



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique



Université Echahid Hamma Lakhdar –EL OUED

Faculté de Technologie
Département de Génie des procédés et pétrochimie

Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme de

Master Académique

Domaine : Sciences et Technologies

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique

Thème

Synthèse et caractérisation des nanoparticules d'oxyde
de cobalt pour des applications catalytiques

Présentée Par :

ARID KARIMA

TEDJINI SAFA

DJOUADI KALTOUM

DJEDIDI BOUTHAINA

LAHLOUH INASS

Soutenue le :

Devant le jury composé de:

Dr. Boudiaf Moussa

Encadreur

Université d'El-Oued

Dr. Thabet Amina

Examineur

Université d'El-Oued

Dr. Rouahna Noureddine

Président

Université d'El-Oued

Année Universitaire : 2022/2023

Résumé

Les nanoparticules d'oxyde de cobalt (Co_3O_4) sont des matériaux semi-conducteur, vue leurs importantes propriétés structurales, chimiques, physiques, optiques et magnétiques qui diffèrent de celles des autres matériaux homologues ont suscité un potentiel intérêt ces dernières années. Avec son moment magnétique aligné dans l'ordre antiferromagnétique, ses propriétés ont un impact significatif dans les applications d'appareils telles que les capteurs de gaz, les composants de stockage d'informations, les catalyseurs de décontamination environnementale et les absorbeurs de panneaux solaires.

Mots-clés:

Oxyde de cobalt, Co_3O_4 , Décontamination, Catalyseurs, Capteurs

Abstract

Cobalt oxide nanoparticles (Co_3O_4) are semi-conductor materials, given their important structural, chemical, physical, optical and magnetic properties which differ from those of other homologous materials have aroused potential interest these last years. With its magnetic moment aligned in the antiferromagnetic order, its properties have a significant impact in device applications such as gas sensors, information storage components, decontamination catalysts environmental protection and solar panel absorbers.

Keywords:

Cobalt oxide, Co_3O_4 , Decontamination, Catalysts, Sensors.

المخلص

الجسيمات النانوية لأوكسيد الكوبالت (Co_3O_4) هي مواد شبه موصلة, نظرا لخصائصها الهيكلية والكيميائية والفيزيائية والبصرية والمغناطيسية التي تختلف عن تلك الخاصة بالمواد المتماثلة الأخرى, فقد أثارت الاهتمام المحتمل في السنوات الأخيرة. من خلال محاذاة عزمها المغناطيسي بالترتيب المغناطيسي المضاد, فان خصائصها لها تأثير كبير في تطبيقات الأجهزة مثل مستشعرات الغاز, ومكونات تخزين المعلومات, ومحفزات إزالة التلوث البيئي, وامتصاص الألواح الشمسية.

الكلمات المفتاحية: أكسيد الكوبالت, Co_3O_4 , تطهير, محفزات, مجسات.

Dédicaces

*Nous dédions ce travail, qui est l'aboutissement de toutes les années d'études, qui ne
: se sont pas terminées sans votre amour et vos encouragements*

*Nous remercions Dieu Tout-Puissant de nous avoir donné le courage, la patience et
.la volonté de faire ce travail*

*Nous dédions cet acte humble, en particulier à nos parents pour les encourager et les
.aider. Merci de votre patience à nous accompagner toutes ces années*

.A nos chers frères et sœurs pour leur présence constante et leurs encouragements

Pour toute la famille

Tous les amis

*Et à ceux qui nous sont chers et à ceux qui nous ont aidés de près ou de loin dans
l'accomplissement de ce travail*

Remerciement

À la fin de ce travail, nous voulons remercier Dieu Tout-Puissant de nous avoir donné la foi et le succès pour y parvenir.

Un grand merci à notre encadreur pour ce travail, Dr. Boudiaf Moussa, pour son aide et ses conseils afin d'assurer le succès de ce travail.

Un grand merci aux membres du jury, à tous nos professeurs qui n'ont ménagé aucun effort pour nous transmettre leurs connaissances au cours de notre cursus universitaire. Nous remercions également tous nos amis et collègues du lot génie chimique 2022/2023.

Nous remercions également tous les employés ainsi que tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Table des matières

Dédicaces	I
Remerciement	II
Table des matières	III
List des tableaux	VI
Liste des figures	VII

Chapitre I : Généralités sur les nanoparticules et méthode synthèse Co_3O_4

Partie I.1 : nanomatériau	1
I.1.1. Généralités	1
I.1.2. Définition	1
I.1.3. Classes de nanoparticules	2
I.1.4. Application des nanoparticules	4
I.1.5. Procédés de synthèse des nanomatériaux	5
I.1.5.1. Procédés par voie physique	5
I.1.5.2. Procédés par voie chimique	6
I.1.5.3. Procédés par voie mécanique	6
Partie I.2 : Méthodes de synthèse de Co_3O_4 :	6
I.2.1. Procédé sol-gel	6
I.2.1.1. Généralités	6
I.2.1.2. Principe de la technique sol-gel	7
I.2.1.3. Les précurseurs	9
I.2.1.4. Les facteurs physico-chimiques influençant la cinétique des réactions	10
I.2.1.5. La transition sol-gel	11
I.2.1.6. Dépôt de couches minces par voie sol-gel	12
I.2.1.7. Les avantages et les inconvénients de la méthode sol-gel	12
I.2.2. Méthode hydrothermale	13

I.2.2.1 Définition	13
I.2.2.2. Principe	13
I.2.2.3. Avantages et inconvénients	13
I.2.2.4. Réacteur autoclave de synthèse hydrothermale	14
I.2.3. Méthode Synthèse verte	15
I.2.3.1. Mécanisme de la synthèse des nanoparticules métalliques	16
Référence	17

Chapitre II : Méthode caractérisation

II. Techniques de caractérisation	19
II.1.Introduction	19
II.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	19
II.2.1. Principe	19
II.2.2 Appareillage	21
II.3. Diffraction de rayon X	21
II.4. Caractérisations optiques	24
II.4.1. Spectroscopie UV-visible	24
II.4.3.1. Principe	24
II.4.2. Méthode de détermination des coefficients d'absorption	26
II.4.3. Mesures des propriétés optiques	26
II.4.3.1. Estimation de la valeur de la bande interdite	26
II.4.3.2. Estimation de la valeur d'énergie d'Urbach	27
II.5. Spectroscopie Infrarouge IR	28
II.5.1. Principe	29
Référence	32

Chapitre III : Synthèse d'oxyde de cobalt Co_3O_4 et application

Partie III: Généralités sur le cobalt	34
III.1. Introduction	34
III.2. Définition	34
III.3. Structure du cobalt	35
III.4. Les propriétés générales du cobalt	36
III.5. oxydes de cobalt	37
III.5.1. Caractéristiques de l'oxyde de cobalt	37
III.5.2. Oxyde de Cobalt type Co_3O_4	37
III.5.2.1. Structure cristalline	37
III.5.2.2. Propriétés magnétiques	38
III.5.2.3. Propriétés électriques	40
III.5.2.4. Propriétés optoélectroniques	41
III.5.2.5. Propriétés optiques et électroniques	43
III.5.3. Applications de Co_3O_4	43
Référence	45
Conclusion générale	49

Liste des tableaux

	Chapitre I	
Tableau I.1 :	Applications des nanotechnologies et des nanomatériaux en fonction des secteurs d'activité.	5
	Chapitre III	
Tableau III.1:	Grandeurs caractéristiques du Cobalt à température ambiante et pour deux structures cristallines hexagonale (hcp) et cubique (fcc).	36
Tableau III.2:	Les valeurs standard relatives aux propriétés du cobalt	36

Liste des figures

Chapitre I		
Figure I.1:	Dimension de nanoparticules	2
Figure I.2 :	Diagramme simplifié du procédé sol gel	8
Figure I.3 :	Etapas suivies lors du procédé sol-gel	8
Figure I.4 :	Caractérisation macroscopique de la transition sol-gel	11
Figure I.5:	Photographie d'un réacteur autoclave de synthèse hydrothermale (a): Teflon et (b): autoclave	14

Chapitre II

Figure II.1 :	Représentation schématique de l'interaction entre une surface d'échantillon	20
Figure II.2 :	Schéma de principe d'une Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	20
Figure II.3 :	Microscope Electronique à Balayage (MEB)	21
Figure II.4 :	Schéma de diffraction de Bragg	22
Figure II.5 :	Schéma d'un diffractomètre à poudre dans la géométrie de Bragg Brentano	23
Figure II.6:	diffractomètre de rayons X Rigaku-Type MiniFle 600 (LPCMA Univ-Biskra).	24
Figure II.7 :	Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-Vis	25
Figure II.8 :	Spectrophotomètre double faisceau UV-Visible	25
Figure II.9 :	Valeurs de gap de Co_3O_4 sous forme de couche obtenues par le intersection des extrapolations linéaires de $(\alpha h\nu)$ avec 2 l'axe des abscisses $(h\nu)$	27
Figure II.10:	Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes	28
Figure II.11:	Schéma de principe de l'analyse de par csceorpcepsic d'absorption infrarouge	30

Figure II.12:	Spectroscopie infrarouge IR	31
---------------	-----------------------------	----

Chapitre III

Figure III.1:	schématisation de la structure électronique du cobalt.	35
Figure III.2:	Structure compacte de Co: à gauche (a) - Co et (b) -Co et à droite	35
Figure III.3:	Structure spinelle de Co_3O_4 . Cellule unitaire (à gauche) et cellule primitive (à droite) de Co_3O_4 . Les boules cyan clair et bleu marine indiquent les ions Co^{2+} et Co^{3+} , les rouges indiquent les ions O^{2-}	38
Figure III.4:	Configuration antiferromagnétique et coefficient de couplage du Co_3O_4	39
Figure III.5:	Division de bande 3D pour les ions Co^{2+} et Co^{3+} en présence d'un champ cristallin octaédrique et tétraédrique	40
Figure III.6:	Représentation schématique de la structure de bande énergétique de Co_3O_4	42
Figure III.7:	Absorbance de Co_3O_4 sous forme de couche, en fonction de la longueur d'onde variant du visible au proche infrarouge	42
Figure III.8:	Spectre électromagnétique.	43



Introduction générale



INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Les oxydes métalliques jouent un rôle important dans de nombreux domaines scientifiques et technologiques dans le monde technologique avancé d'aujourd'hui [1]. Les oxydes métalliques sont l'une des substances les plus abondantes de la croûte terrestre. Peut-être que tous les métaux peuvent produire leurs oxydes par oxydation et oxygène atmosphérique à la température et à la pression appropriées. Même s'il existe divers oxydes métalliques, tels que les oxydes de métaux alcalins et alcalino-terreux, les oxydes de terres rares, etc.

De part leurs Propriétés électriques et magnétiques, optoélectroniques, Parmi les oxydes métalliques de transition, l'oxyde de cobalt Co_3O_4 est l'un des oxydes les plus étudié en raison de son importance pour divers domaines scientifiques. Les oxydes peuvent être des matériaux isolants ou semi-conducteurs selon la géométrie structurale et la disposition électronique des ions métalliques.

Au cours des dernières années, de nombreuses recherches ont été menées sur le Co_3O_4 .

L'oxyde de cobalt s'est cristallisé en une structure de type spinelle, ce qui en fait un semi-conducteur de type p avec une forte absorption dans le domaine UV-visible et une bonne conductivité électrique. une résistance mécanique élevée et une bande interdite directe (1.48 à 2.19 eV) [2 ,3]. Il est considéré comme le matériau semi-conducteur le plus prometteur pour de applications technologiques, absorbeur d'énergie solaire[4], stockage d'énergie, les catalyseurs hétérogènes[4,5], les anodes pour les batteries rechargeables Li-ion[3].

