[59] J. C. W. Taylor, F. L. Weichman. Raman Effect in Cuprous Oxide Compared with Infrared Absorption. *Canadian Journal of Physics*; 49: 601-605, (1971).

[60] K. Huang. The long wave modes of the Cu₂O lattice. *Zeitschrift fur Physik*; 171: 213-225, (1963).

[61] P. McMillan, B. Piriou. The structures and vibrational spectra of crystals and glasses in the silica-alumina system. *Journal of Non-Crystalline Solids* ; 53: 279-298, (1982).

[62] Thanit Tangcharoen. Jiraroj T- Thienprasert. Chanapa Kongmark. Optical properties and versatile photocatalytic degradation ability of MA_2O_4 (M = Ni, Cu, Zn) aluminate spinel nanoparticles, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*; 29(11): 8995-9006, (2018).

[63] Thanit Tangcharoen. Jiraroj T- Thienprasert. Chanapa Kongmark. Effect of calcination temperature on structural and optical properties of MA_2O_4 (M = Ni, Cu, Zn) aluminate spinel nanoparticles, *Journal of Advanced Ceramics* ; 8(3): 352–366, (2019).

[64] Zine Elabidine Biskri, Merzoug Boucheur, Habib Rached et Djamel Rached. Étude par simulation- méthode de premier principe de la stabilité structurale, des propriétés électroniques et optiques d'une céramique dentaire composée du spinelle $MgAl_2O_4$, *Sciences & Technologie* ; 0: 33-40, (2017).

CONCLUSION GENERALE

Cette étude a été réalisée de façon à vérifier deux problèmes qui se posent lors de l'élaboration des oxydes métalliques par les différentes techniques rapporté par la littérature. Les aluminates de cuivre et de magnésium à caractère ionique ont été retenus pour cette étude.

Le premier problème est la dépendance de la structure nanométrique avec la méthode de la synthèse des produits ainsi que les conditions expérimentale (matière première, solvant et température de calcination). Du travail présenté, il ressort que les deux spinelles CuAl_2O_4 et MgAl_2O_4 synthétisé par le processus sol-gel qui s'est développé d'une façon importante au cours des trois dernières décennies, sont obtenus à partir de 600°C . De plus les techniques de caractérisation utilisée consolident l'hypothèse de la structure nanométrique des deux poudres. Nous montrons aussi qu'il est possible d'obtenir du spinelle CuAl_2O_4 et de l'oxyde CuAlO_2 nanométrique par réaction à l'état solide à partir de l'assemblage métal $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ traité à 1150°C en atmosphère oxydante pendant 3 jours.

Le second problème apparait dans la majeure partie des poudres: La présence de phases intermédiaires réactionnelles. Ces phases qui constituent les précurseurs des produits **sont étroitement liées** au mode opératoire. Dans ce travail, la présence de ces phases a été mise en évidence par déconvolution des réflexions du **Diffractogramme des deux échantillons**.

Des modifications structurales liées à la pression ont été observé **dans le cas des pastilles** CuAl_2O_4 , **préparés** à partir des poudres calciné à 900°C 4h. Les analyses de la pastille par diffraction révèlent que cette dernière présente en plus des pics de la phase spinelles cubique des réflexions caractéristiques de l'alumine hexagonale (Al_2O_3), l'oxyde de cuivre (CuO) et de l'oxyde mixte CuAlO_2 . L'alumine et l'oxyde de cuivre ne peuvent être formés que par décomposition de la phase spinelle lors de l'essai de compression alors que l'oxyde mixte a été formé probablement lors du frittage de la pastille par réduction de la phase spinelle en présence de CuO produit par compression.

Concernant la photocatalyse, nous confirmons l'importance du gap du catalyseur sur la cinétique de dégradation du bleu de méthylène. De plus nous pensons que le taux de dégradation avec le spinelle CuAl_2O_4 n'est pas optimum du fait de l'existence de CuO dans le catalyseur.