Il existe plusieurs méthodes de synthèse pour élaborer des poudres d'oxyde de cobalt tels que : le procédé Sol gel, la méthode de hydrothermal et la méthode synthèse vert . Compte tenu de la nature nanométrique et cristalline du matériau dans cette synthèse bibliographique, il a été nécessaire de mentionné les différentes méthodes d'analyse physico-chimique utilisé pour caractériser ces matériaux. Les techniques de caractérisation d'oxyde de cobalt s'appuie sur des méthodes fortes variées comme la Microscopie Electronique à Balayage (MEB), diffraction de rayons X (DRX), spectrophotométrie UV-Visible et Spectroscopie infrarouge IR.

Ce mémoire est une recherche bibliographique sur la synthèse et caractérisation des nanoparticules d'oxydes de cobalt pour les applications catalytique. Dans son ensemble notre travail, est partagé en trois chapitres :

- Généralité sur les nanoparticule et méthode de synthèse d'oxyde de cobalt Co_3O_4 .
- Méthode caractérisation des nanoparticules.

INTRODUCTION GENERALE

- Synthèse d'oxyde de cobalt et application.

En fin une conclusion générale.

INTRODUCTION GENERALE

Références

- [1] J. L. G. Fierro, Metal oxides : Chemistry and Applications, CRC press, (2005).
- [2] A. Hassan. « Préparation and caractérisation of Cu: Co₃O₄ Si hetero junction prepared by spray pyrolysis ». Energie Procédai. 119. (2017). 961-971.
- [3] A. Louardi. « Effect of annealing treatment on the Co₃O₄ thin films properties prepared by spray pyrolysis». Journal of materials Environmental Sciences. 8. (2017). 485 -493.
- [4] Subhash Thota, Ashok Kumar, Jitendra Kumar, « Optical, electrical and magnetic properties of Co₃O₄ nanocrystallites obtained by thermal decomposition of sol–gel derived oxalates », Mater.sci.Eng.B(2009).
- [5] E. Saptura, S. Muhammad, H. Sun, H. Ang, M.O.Tade, and S.Wang, « A comparative study of spinel structured Mn₃O₄, Co₃O₄ and Fe₃O₄ nanoparticles in catalytic oxidation of phenolic contaminants in aqueous solutions» , Journal of Colloid and Interface Science 407 (2013) 467–473.

CHAPITRE I
GÉNÉRALITÉS SUR LES
NANOPARTICULES ET MÉTHODES DE
SYNTHÈSE DE Co_3O_4

Partie I.1 : nanomatériau

I.1.1. Généralités:

Le terme « nanotechnologie » évoque intrinsèquement l'innovation et les technologies avant-gardistes. Le concept, la description, la fabrication et l'application des nanostructures, des nanodispositifs ou des nanosystèmes sont tous inclus dans la définition de la nanotechnologie.

Il est actuellement considéré comme l'étape technologiquement la plus avancée de la miniaturisation, intégrant la technologie, la biologie, la chimie et la physique. L'étude des phénomènes provoqués par les nanomatériaux sert de définition aux nanosciences.

Ces dernières années, il y a eu un intérêt considérable pour les nanotechnologies.

Les nanoparticules (NP) sont définies par Ferrari comme la science impliquant la manipulation de matériaux fabriqués par l'homme à l'échelle nanométrique. Ils ont au moins une dimension comprise entre 1 et 100 nm. Les propriétés que possèdent les NPs résultent de leur taille extrêmement petite, qui les place entre les atomes et les molécules [1].

De ce fait, les surfaces d'échange (surface spécifique) des nanoparticules sont très importantes, avec plusieurs centaines de mètres carrés par gramme de particule.

Ainsi, lorsque la surface augmente, plus d'atomes se trouvent dans les NP, leur présentant des propriétés particulières telles que d'échapper au système immunitaire et la possibilité de traverser la barrière hémato-encéphalique.

I.1.2. Définition:

L'ISO a été la première organisation internationale à fournir une définition en 2008 dans un document appelé TS 27687 et mis à jour depuis (maintenant connu sous le nom de TS 80004-1). Ainsi, selon l'ISO, un nanomatériau est « un matériau dont au moins une dimension externe est à l'échelle nanométrique ou qui possède une structure interne ou une structure de surface à l'échelle nanométrique[2].

Une définition de « nanomatériau » a été proposée par la Commission européenne sous la forme d'une recommandation en octobre 2011.

Un matériau créé artificiellement ou naturel qui contient des particules flottantes, agrégées ou agglomérées et dont au moins 50 % de ces particules ont une ou plusieurs dimensions externes comprises entre un nanomètre et cent nanomètres sont appelées nanomatériaux.

Cette recommandation précise en outre que tout matériau est à considérer comme

répondant à la définition ci-dessus dès lors qu'il a une surface spécifique en volume supérieure à $60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$.

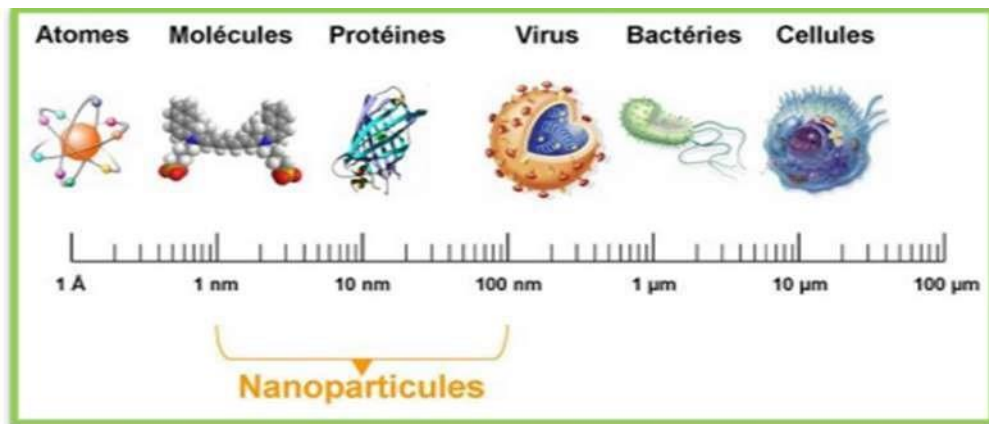


Figure I.1: Dimension de nanoparticules [3].

I.1.3. Classes de nanoparticules:

Deux grandes familles de nanomatériaux sont ainsi distinguées:

A) **Nano-objets:** Ce sont des matériaux à une, deux ou trois dimensions externes qui se situent à l'échelle du nanomètre, soit approximativement entre un et cent nm. On distingue trois types de nano-objets [4]:

- **Les nanoparticules:** qui désignent des nano-objets à trois dimensions externes qui se situent à l'échelle du nanomètre: nanoparticules de latex, d'oxyde de zinc, de fer et de cérium, d'aluminium, de dioxyde de titane, de carbonate de calcium, ...etc.
- **Les nanofibres, nanotubes, nanofilaments, nanotiges, ou nanobâtonnets:** qui s'apparentent à des « nano-objets dont les deux dimensions externes sont à l'échelle du nanomètre et dont la troisième dimension est nettement supérieure » (par exemple, les nanotubes de carbone, les nanofibres de polyester, les nanotubes de bore, etc).

Ces termes désignent des nano-objets de longueurs comprises entre 500 et 10 000 nm et de sections comprises entre 1 et quelques dizaines de nm.

- **Les nano-feuillets, nano-plats ou nano-plaquettes:** qui sont définis comme « des nano-objets dont la dimension externe se situe à l'échelle du nanomètre et dont les deux autres dimensions sont significativement plus grandes» .

Les nano-objets peuvent être utilisés en tant que tels sous forme de poudre, de suspension liquide ou de gel.

B) Les matériaux nanostructurés: avec une structure interne ou de surface à l'échelle du nanomètre peuvent être utilisés tels quels. Les nano-objets peuvent être utilisés tels quels sous forme de poudre, de suspension liquide ou de gel.

Plusieurs familles de matériaux: nanostructurés peuvent être identifiées, dont les suivantes.

- *Les particules et particules de nano-objets:* Les nano-objets peuvent être mis en forme individuellement (c'est-à-dire sous forme de particules primaires), ou prendre la forme d'agrégats ou d'agrégats de tailles sensiblement supérieures à 100 nm.

- *Nanocomposites:* Ces matériaux sont constitués en tout ou partie de nano-objets qui leur confèrent des propriétés nanométriques améliorées ou uniques. L'incorporation de nanoparticules dans une matrice ou sur une surface peut ajouter de nouvelles fonctionnalités ou modifier certaines propriétés mécaniques, magnétiques, thermiques etc.

Un exemple de nanocomposites sont les polymères chargés de nanotubes de carbone qui sont utilisés dans les équipements sportifs pour améliorer leur résistance mécanique et réduire leur poids.

- *Matériaux nanoporeux:* Ces matériaux possèdent des pores microscopiques de différentes tailles. Les aérogels de silice sont des matériaux nanoporeux qui possèdent des propriétés d'isolation thermique exceptionnelles.

Le terme « **nanomatériaux fabriqués** » fait référence aux matériaux qui ont été produits à dessein par l'homme avec des objectifs spécifiques en tête et des propriétés uniques.

Plusieurs de ces **nanomatériaux manufacturés**, tels que le dioxyde de titane, le noir de carbone, l'aluminium, le carbonate de calcium et la silice amorphe, sont produits en quantités importantes depuis de nombreuses années. Certains matériaux plus récents, tels que les nanotubes de carbone, les points quantiques et les dendrimères, sont produits en plus petites quantités.

De plus, il existe des nanomatériaux artificiels produits de manière non intentionnelle, connus sous le nom de particules ultrafines, qui résultent de processus thermiques et mécaniques spécifiques.

Enfin, des particules ultrafines d'origine naturelle, telles que des virus ou des cendres volcaniques, sont présentes dans notre environnement [2].

I.1.4. Application des nanoparticules

La transition du matériau vers des dimensions nanométriques fait émerger des propriétés inattendues qui sont souvent complètement différentes de celles des mêmes matériaux à des échelles micro ou macro. Des exemples de ces propriétés comprennent la résistance mécanique, la réactivité chimique, la conductivité électrique et la fluorescence. Ainsi, le développement de matériaux aux propriétés fondamentales est rendu possible par les nanotechnologies (comme ceux liés à la chimie, à la mécanique, à l'optique, à la biologie, ...etc).

Par exemple, l'or est complètement inerte à l'échelle du micromètre mais se transforme en un superbe catalyseur pour les réactions chimiques à l'échelle du nanomètre. Toutes les grandes familles de matériaux – métaux, céramiques, matériaux conducteurs d'électricité, oxydes magnétiques, polymères, carbones, etc. – sont concernées. En raison de leurs propriétés diverses et souvent nouvelles, les nanomatériaux ont un large éventail d'applications possibles et une variété d'orientations futures.

Ainsi, l'utilisation des nanomatériaux permet des innovations et des ruptures radicales dans de nombreux domaines d'activité, notamment la médecine, l'automobile, la construction, l'agriculture et l'électronique.

Tableau I.1: Applications des nanotechnologies et des nanomatériaux en fonction des secteurs d'activité [2].

SECTEURS D'ACTIVITÉ	EXEMPLES D'APPLICATIONS ACTUELLES ET POTENTIELLES
Automobile, aéronautique et aérospatial	Des matériaux renforcés et plus légers; peintures extérieures avec des effets de couleur plus brillants; des peintures qui résistent à la décoloration, à la corrosion et au tranchage ; des capteurs qui améliorent les performances du moteur ; détecteurs de glace sur les ailes d'avions; additifs pour une meilleure combustion du diesel; des pneumatiques plus résistants, plus durables, recyclables...
Électronique et communications	Mémoires à haute densité et processeurs miniaturisés; cellules solaires; bibliothèques électroniques de poche; ordinateurs et jeux électroniques ultrarapides; technologies sans fil; écrans plats...
Agroalimentaire	Emballages actifs; additifs: colorants, antiagglomérants, émulsifiants...
Chimie et matériaux	Pigments; charges; poudres céramiques; inhibiteurs de corrosion; catalyseurs multifonctionnels; textiles et revêtements antibactériens et ultrarésistants...
Construction	Ciments autonettoyants et antipollution, vitrages autonettoyants et antisalissures; peintures; vernis; colles; mastics...
Pharmacie et santé	Médicaments et agents actifs; surfaces adhésives médicales antiallergènes; médicaments sur mesure délivrés uniquement à des organes précis; surfaces biocompatibles pour implants; vaccins oraux; imagerie médicale...
Environnement et écologie	Diminution des émissions de dioxyde de carbone; production d'eau ultrapure à partir d'eau de mer; pesticides et fertilisants plus efficaces et moins dommageables; analyseurs chimiques spécifiques...
Cosmétique	Crèmes solaires transparentes; pâtes à dentifrice abrasives; maquillage avec une meilleure tenue...
Énergie	Cellules photovoltaïques nouvelle génération; nouveaux types de batteries; fenêtres intelligentes; matériaux isolants plus efficaces; entreposage d'hydrogène combustible...
Défense	Détecteurs d'agents chimiques et biologiques; systèmes de surveillance miniaturisés; systèmes de guidage plus précis; textiles légers et qui se réparent d'eux-mêmes...

I.1.5. Procédés de synthèse des nanomatériaux

Les procédés permettant actuellement la fabrication de nanomatériaux se répartissent en trois grandes catégories:

I.1.5.1. Procédés par voie physique:

- Evaporation /condensation,
- Ablation laser,
- Électrocution
- Flamme brûlante,

- Pyrolyse laser,
- Fours à micro-ondes,
- Rayonnement ionisant ou électronique,
- Décomposition catalytique,
- Les dépôts physiques en phase vapeur regroupés sous le terme de PVD (Physical Vapor Deposition), etc.

I.1.5.2. Procédés par voie chimique:

- Les réactions en phase vapeur regroupées sous le terme de CVD Chemical Vapor (Deposition).
- Les réactions en milieu liquide: co-précipitation chimique, hydrolyse, etc.,
- Les réactions en milieu solide,
- Les fluides supercritiques avec réaction chimique,
- Les techniques sol-gel: sol-gel à base de silice, alkoxyde de métal, etc.

I.1.5.3. Procédés par voie mécanique:

- le broyage à haute énergie ou mécano-synthèse,
- la consolidation et la densification,
- les techniques de forte déformation: torsion, frottement, roulement, ...etc.

Partie I.2 : Méthodes de synthèse de Co_3O_4 :

I.2.1. Procédé sol-gel

I.2.1.1. Généralités

Sol-Gel est un acronyme pour «solution gélification». La technologie Sol-Gel, découverte par Ebelmen en 1845 [5], c'est une méthode de création de matériaux permettant la synthèse des verres, des composés hybrides organo-minéraux et des céramiques.

À basse température (chimie douce) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ce procédé permet de créer des couches minces constituées de nanoparticules d'oxydes métalliques ayant subi un traitement thermique ultérieur. Il est possible dans ces conditions

de combiner différentes espèces organiques et minérales pour créer de nouvelles familles de composés hybrides organiques-minéraux aux propriétés inédites. Le concept de base derrière cette procédure est l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse condensation, c'est-à-dire la création d'un réseau tridimensionnel d'oxyde à partir d'une solution gélifiée «quasi-solide».

Une large gamme d'oxydes peut être produite en utilisant la méthode Sol-gel dans une variété de configurations (monolithes, films hachés, fibres et poudres). Ce procédé est très attractif dans les domaines technologiques tels que l'optique [6,7], l'électronique [8], les biomatériaux [9], le capteur (détection) et les supports de séparation (chromatographie) en raison de la grande variété de matériaux et de méthodes avec lesquels il peut être utilisé. Elle offre également l'avantage d'utiliser une chimie douce et la possibilité de travailler avec des matériaux très purs ou dopés, selon l'application visée [10].

La méthode Sol-gel a également été utilisée pour créer des matériaux cristallins et poreux aux propriétés physico-chimiques accordables pour de nombreuses applications: catalyseurs, céramiques, les verres (composites ou non), dépôts en couches minces, fibres, ...etc. un brevet a été déposé en 1939 pour la production de rétroviseurs par la société Schott-Glaswerke.

I.2.1.2. Principe de la technique sol-gel

La méthode sol-gel permet la production une grande variété de verres, de céramiques ou d'oxydes métalliques avec une plus grande pureté et une meilleure homogénéité dans une variété de configurations que ce qui est possible avec les méthodes conventionnelles à hautes températures. En raison de la grande variété d'applications pour la méthode sol-gel, son utilisation est maintenant très populaire et attrayante. Aujourd'hui cause de la grande diversité des formes : Ses domaines d'application sont très larges, allant de la fibre au double vitrage en passant par les canapés fins. Par conséquent le point de départ est une solution à base de précurseurs (appelée sol) en phase liquide (une suspension de particules solides dans un liquide) qui subit une série de réactions chimiques pour se transformer en solide.

La méthode sol-gel comporte plusieurs étapes. La première étape s'appelle la polymérisation et consiste à obtenir un réseau solide contenu dans une phase fluide. Si le réseau atteint des dimensions macroscopiques, on peut dire que le sol se transforme en gel (transition sol-gel) après gélification, un processus de séchage qui aboutit à un matériau poreux et amorphe.

Le xérogel (ou aérogel selon les circonstances du circuit), que l'on peut éventuellement transformer en verre par densification. Dans les sections suivantes, nous détaillerons ces

nombreuses étapes, examinerons l'impact des paramètres chimiques sur les caractéristiques physiques du gel final et distinguerons les processus de production uniques associés à chaque forme d'échantillon.

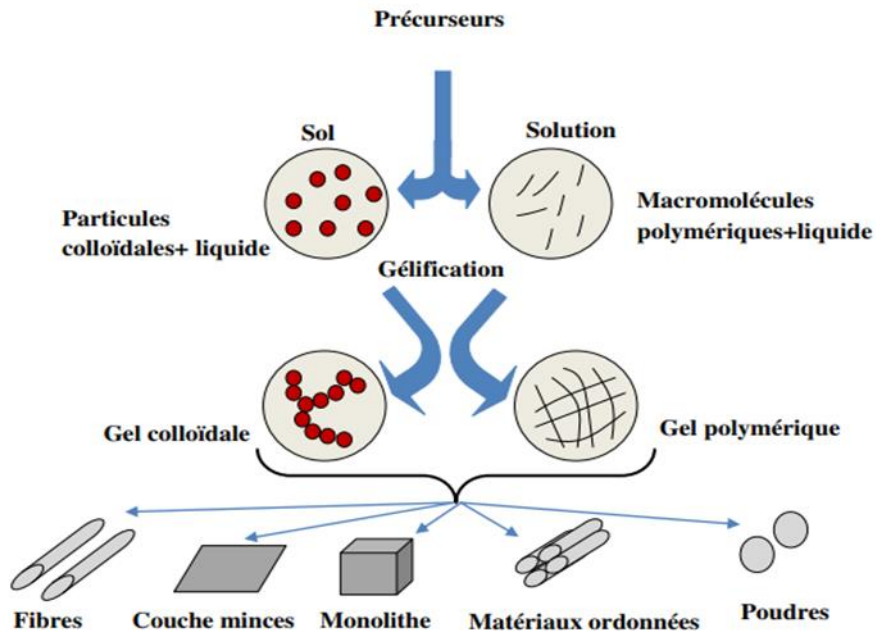


Figure I.2: Diagramme simplifié du procédé sol gel [11].

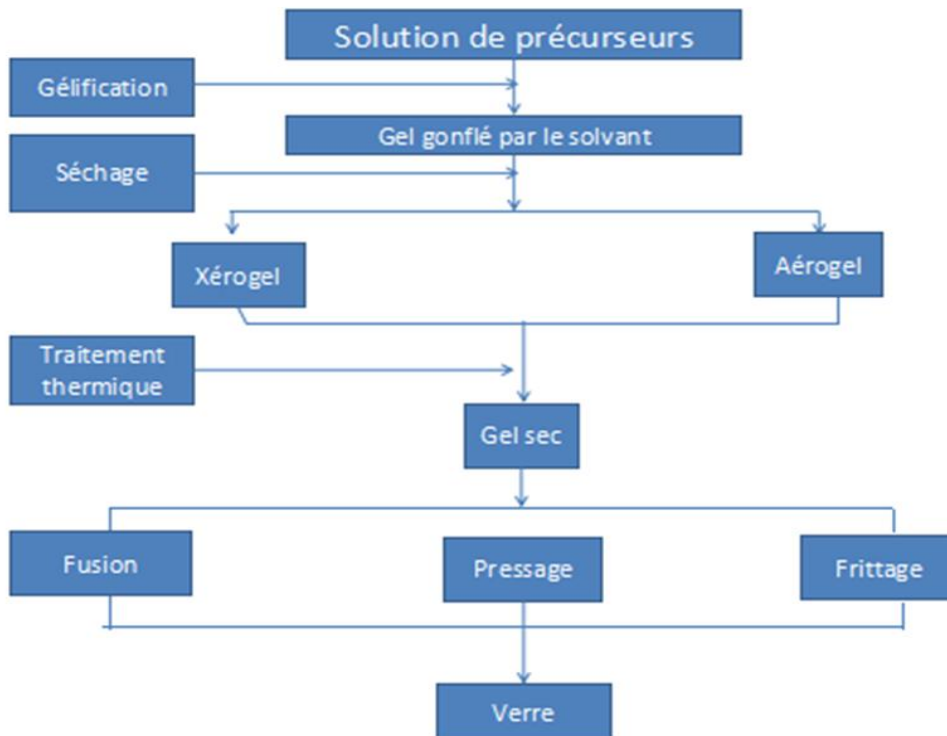


Figure I.3: Etapes suivies lors du procédé sol-gel [12].

I.2.1.3. Les précurseurs

Les réseaux d'oxydes sont développés par le procédé sol-gel via des réactions de polymérisation inorganique dans une solution de précurseurs moléculaires à base d'alcoolates métalliques ou de sels métalliques. Les précurseurs sont divisés en deux classes selon leur nature : La première classe est constituée de particules colloïdales dispersées dans un liquide.

La deuxième classe est composée de précurseurs métalliques organiques en solution dans un solvant.

Le précurseur est dissout par étape de polymérisation qui conduit à un réseau. Fusion Xérogel
Traitement thermique des précurseurs Gel expansé par le solvant Aérogel Gel sec Frittage
Pressage Verre Gélification Interconnexion tridimensionnelle Séchage solide formée de liaisons M-O-M stables. Le métal est M. Le système est actuellement à l'état de gel [13].

Nous décrivons les réactions intervenant dans le cas des précurseurs les plus utilisés, les alcoxydes métalliques, de formule $\text{M}(\text{OR})_n$, **M** désigne l'atome métallique, **n** son nombre de coordination et **R** un radical alkyl $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ [14]. L'avantage principal de ce type de précurseurs, est sa solubilité élevée.

A) Les mécanismes réactionnels

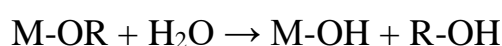
La polymérisation est constituée par deux étapes: la condensation et l'hydrolyse. Et ces deux étapes d'alcoxydes métalliques sont équivalentes à une substitution nucléophile des ligands alcoxy par des espèces hydroxylées XOH.



Cette réaction chimique dépend de la nature électrophile de l'atome métallique, de la capacité du métal à augmenter sa coordinence et de la force du nucléophile (X-OH). La présence des groupements alcoxydes (-OR) très électronégatifs rend les précurseurs des espèces très réactives, Les alcoxydes stabilisent également le métal dans son état d'oxydation le plus élevé et le rendent très réactif aux groupes nucléophiles, c'est pourquoi les alcoxydes sont extrêmement sensibles à l'hydrolyse.