ملخص

يعد عمل هذه الأطروحة جزءا من الأبحاث الحديثة المتعلقة بتحضير و دراسة خصائص الأكاسيد النانو مترية بتقنيات مختلفة. في ضوء المقارنة مع العديد من الأعمال التي تم إجراؤها حول هذا الموضوع المهم و الذي لا يزال حاضرا, فقد كنا مهتمين بتحضير و دراسة خصائص الإ سبينيلين $MgAl_2O_4$ و $CuAl_2O_4$ على الرغم من تعقيد الآليات المشاركة في عملية صول- جال

- تم تخصيص الجزء الأول لدراسة الخصائص البنيوية للإ سبينيل $MgAl_2O_4$ و $CuAl_2O_4$ وايضا الأكسيد المختلط $CuAlO_2$ يتم شرح خصائص كل واحدة من هذه العينات وفقا لشروط التحضير المختلفة و الوسائل التجريبية المتاحة. يحدد هذا العمل بوضوح الحجم النانوي للجسام الثلاثة. من ناحية اخرى, تم اثبات وجود اطوار وسيطة في الإ سبينيل $MgAl_2O_4$ و $CuAl_2O_4$

- في الجزء الثاني, هدفنا الى ابراز دور الضغط على العينات المحضرة من المساحيق $MgAl_2O_4$ و $CuAl_2O_4$ المعالجة عند درجة حرارة 900 درجة مئوية مدة 4 ساعات. باتباع تقنيات التوصيف الدقيقة

اتاح هذا العمل ملاحظة التعديلات الهيكلية في حالة العينات المضغوطة $CuAl_2O_4$

- في الجزء الاخير, نعطي تطبيقا اكثر تقنيا للإ سبينيلين من خلال دراسة تحلل ازرق الميثيلين بواسطة هدين الإ سبينيلين

الكلمات المفتاحية:

الجزئيات النانوية $MgAl_2O_4$, الجزئيات النانوية $CuAl_2O_4$, تقنية صول جال, التفاعل في الحالة الصلبة, التحفيز الضوئي

Resumé

Le travail de cette thèse s'inscrit dans les recherches récentes concernant l'élaboration et la caractérisation des oxydes nanométriques par différentes techniques. En vue de la comparaison avec les nombreux travaux déjà réalisés sur cet important et toujours actuel sujet, nous nous sommes intéressés à la synthèse et à la caractérisation des deux spinelles CuAl_2O_4 et MgAl_2O_4 malgré la complexité des mécanismes intervenant dans le procédé Sol-Gel.

La première partie a été consacrée à la caractérisation structurale des spinelles CuAl_2O_4 et MgAl_2O_4 mais aussi à celle de l'oxyde mixte CuAlO_2 . Les caractéristiques de chacun de ces corps sont expliquées en fonction des différentes conditions de synthèse et des moyens expérimentaux disponibles. Ce travail établit clairement la taille nanométrique des trois corps. Par contre, la présence de phases intermédiaires réactionnelles a été mise en évidence dans les deux spinelles CuAl_2O_4 , MgAl_2O_4 .

Dans la seconde partie, nous avons visé à mettre en évidence le rôle de la pression sur des pastilles **préparés** à partir des poudres CuAl_2O_4 et MgAl_2O_4 calciné à 900°C 4h. A la suite des techniques fine de caractérisations. Ce travail a permis d'observé des modifications structurales **dans le cas des pastilles** CuAl_2O_4 .

Dans la dernière partie, nous donnons une application plus technologique des deux spinelles par l'étude de la dégradation du bleu de méthylène par les deux spinelles.

Mots clés : Nanoparticules de MgAl_2O_4 , Nanoparticules de CuAl_2O_4 , Sol-Gel, réaction à l'état solide, photocatalyse,

Abstract

The work of this thesis is part of recent research concerning the development and characterization of nanometric oxides by different techniques. In view of the comparison with the many works already carried out of this important and still current subject, we were interested in the synthesis and the characterization of the two spinels CuAl_2O_4 and MgAl_2O_4 despite the complexity of the mechanisms involved in the Sol-Gel process.

The first part was devoted to the structural characterization of CuAl_2O_4 and MgAl_2O_4 spinels but also to that of the mixed oxide CuAlO_2 . The characteristics of each of these bodies are explained according to the different synthesis conditions and the experimental means available. This work clearly establishes the nanoscale size of the three bodies. On the other hand, the presence of intermediate reaction phases has been demonstrated in the two spinels CuAl_2O_4 , MgAl_2O_4 .

In the second part, we aimed to high light the role of pressure on pellets prepared from CuAl_2O_4 and MgAl_2O_4 powders calcined at 900°C for 4 hours. Following fine characterization techniques, this work has made it possible to observe structural modifications in the case of CuAl_2O_4 pellets.

In the last part, we give a more technological application of the two spinels by studying the degradation of methylene blue by the two spinels.

Keywords : MgAl_2O_4 nanoparticles, CuAl_2O_4 nanoparticles, Sol-Gel, balance state reaction, photocatalysis,