B) L'hydrolyse

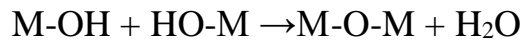
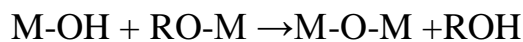
Commence processus réactionnel par l'étape d'hydrolyse des groupements -OR dans le but de condenser les alcoxydes à température ambiante. L'étape d'hydrolyse se déroule via la réaction suivante:



On peut dire que l'hydrolyse est un substituant nucléophile du ligand $-\text{OH}$ et du ligand $-\text{OR}$ (l'hydrolyse permet la formation de groupements M-OH) qui nécessite la consommation d'eau et qui libère un alcool, donc appelé sol.

C) La condensation

Il s'agit de convertir des fonctions hydroxy en espèces M-O-M , c'est-à-dire la création des ponts oxygènes entre deux noyaux métalliques (ponts oxo-métal M-O-M) à partir de groupements de $-\text{OH}$ produits lors de l'hydrolyse [15]. Cette réaction se poursuit jusqu'à la disparition totale des groupements $-\text{OH}$ où OR bénéficient de métal- ponts oxygène-métal et aboutit à une structure continue d'hydroxyles terminaux.



La sphère de coordination du métal est altérée par la condensation, mais sa coordination n'est pas augmentée. Lorsque les deux réactions sont achevées, on obtient un gel. Ce gel contient encore des solvants et précurseurs qui n'ont pas réagi. Par conséquent, la transition d'une solution à un solide polymérique est communément appelée sol-gel.

I.2.1.4. Les facteurs physico-chimiques influençant la cinétique des réactions

Les transitions sol-gel impliquant des précurseurs d'alcoxyde ne sont pas réversibles. Plusieurs des paramètres physiques et chimiques énumérés ci-dessous peuvent contrôler le comportement réactif de différents précurseurs:

A) La température

C'est un paramètre qui affecte toute réaction chimique. La vitesse des réactions d'hydrolyse et de condensation est directement liée à la température, par conséquent, plus la température est élevée, plus les réactions sont rapides.

B) Le pH du sol

Les deux types de réactions sont influencées par les ions H_3O^+ et OH^- , et le pH joue un rôle important dans leur évolution [16]. Parce que le cation H_3O^+ attiré par l'oxygène facilite le remplacement des groupements OR par OH^- (hydrolyse), un milieu acide favorise l'hydrolyse. Alors que l'anion OH^- attiré par le métal M qui est électro-négatif préfère la formation d'une liaison M-O-M (condensation), un environnement basique accélère la condensation.

C) La nature des solvants

Les alcoxydes ne sont en général peu ou pas miscibles dans l'eau, il est nécessaire d'ajouter un solvant commun au mélange de précurseurs et d'eau. Le choix du solvant est également déterminé par les exigences du procédé telles que la commodité du séchage et l'intégrité du produit final.

I.2.1.5. La transition sol-gel

La gélification fait référence au point auquel les états du sol et du gel changent. La réaction de condensation entraîne une augmentation des chaînes polymères qui fusionnent et forment des amas. Ces amas croissent avec le temps, et au point où l'un d'eux atteint la taille du récipient réactionnel, la viscosité devient infinie: c'est le point de transition Sol-gel.

D'une manière générale, la transition peut être suivie d'une augmentation de la viscosité de la solution. Le solide formé à partir de la solution de base peut ainsi être considéré comme une imbrication de chaînes polymériques formant une structure solide désordonnée. La structure formée contient des masses liquides emprisonnées. Ces derniers sont éliminés par évaporation. Plusieurs facteurs influencent la transition sel-gel tel que l'humidité ou la température, ce qui peut modifier la cinétique des réactions mises en jeu.

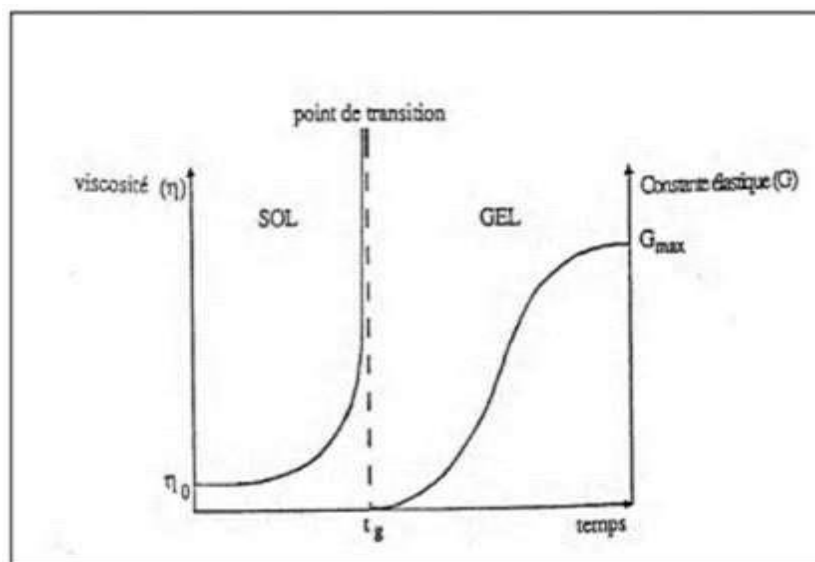


Figure I.4: Caractérisation macroscopique de la transition sol-gel [17].

I.2.1.6. Dépôt de couches minces par voie sol-gel

Une couche mince est une fine pellicule d'un matériau donné déposée sur un support (substrat), l'épaisseur de ces couches minces est fortement réduite. Les films conducteurs transparents Oxydes, les films protecteurs et les films antireflets ne sont que quelques exemples de la large gamme d'utilisations pour les surfaces minces à parois minces qui peuvent être créées à l'aide de la méthode sol-gel. Il existe différentes méthodes qui ont été développées pour déposer des canapés, chacune avec ses propres caractéristiques uniques. Chaque méthode de dépôt dépend des caractéristiques du substrat, telles que sa géométrie ou sa taille.

I.2.1.7. Les avantages et les inconvénients de la méthode sol-gel

A) Avantages

grâce aux avantages qu'elle offre par rapport aux voies traditionnelles la voie sol-gel est de plus en plus utilisée dans plusieurs domaines de l'industrie. Parmi les avantages de cette voie de synthèse nous citons:

- _ énergétique faible coût.
- _ La maîtrise des réactions de condensation permet de modifier les propriétés du matériau en fonction des besoins d'utilisation.
- _ Facilité de mise en œuvre du matériau et simplicité des équipements.
- _ La viscosité élevée du gel permet la création d'une variété de matériaux, y compris les couches, des fibres, les poudres fines et des matériaux solides.
- _ dopage en grande quantité en Facilité (de l'ordre de 10 %).
- _ de comparaison avec d'autres méthodes la synthèse de matériaux se faisant à des températures relativement basses, d'où une économie d'énergie thermique.

B) Inconvénients

La méthode sol-gel présente également certains inconvénients, tels qu'un coût relativement élevé des précurseurs, un temps de traitement long, un retrait important pendant le traitement et la possibilité de formation d'agglomérats durs [18].

I.2.2. Méthode hydrothermale

I.2.2.1 Définition

Toute réaction chimique en présence d'eau ou de minéralisations, Aujourd'hui, dans des conditions de pression et de température élevées, le processus est généralement appelé réaction hydrothermique.

Le terme « hydrothermal » est dérivé des mots grecs « hydro » signifie eau et «thermo » signifie chaleur. Le mot « hydrothermal » a été proposé pour la première fois par le géologue britannique, Sir Roderick Murchison (1792 – 1871) pour décrire l'effet de l'eau sur la croûte terrestre à des pressions et températures élevées, conduisant à la formation de différentes roches et minéraux [19]. La synthèse hydrothermale peut être définie comme une réaction chimique hétérogène en présence de métaux ou de solvants aqueux dans des conditions de pression et de température élevées.

I.2.2.2. Principe

Cette la méthode consiste à chauffer des réactifs en présence d'eau dans un récipient fermé, appelé autoclave. Pendant le chauffage, l'eau surchauffée reste liquide au-dessus de point d'ébullition et la pression augmente et la pression dépasse la pression atmosphérique ($T > 100^\circ\text{C}$, $P > 1 \text{ atm}$) [20], pour dissoudre et recristalliser des matériaux qui sont relativement insolubles dans des conditions ordinaires.

I.2.2.3. Avantages et inconvénients

A) Avantages

La méthode hydrothermale présente plusieurs avantages par rapport aux autres méthodes traditionnelles de synthèse de nanomatériaux.[21, 22]:

- _ Simplicité (opération facile, structure raisonnable).
- _ Faibles coûts d'instrumentation, de sel précurseurs utilisés, et d'énergie.
- _ Synthèse de nanoparticules (NPs) de différentes morphologies et dimensions.
- _ Respectueux de l'environnement (les réactions se produisent dans un récipient fermé).
- _ Non polluante (pas de déchets liquides, solides ou gaz).
- _ Synthèse des NPs de grande pureté et de bonne qualité (absence de solvants organiques).
- _ Synthèse des NPs homogènes mono-dispersées et des matériaux nano- composites.

B) Inconvénients

- _ Le grand nombre de variables qui interviennent : les conditions de la température et de la pression, les réactifs utilisés, le temps de réaction, les conditions de pH du milieu.
- _ Les réactions sont parfois non-reproductibles et aboutissent souvent à la production de produits multiphasés.
- _ La réaction se fait dans un réacteur fermé ce qui rend le contrôle in situ.

I.2.2.4. Réacteur autoclave de synthèse hydrothermale

Les réacteurs autoclaves de synthèse hydrothermale sont également connus sous les noms : bombes de fusion sous pression, réacteur de synthèse hydrothermale, réservoirs de digestion à haute température et sous pression. Il est fréquemment utilisé pour synthétiser de nouveaux matériaux. Le réacteur se compose d'un cadre en acier inoxydable de haute qualité et d'une chambre intérieure en Téflon, durable, résistant à la pression (3 MPa), à la chaleur (200 °C) et à la corrosion.

Dans la présente étude, Le réacteur autoclave de synthèse hydrothermale utilisé dans cette étude est un réacteur de Bioland, China, (Figure 5).



Figure I.5: Photographie d'un réacteur autoclave de synthèse hydrothermale (a): Téflon et (b): autoclave.

I.2.3. Méthode de Synthèse verte

Les nanoparticules métalliques sont généralement installées par les différents procédés physiques et chimiques. Les produits chimiques utilisés dans ces synthèses sont souvent nocifs pour l'homme et l'environnement dans son ensemble.

Par rapport aux méthodes conventionnelles, la synthèse "verte" de nanoparticules présente certains avantages car elle limite l'utilisation et la production de produits chimiques inorganiques toxiques et peut être réalisée dans des conditions ambiantes tout en maintenant la qualité des nanostructures à un rythme de production relativement élevé [23]. Le procédé utilise des ions métalliques qui subissent soit une oxydation soit une réduction selon le type d'environnement biologique utilisé. Étant donné que chaque autotrophe contient différents composés responsables de la réaction, les mécanismes précis de la synthèse biologique des nanoparticules n'ont pas encore fait l'objet d'études approfondies. Cependant, il est connu que le processus est déclenché par la nucléation de la substance métallique, et que la croissance des nanoparticules commence alors là où la substance métallique prend initialement la forme d'un précipité dans le mélange. De plus, la matière organique présente dans les plantes et les micro-organismes joue un rôle dans la stabilisation ou le coiffage des nanoparticules lorsqu'elles adhèrent aux surfaces des nanostructures, empêchant l'agglomération et éliminant le besoin d'agents stabilisants supplémentaires [24].

Synthèse verte des métaux de transition et de leurs oxydes Le processus de création de nanoparticules à partir d'extraits aqueux de plantes est simple et ne nécessite que l'utilisation d'extraits de plantes comme agent réducteur et d'une solution de sel métallique.

Des recherches récentes se sont concentrées sur la synthèse de nanoparticules à partir de produits biologiques naturels, tels que les plantes, dans le but de résoudre ce problème. Ces produits sont utilisés sous forme d'huiles essentielles ou d'extraits solubles. La principale raison de l'intérêt pour ce domaine d'étude est que les produits naturels sont respectueux de l'environnement. Les extraits de plantes contenant des antioxydants peuvent également être utilisés comme agents réducteurs et stabilisants.

I.2.3.1. Mécanisme de la synthèse des nanoparticules métalliques

Le mécanisme de synthèse des nanoparticules métalliques dans les extraits végétaux comprend trois étapes principales :

➤ **La phase d'activation** : Pendant cette période, les ions métalliques sont réduits et les atomes métalliques réduits nucléent.

➤ **La phase de croissance** : à travers lequel les petites nanoparticules voisines fusionnent spontanément en particules plus grosses (Formation directe de nanoparticules par nucléation hétérogène, croissance et réduction supplémentaire d'ions métalliques ; connue sous le nom de maturation d'Ostwald), qui s'accompagne d'une stabilité thermodynamique accrue des nanoparticules.

➤ **La phase de terminaison** : Le processus déterminant la forme finale des nanoparticules [25, 26].

Référence

- [1] M. Y. M. M. Ikram, “Biosynthèse et applications des nanoparticules d’argent,” 2021.
- [2] Myriam Ricaurd, Olivier Witschger, les nano-matériaux, Définitions, risques toxicologiques, caractérisation de l’exposition professionnelle et mesures de prévention, Revues, Institut national de recherche et de sécurité (INRS), Septembre 2012.
- [3] S. Larous and A.-H. Meniai, “Elimination of organic pollutants from wastewater. Application to p-nitrophenol,” *Desalin. Water Treat.*, vol. 51, no. 25–27, pp. 5014–2020, 2013.
- [4] R. Dadi, “Synthèse de nanoparticules d’oxydes métalliques et leur activité antibactérienne To cite this version : HAL Id : tel-03119316,” 2021.
- [5] Ebelmen, J. J. Sur les produits de la décomposition des espèces minérales de la famille des silicates. In *Annales des Mines* (Vol. 7, No. 3, p. 66). (1845).
- [6] T. Tawara, I. Suemune, H. Kumano, *Physica E* 13, 403 (2002).
- [7] M. V. Artemyer, U. Woggon, R. Wannemacher, H. Jaschinski, W. Langbein, *Nano letters*.1, 6, 309 (2001).
- [8] L. Banyai, S.W. Koch, World Scientific Publishing, Singapore « Semi-conductors Quantum Dots », (1993)
- [9] V. Ptatschek, T. Schmidt, M. Lerch, G. Müller, L. Spanhel, A. Emmerling, J. Fricke, A. Foitzik, E.Lang, B. Bunsenges. *Phys. Chem*, 102, 85 (1998).
- [10] M.P. Piléni, *Adv. Funct. Mater.* 11, 323 (2001)
- [11] Pierre, A. C. Introduction aux procédés sol-gel. *Project forceram*.(1992).
- [12] PHALIPPOU, J. Une nouvelle voie de synthèse d’oxydes. Application aux verres. *L’Industrie céramique*, (813), 131-138. (1987).
- [13] Livage, J. The gel route to transition métal oxides. *Journal of Solide State Chemistry*, 64(3), 322-330. (1986).
- [14] Wilson, G., & Patel, A. Récent advances in sol–gel processing for improved matériels synthèses. *Matériels science and technology*, 9(11), 937-944. (1993).
- [15] Roy, P., Les matériaux sol-gels pour l’électronique, *Actuel. Chim.*, (3), 79-82. (2002).

- [16] Xu, L., Chen, K., Zhu, J., Chen, H., Huang, H., Xu, J., & Huang, XCore-shell structure and quantum effect of CdSe/HgSe/CdSe quantum dot quantum well. Super lattices and microstructures, 29(1), 67-72. (2001).
- [17] Bathat, M, thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon.1. (1992).
- [18] Ullattil, Sanjay Gopal, and Pradeepan Periyat. "Sol-gel synthèses of titanium dioxyde." Sol-Gel Matériels for Energy, Environment and Electronic Applications (2017): 271-283.
- [19] K. Byrappa, M. Yoshimura, Handbook of hydrothermal technology, Noyes Publications, New Jersey, USA, (2001).
- [20] K. Byrappa, T. Adschiri, Hydrothermal technology for nano-technology, Progress in Crystal Growth and Caractérisation of Matériels, 53 (2007) 117-166.
- [21] H. Bozetine, Synthèse des nanostructures de ZnO par la méthode hydrothermale et leurs applications, Thèse Doctorat, Université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou, (2017).
- [22] W. Bekhti, Synthèse par voie hydrothermal et caractérisation des micro/nanostructures d'oxyde de zinc, Thèse Doctorat, Université Oran-1, Ahmed Be Bella, (2015).
- [23]. Li, X.; Xu, H.; Chen, Z.-S.; Chen, G. Biosynthèses of Nanoparticules by Microorganisms and Their Applications. J. Nanomater. 2011, 2011, 270974.
- [24]. Singh, P.; Kim, Y.-J.; Zhang, D.; Yang, D.-C. Biological Synthèses of Nanoparticules from Plants and Microorganisms. Trends Biotechnol. 2016, 34, 588–599.
- [25] I. O. Minatel, C. V. Borges, M. I. Ferreira, H. A. G. Gomez, C.-Y. O. Chen, and G. P. P. Lima, "Phenolic compounds: Functional properties, impact of processing and bioavailability," Phenolic Compd. Biol. Act, pp. 1-24, 2017.
- [26] Satyabrata Si and Tarun. K. Mandal, "Tryptophan-based peptides to synthésizer gold and silver nanoparticles: à mechanistic and kinetic study," Chemistry—A European Journal, vol. 13, pp. 3160-3168, 2007.

CHAPITRE II
MÉTHODE DE
CARACTÉRISATION
DES NANOPARTICULES

II. Techniques de caractérisation des nanoparticules

II.1. Introduction

Compte tenu de la nature nanométrique et cristalline des matériaux caractérisés, il a été obligatoire de révéler les méthodes d'analyse physique et chimique les plus utilisées.

Les techniques de caractérisation employées pour caractériser l'oxyde de cobalt s'appuient sur des méthodes fortes et variées dont:

- La Microscopie Electronique à Balayage (MEB).
- La diffraction de rayons X (DRX).
- La spectrophotométrie UV-Visible.
- La Spectroscopie infrarouge IR.

II.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La technique de caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage est utilisée dans de nombreux laboratoires avec différents types de recherche car elle nous fournit des informations importantes et claires sur la morphologie des couches pour une étude plus approfondie d'autres informations que nous pouvons les tirer à l'aide de cette méthode.

II.2.1. Principe :

Un microscope électronique à balayage permet d'acquérir des images des surfaces de pratiquement tous les matériaux solides, à des échelles allant de celles d'une loupe (x10) à celle d'un microscope électronique à transmission (x500 000 ou plus). Ces images frappent d'abord par leur grande profondeur de champ et leur impressionnante largeur de relief.

Le standard MEB fonctionne sous vide normal (10^{-5} à 10^{-6} mbar) ; Les échantillons peuvent être volumineux, allant de quelques micromètres (particules) à environ 10 cm de diamètre, voire plus (échantillons industriels). Il doit être électriquement conducteur et résister au vide sans le polluer. La préparation est généralement simple. Le MEB à pression contrôlée (également appelé vide environnemental ou vide faible) permet l'observation dans un vide allant jusqu'à 30 mbar, permettant l'examen d'échantillons humides ou gras (biologiques), d'isolants qui n'ont pas été préalablement minéralisés (métaux corrodés, céramiques), même en présence de liquides équipés de détecteurs appropriés. Entre autres choses, BEM permet l'analyse par micro-rayons X et l'analyse élémentaire locale. Un microscope à balayage utilise un très fin faisceau d'électrons pour balayer point par point.

L'interaction du faisceau avec l'objet crée différentes émissions de particules pour la surface de l'échantillon et est analysée à l'aide du détecteur approprié : électrons rétrodiffusés,

Chapitre II : Méthode de caractérisation des nanoparticules

secondaires et transmis, et émission de rayons X captée de façon synchrone avec le balayage du faisceau de l'échantillon. L'intensité de chacun de ces signaux module la luminosité de l'écran du téléviseur et donne des images en noir et blanc qui peuvent être mélangées [1].

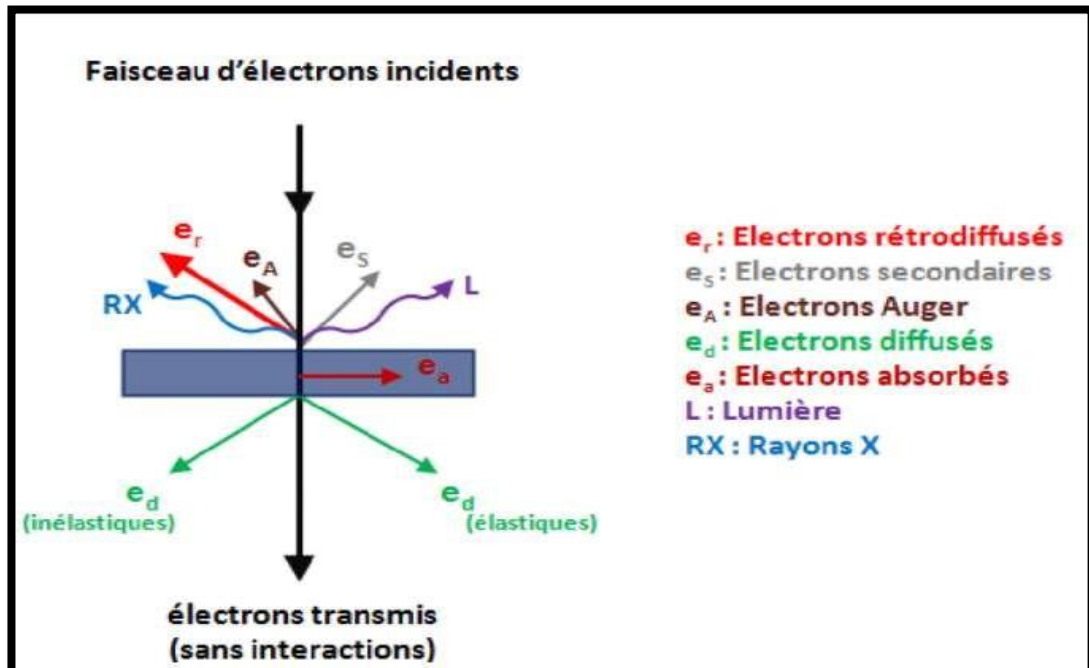


Figure II.1: Représentation schématique de l'interaction entre une surface d'échantillon et un faisceau d'électrons [1].

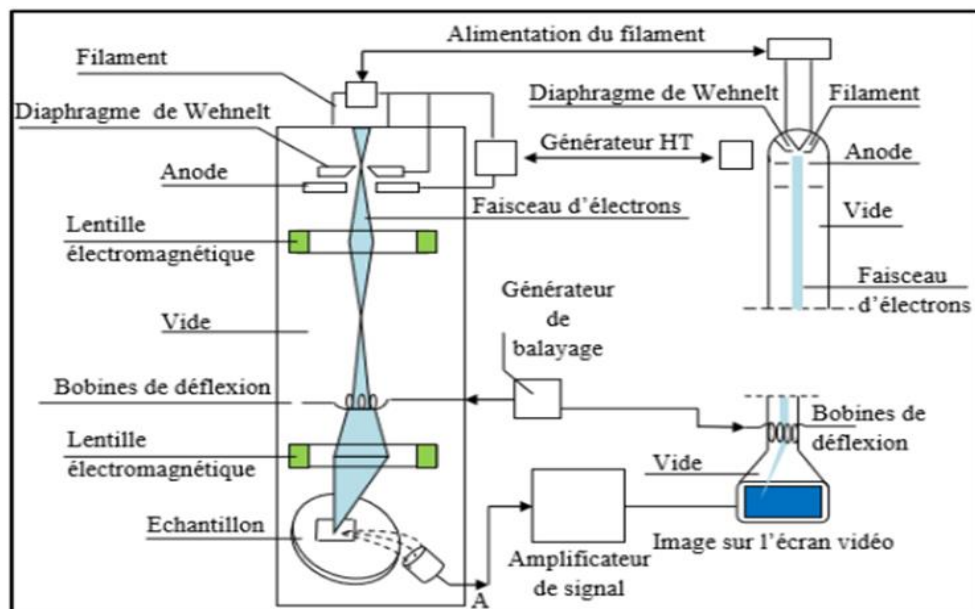


Figure II.2: Schéma de principe d'une Microscopie Electronique à Balayage (MEB) [2].

II.2.2 Appareillage :

L'étude morphologique des nanoparticules de Co_3O_4 stabilisées a été réalisée en utilisant un microscope électronique à balayage (modèle JSM-7610FPlus) avec une tension d'accélération de 29 kV.



Figure II.3: Microscope Electronique à Balayage (MEB).

II.3. Diffraction de rayon X

La méthode non destructive de diffraction des rayons X est utilisée pour identifier la nature et la structure des matériaux cristallins. Cette méthode ne fonctionne qu'avec des matériaux qui présentent les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement ordonné et régulier des atomes qui composent le matériau. Les rayons X, qui ont des longueurs d'onde inférieures à 1 nm, permettent d'observer ces phénomènes de diffraction cristalline. La technique consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X et à regarder l'intensité de rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interagissent les uns avec les autres, et donc leur intensité a des extrêmes dans certaines directions ; C'est pourquoi on parle du phénomène de "diffraction". L'intensité est enregistrée en fonction de l'angle de déviation détecte θ du faisceau Ceci est démontré dans la (Figure 4) [3].

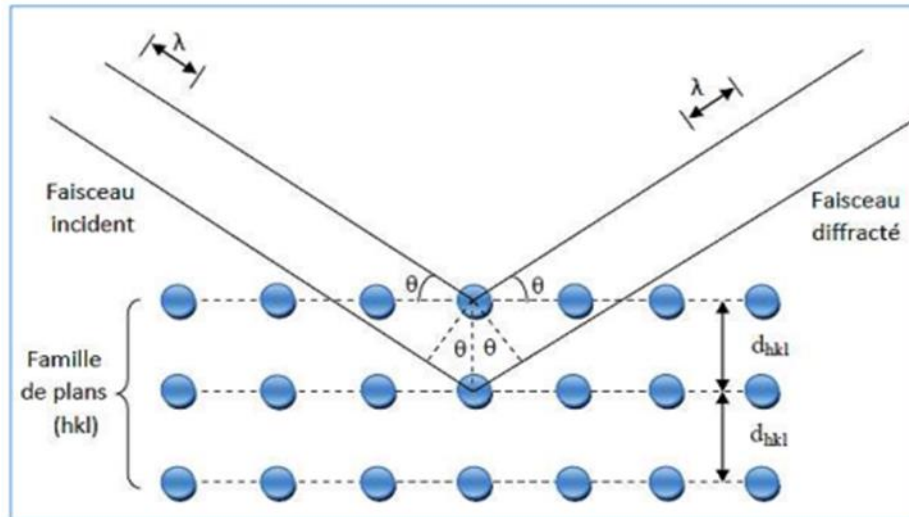


Figure II.4: Schéma de diffraction de Bragg [4].

On voit sur (Figure 4), une famille de plans réticulaires équidistants (hkl) divisés par d_{hkl} . Ces plans agissent comme des surfaces réfléchissantes, lorsqu'ils sont exposés à un faisceau monochromatique de rayons X. Si la différence de chemin optique (marche) des rayons réfléchis par les différents plans est un multiple entier de la longueur d'onde λ des rayons X, alors il y aura une interférence constructive. Pour une constante λ , ce cas est lié à la distance d_{hkl} et à l'angle de diffraction θ selon l'équation [4] :

$$2d(hkl) \sin \theta = n \lambda \dots\dots\dots (1)$$

$d(hkl)$: Distance inter réticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans.

θ : Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.

n : Ordre de la réflexion (nombre entier).

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X.

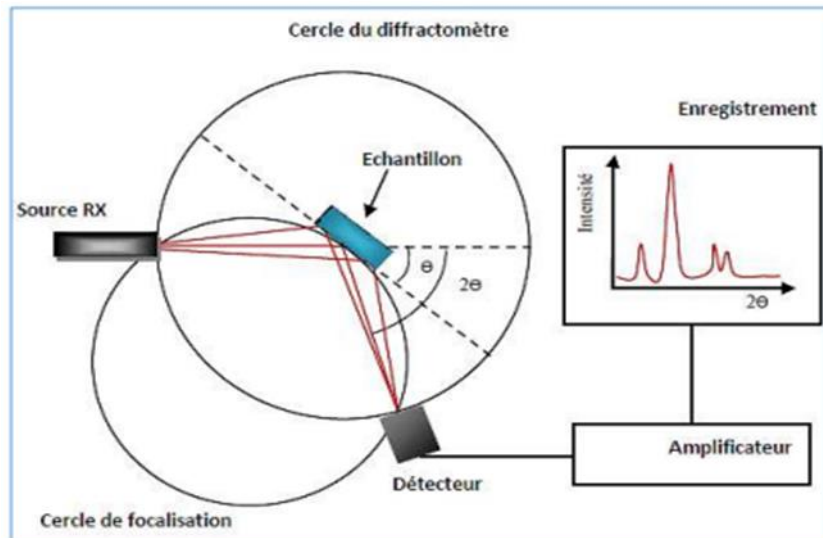


Figure II.5: Schéma d'un diffractomètre à poudre dans la géométrie de Bragg Brentano [4].

Cette (figure 5) montre une représentation schématique d'un diffractomètre à poudre avec un ensemble dit de réflectance de Bragg-Brentano, Ce dispositif permet de mesurer les angles auxquels se produit la diffraction dans le cas d'échantillons diffusés. Cet échantillon repose sous la forme d'une planche régulière sur un point d'appui et peut être pivoté autour de son axe perpendiculaire au plan de la page. Un faisceau de rayons X monochromatique est projeté à partir de la source RX et, à l'aide du détecteur l'intensité des faisceaux diffractés est mesurée. L'échantillon, la source de rayons X et le détecteur sont tous dans le plan.

Le détecteur est installé sur un chariot mobile qui peut également tourner autour de son axe perpendiculaire au plan de la page et sa position angulaire correspondant à (2θ) . L'échantillon et de la rotation (2θ) du détecteur, garantissant que les angles d'incidence et de réflexion restent égaux entre eux. Le dispositif d'enregistrement (PC) trace la courbe d'intensité du faisceau diffracté pendant que le détecteur se déplace à une vitesse angulaire constante (telle qu'elle est mesurée par le détecteur) en fonction de (2θ) [4].



Figure II.6: diffractomètre de rayons X Rigaku-Type MiniFle 600 (LPCMA Univ-Biskra).

II.4. Caractérisations optiques

II.4.1. Spectroscopie UV-visible

II.4.3.1. Principe

Cette technique spectrale repose sur les interactions du rayonnement lumineux et de la matière dans le domaine allant du proche ultraviolet au très proche infrarouge, appelé UV-Visible, et utilise des longueurs d'onde comprises entre 300 nm et 2500 nm. Cette partie du spectre solaire a été largement étudiée d'un point de vue fondamental. Elle est relativement pauvre en informations relative's aux structures des composés, et pour cette raison elle a été progressivement reléguée au second plan par d'autres méthodes physico-chimiques plus performantes. Ainsi, l'absorption d'une substance dans l'ultraviolet proche et visible est intensivement exploitée en analyse quantitative, en appliquant la loi de Beer-Lambert [5].

$$T = T_0 \cdot e^{(-ad)} \dots \dots \dots (2)$$

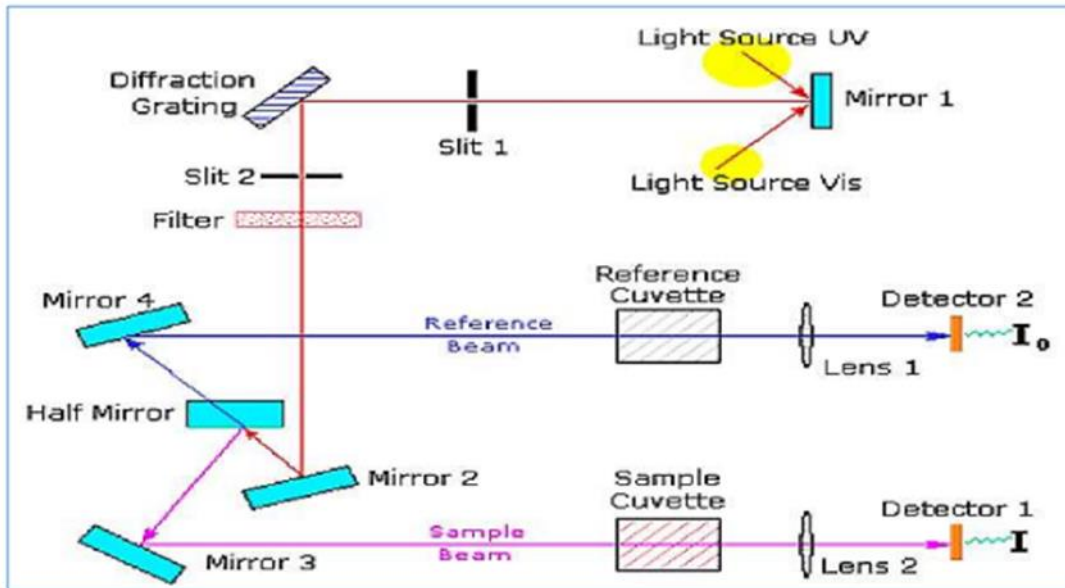


Figure II.7: Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-Vis [6].



Figure II.8 : Spectrophotomètre double faisceau UV-Visible

Le type de spectre obtenu représente l'évolution de la transmittance en fonction de la longueur d'onde. La transmittance T (%), est définie comme le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité lumineuse incidente. A partir du spectre de transmission pour la couche nous permettons calculer le coefficient d'extinction k et le coefficient d'absorption α du matériau qui la constitue [7].

Si on exprime la transmittance T , en (%), le coefficient d'extinction et le coefficient d'absorption sont donnés par :

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \dots \dots \dots (3)$$

$$\alpha = \ln \frac{100}{T(\%)} \dots\dots\dots(4)$$

Où **T**: la transmittance.

II.4.2. Méthode de détermination des coefficients d'absorption

Dans le domaine spectral, si nous connaissons l'épaisseur de la couche dans laquelle la lumière est absorbée, nous pouvons déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de transmission. La loi de Beer-Lambert permet de relier le flux transmis et l'épaisseur de la couche "d" avec le coefficient d'absorption [8].

$$T = (I/I_0) * 100 \dots\dots\dots (5)$$

$$(I/I_0) = (1/T) e^{(-\alpha d)} \dots\dots\dots (6)$$

Où:

I₀: Intensité de la lumière incidente.

I: Intensité lumineuse transmise.

α: Coefficient d'absorption.

d: Epaisseur de la couche déposée.

Dans le cas où la transmission T est exprimée en (%), le coefficient d'absorption est donné par la formule:

$$\alpha(cm)^{-1} = \frac{1}{d(cm)} \ln \frac{100}{T(\%)} \dots\dots\dots(7)$$

La formule approximative est générée en négligeant la réflexion à toutes les interfaces air/couche, air/substrat et couche/substrat [9]. Connaissant l'épaisseur d de la couche, il est donc possible de déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmission correspondante à une valeur de l'énergie.

II.4.3. Mesures des propriétés optiques

II.4.3.1. Estimation de la valeur de la bande interdite

La bande interdite d'un semi-conducteur correspond à l'énergie minimale qui déclenche le phénomène d'absorption des photons. L'absorption fondamentale est l'excitation d'un électron de la bande valence à la bande de conduction, et ce seuil d'absorption permet de calculer la valeur de la bande interdite (gap).

Selon la théorie de l'absorption optique dans les semi-conducteurs, et en considérant la bande de valence et la bande de conductance comme une parabole, pour un grand nombre de semi-conducteurs, et de la relation de Bardeen nous pouvons déterminer l'énergie de gap optique, qui relie le coefficient d'absorption à l'énergie de la lumière incidente $h\nu$ par [10].

$$(\alpha h\nu)^n = A (h\nu - E_g) \dots \dots \dots (8)$$

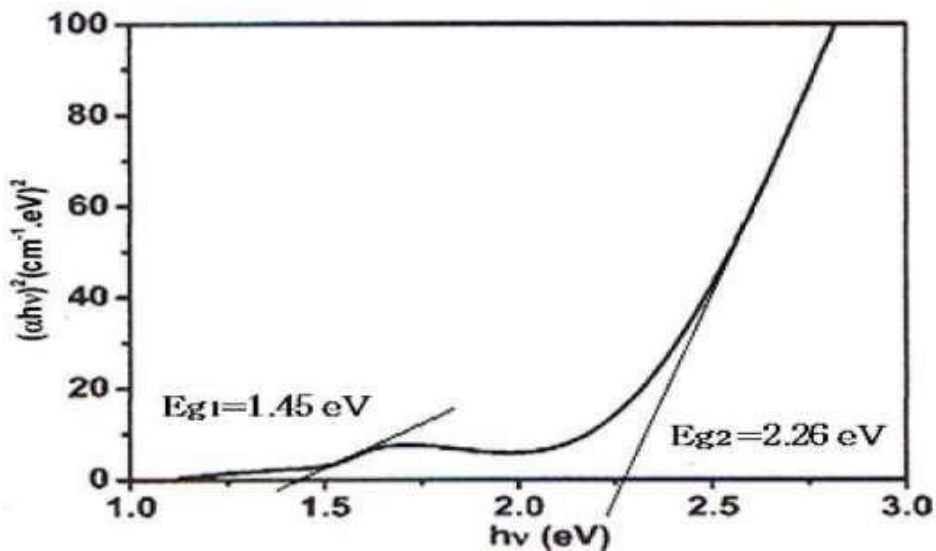


Figure II.9: Valeurs de gap de Co_3O_4 sous forme de couche obtenues par le intersection des extrapolations linéaires de $(\alpha h\nu)$ avec 2 l'axe des abscisses ($h\nu$) [11].

II.4.3.2. Estimation de la valeur d'énergie d'Urbach

En utilisant la méthode de dépôt pneumatique par pulvérisation, la croissance du film se fait par réaction pyrolytique. Dans ce cas, les atomes qui touchent le substrat peuvent entrer en collision lors de leur atterrissage. En conséquence, es atomes dans le réseau du film ne sont pas généralement dans une position idéale, d'où l'apparition des écarts dans la largeur des liaisons Co-O. Dans ce cas, les limites de bande du réseau cristallin définies par E_v et E_c seront étendues. Aux frontières de la bande interdite, dans les bandes de valence (B_v) et de conduction (B_c), on observe ce que l'on appelle des états localisés formés par des files d'attente de bande. Les états expansés sont trouvés pour des énergies supérieures grand à E_c et inférieures à E_v (Figure 10). Par ailleurs, la largeur de queue appelé aussi énergie d'Urbach est synonyme du désordre [12].

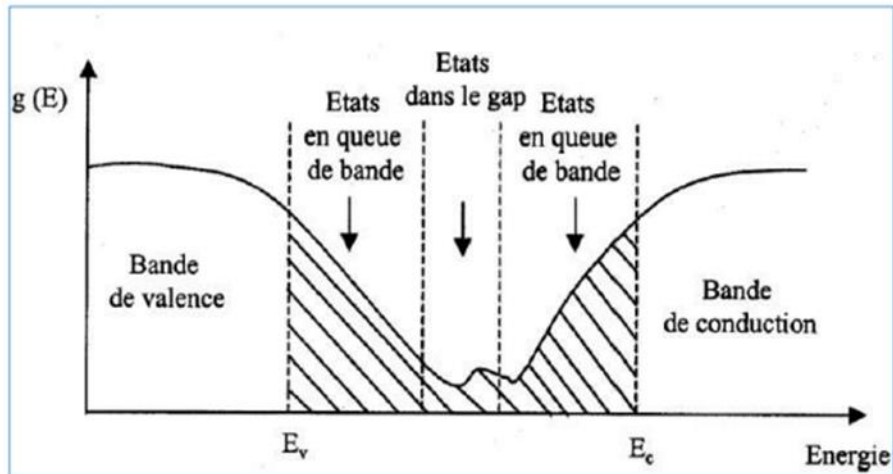


Figure II.10: Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [12].

II.5. Spectroscopie Infrarouge IR

Le terme "Spectroscopie Infrarouge" est une classe de Analyses spectrales qui traite de la région Infrarouge de spectroscopie qui traite de la région Infrarouge du spectre électromagnétique. Elle couvre un large éventail pour toutes les techniques, la spectroscopie d'absorption étant la plus populaire. Il est possible d'utiliser la spectroscopie pour identifier des composés ou connaître la composition d'un échantillon, comme c'est le cas avec toutes les techniques de spectroscopie.

La spectroscopie Infrarouge tire parti du fait que les molécules ont des fréquences spécifiques pour lesquelles elles tournent ou vibrent qui correspondent à des niveaux d'énergie discrets (modes vibrationnels). Ces fréquences de résonance sont déterminées par la forme des masses atomiques, les surfaces d'énergie potentielle et le couplage vibrationnel associé. Pour que le mode vibrationnel dans une molécule soit actif dans l'infrarouge, il doit être associé à des modifications du dipôle permanent.

Les molécules diatomiques ne contiennent qu'une seule liaison, qui peut être étendue. Les molécules plus complexes contiennent également de nombreuses liaisons et les vibrations peuvent être conjuguées, ce qui se traduit par des absorptions infrarouges à des fréquences distinctes qui peuvent être liées à des groupes chimiques.

Le spectre Infrarouge d'un échantillon est établi en faisant passer un faisceau Infrarouge à travers l'échantillon. La quantité d'énergie absorbée à chaque longueur d'onde dans le temps peut être déterminée en regardant la lumière transmise ou en utilisant un instrument à transformée de Fourier pour mesurer toutes les longueurs d'onde simultanément. Ensuite, les spectres peuvent être produits en absorbance ou en transmittance, et se référer aux longueurs

Chapitre II : Méthode de caractérisation des nanoparticules

d'onde d'absorption., et indiquer les longueurs de l'onde d'absorption. L'analyse de ces caractéristiques indique des détails de la structure moléculaire de l'échantillon.

Cette technique fonctionne presque exclusivement avec des échantillons qui ont des liaisons covalentes. Des spectres simples sont obtenus à partir d'échantillons avec peu peut des liaisons actives dans l'infrarouge et avec de haut degrés de pureté.

Des structures moléculaires plus complexes entraînent plus de bandes d'absorption et donc à des spectres plus complexe. Cependant, cette méthode a été appliquée à la caractérisation de mélanges extrêmement compliqués [13].

II.5.1. Principe

Le diagnostic par lequel les liaisons chimiques dans une molécule peuvent être identifiées est la spectroscopie Infrarouge. En effet, Étant donné que certaines fréquences vibratoires sont démontrées par l'expérience, la théorie mécanique des vibrations permet de prévoir l'existence des fréquences de groupe à partir des ordres de grandeur des différents types de constante de force.

Pour ça, la spectroscopie est une méthode de caractérisation très puissante pour identifier des groupements moléculaires et obtenir de nombreuses informations microscopiques sur leur forme et leurs interactions potentielles.

Dans la gamme de longueur d'onde du centre infrarouge L'échantillon est soumis à un rayonnement électromagnétiques ($2.5\mu\text{m} < \lambda < 50\mu\text{m}$) [14]. Le champ électrique induit par l'onde électromagnétique peut interagir avec un moment dipolaire d'une entité moléculaire présentant dans le matériau. L'interaction fait vibrer certaines liaisons et de l'énergie l'onde excitatrice correspondante absorbe lorsque la fréquence des champs coïncide avec la fréquence de vibration d'un mode propre à la molécule. La fréquence à laquelle le rayonnement est absorbé dépend du type des liaisons.

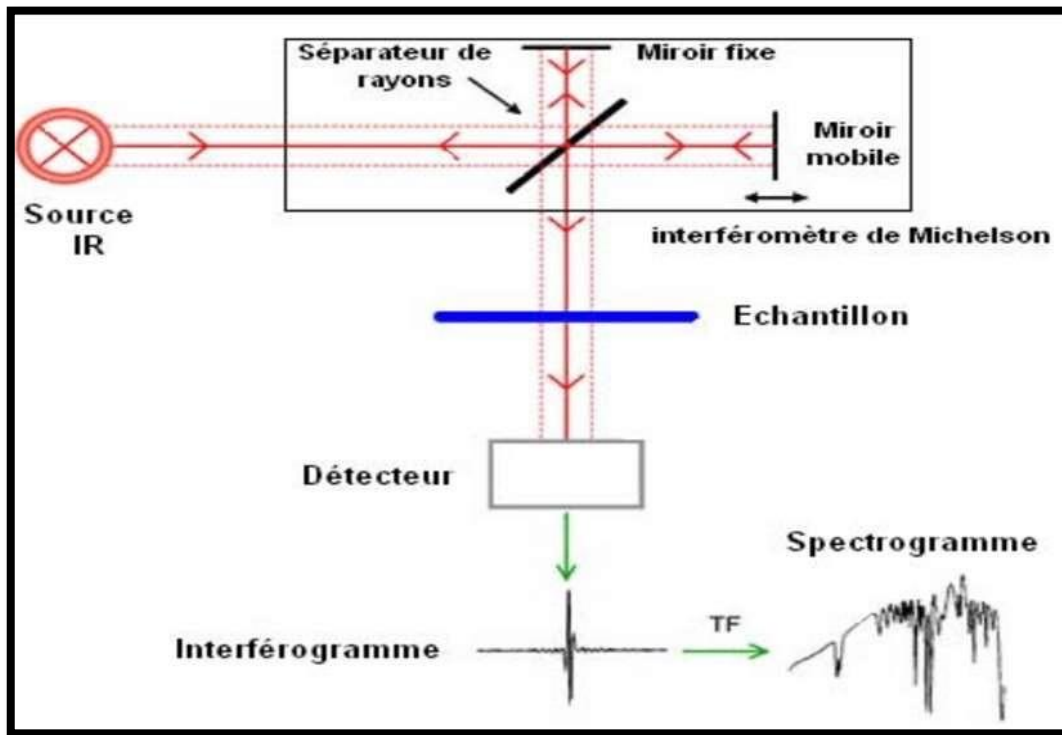


Figure II.11: Schéma de principe de l'analyse de par spectroscopie d'absorption Infrarouge [15].

La source émet dans le centre Infrarouge et la totalité du rayonnement est envoyée vers interféromètre de Michelson, le cœur de l'instrument. L'intensité du rayonnement de la source est divisée en deux: 50% (2 fois 25%) sont recombinaés de manière cohérente et envoyer vers l'échantillon et 50% retournent à la source. L'intensité des interférences créées par le séparateur de rayons est enregistrée par le détecteur en fonction de la différence de marche induite par le déplacement du miroir mobile (c-à-d. en fonction du temps) pour constituer un interférogrammes. La transformée instantanée de cette figure d'interférence permet d'obtenir un graphe dans l'espace fréquentiel exploitable directement.



Figure II.12: Spectroscopie Infrarouge IR

Références

- [1] Y. Ben khetta, « L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par spray ultrasonique », Mémoire de Master Université Med Khider Biskra, (2012).
- [2] S. Dilimi et I. Tali, « Élaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc par spray ultrasonique pyrolyse », Mémoire de Master, Université Mohamed Boudiaf-M'sila, (2018).
- [3] N. Kouidri, « Contribution à l'étude de couches minces d'oxydes transparents conducteurs à base de zinc et cobalt par spray pneumatique », Thèse de Doctorat, université Mohamed khider-biskra, (2019).
- [4] S. Makhloufi, « Elaboration et propriétés physicochimiques des oxydes $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ », thèse de Doctorat, université Mohamed khider-biskra, (2016).
- [5] H. Ben amra, « L'effet de la température du substrat et de la molarité sur les propriétés des couches minces de sulfure de zinc déposées par spray ultrasonique », Mémoire de magister. Université Biskra, (2013).
- [6] M. Boubeche, « Molarity effect on the properties of indium oxide thin films deposited by ultrasonic spray technique », Mémoire de master en physique, université de Biskra, (2010).
- [7] S. Hariech, « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD) », mémoire de magister, Université mentouri Constantine, (2009).
- [8] M. Attallah, « Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de silicium, obtenues par voie sol-gel », Mémoire de Magister, Université Mentouri-Costantine, (2010).
- [9] A. Djadai, « L'effet de l'amplitude d'onde ultrasonique sur les propriétés optiques et électriques des couches minces de ZnO déposées par spray ultrasonique », Mémoire de Magister, Université Med Khider Biskra, (2012).
- [10] M. MAACHE, « Elaboration de films minces d'oxydes semi-conducteurs par voie Sol-Gel », Thèse de doctorat, Université de Biskra, (2014).
- [11] C. Liu, B. Zou, A. J. Rondinone, and Z. J. Zhang, Chemical Control of Super paramagnetic Properties of Magnesium and Cobalt Spinel Ferrite Nanoparticles through Atomic Level Magnetic Couplings, Journal of the American Chemical Society, vol. 122, pp.6263-6267, 2000.

Chapitre II : Méthode de caractérisation des nanoparticules

- [12] H.Benamra, « L'effet de la température du substrat et de la molarité sur les propriétés des couches minces de sulfure de zinc déposées par spray ultrasonique », Mémoire de magister. Université Biskra. (2013).
- [13] R.Ondo-Ndong, F. Pascal-Delannoy, A. Boyer, A. Giani, A. foucaran; Matériels Science and Engineering B97 (2003) 68-73.
- [14]. Deepali. Sharma, Jaspreet. Rajput, Mohinder. Kaur, Sharma, synthèses of ZnO nanoparticules, 519,2010,1224-1229.
- [15] Z. Wang, H. Zang, L. Zang, J. Yaun, S. Yan, C. Wang, Nanotechnologie, 14,2003,11.

CHAPITRE III
MÉTHODE DE SYNTHÈSE DE L'OXYDE DE
COBALT



Et APPLICATION

Partie III: Généralités sur le cobalt

III.1. Introduction

Les oxydes métalliques jouent un rôle important dans de nombreux domaines de la science et de la technologie dans ce monde technologique matériellement abondant [1].

Les oxydes métalliques sont l'une des substances les plus abondantes dans la croûte terrestre. Vraisemblablement, tous les métaux peuvent produire leurs oxydes en réagissant avec l'oxygène de l'air à la température et à la pression appropriées. Malgré le fait qu'il existe différents types d'oxydes métalliques, tels que les oxydes de métaux alcalins et alcalino-terreux, les oxydes de métaux de terres rares, ...etc. les oxydes de métaux de transition sont particulièrement intéressants en raison de leurs propriétés électriques et magnétiques intéressantes. Des matériaux de transition générateurs d'intérêt peuvent être déposés de manière pratique entre des couches denses d'ions O_2 . Les oxydes peuvent être des isolants, des semi-conducteurs ou des métaux selon la configuration électronique des ions métalliques et les géométries structurales. Parce qu'un oxyde est chimiquement stable, il suscite l'intérêt pour une variété d'utilisations technologiques [2].

L'oxyde de cobalt, en particulier le Co_3O_4 en couches minces, fait partie de ces oxydes métalliques et a récemment assumé un rôle important dans de nombreuses recherches scientifiques. L'oxyde de cobalt, qui forme une structure spinelle de forme cubique, est un semi-conducteur de type p avec une stabilité chimique à haute température, présente une forte absorption UV-VIS, une bonne conductivité électrique, une résistance mécanique élevée et une bande directe d'énergie interdite entre 1,48 et 2,19 eV [3, 4].

En fait, le cobalt est considéré comme le matériau ayant le plus grand potentiel pour une variété d'applications technologiques, y compris la capture de gaz, la haute densité d'énergie, la conversion photo-thermique, les pigments de peinture, la thermolyse, les absorbeurs solaires thermiques, la résistance thermique et les catalyseurs pour l'oxydation de divers composés volatils organiques, et stockage d'énergie, catalyseurs hétérogènes [5], anodes dans les batteries lithium-ion [3, 4], détecteurs de gaz [6], absorbeur d'énergie solaire [7].

III.2. Définition

Georg Brandt a découvert le métal cobalt (Co), qui a le symbole chimique Co et la structure électronique $[\text{Ar}] 4s^2 3d^7$, vers 1735. C'est un métal dur, gris et brillant. Il se situe entre le fer et le nickel dans le tableau de Mendeleïev en position 27. C'est l'un des 33 composants de la croûte terrestre qui est le plus abondant. C'est le premier métal de transition du groupe VIIIB [3]. Il ne réagit pas à l'eau ou à l'air à température ambiante.

Chapitre III: méthode de Synthèse de l'oxyde de cobalt Co_3O_4 et application

Le cobalt peut exister en solution dans les états d'oxydation +2 et +3, l'état +2 (Co^{2+}) étant le plus stable dans la plupart des conditions environnementales [8].

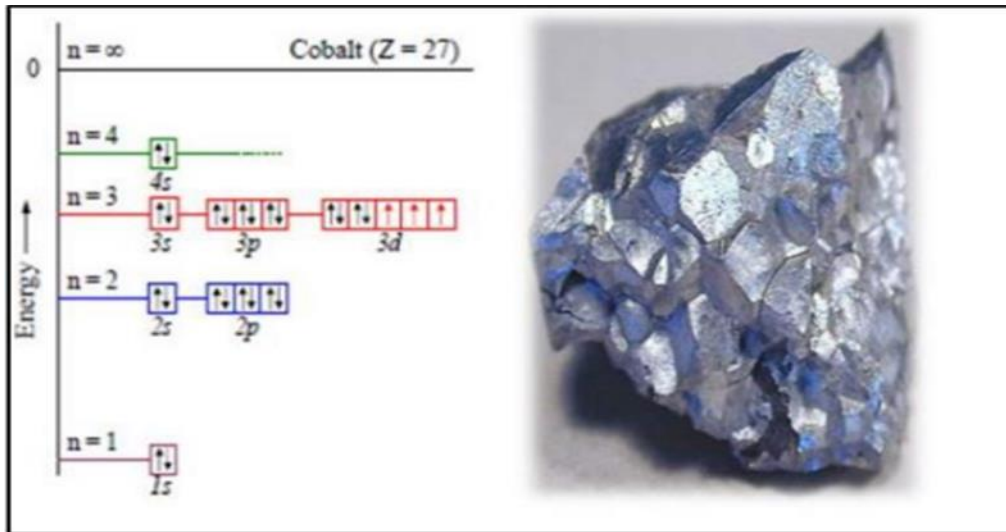


Figure III.1: schématique de la structure électronique du cobalt [9].

III.3. Structure du cobalt

La structure cristalline du cobalt peut être hexagonale compacte ou cubique symétrique. Les deux variétés sont b -Co (maille cubique avec une centrée) et a -Co (maille hexagonale compacte)[10].

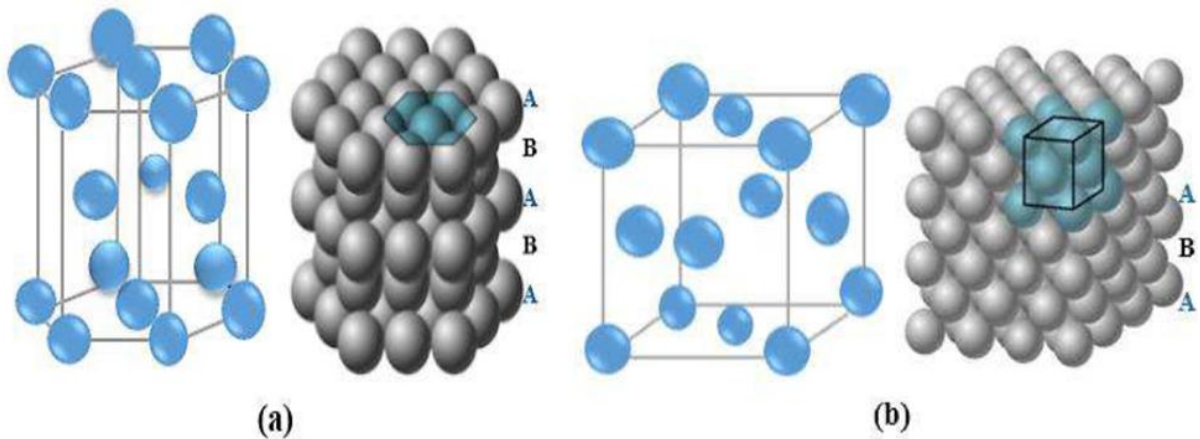


Figure III.2: Structure compacte de Co: à gauche (a) - Co et (b) -Co et à droite [10].

Grandeurs caractéristiques du Cobalt à température ambiante et pour deux structures cristallines différentes, cubique (fcc), hexagonale (hcp) : TC, température de Curie ; a et c, paramètres de maille ; MS, aimantation à saturation à 300 K ; μ , moment par atome ; K_1 et K_2 , constantes d'anisotropie du premier et du second ordre [11].

Chapitre III: méthode de Synthèse de l'oxyde de cobalt Co₃O₄ et application

Tableau II.1 : Grandeurs caractéristiques du Cobalt à température ambiante et pour deux structures cristallines hexagonale (hcp) et cubique (fcc) [11].

Phase du Co	C (A°)	A (A°)	TC (K)	C /a	MS (emu/cm ³)	μ (μB)	K ₁ (10 ² KJ/m ³) (10 ⁶ erg/cm ³)	K ₂ (10 ² KJ/m) (10 ⁶ erg/m)
Co hcp	4.07	2.51	1360	1.62	1390	1.72	440 4.40	130 1.3
Co fcc	–	3.54	1388	–	1370	1.75	-52 -0.52	13 0.13

III.4. Les propriétés générales du cobalt

On peut résumer les propriétés générales (chimiques et physiques) de cobalt par le tableau suivant:

Tableau III.2: Les valeurs standard relatives aux propriétés du cobalt [12] [13].

propriétés	Valeurs
Formule moléculaire	Co
État physique	Solide
Densité	8,83 (g/cm ³)
Point de fusion	1495 ° C
Point d'ébullition	2 927 ° C
T évap	1530 ° C
Rayon ionique	0,58 Å
Fonction de travail électronique	5 EV
masse atomique	58,9332 g/mol
Résistivité électrique à 20°C sous un bar	6,24 μΩ.cm
Moment magnétique	μferro = 1,72 μB (hcp) μferro = 1,85 μB (fcc) μpara = 3,13 μB (T > TC)
point de Curie	1 111 ° C
Comportement magnétique	ATC=1121°C, transition Ferromagnétique paramagnétique

III.5. oxydes de cobalt

L'oxyde de cobalt est l'un des oxydes de métaux de transition les plus polyvalents et il existe trois formes cristallines différentes de cobalt de type p, l'oxyde cobaltique Co_2O_3 , l'oxyde de cobalt CoO et l'oxyde de cobaltite Co_3O_4 . L'oxyde de cobalt Co_3O_4 est utilisé dans la plupart des recherches en raison de sa stabilité chimique. Le dioxyde de carbone peut exister sous trois formes : CoO (II), Co_2O_3 (II) et Co_3O_4 (II, III) [12].

III.5.1. Caractéristiques de l'oxyde de cobalt

Le cobalt est un métal de transition qui existe depuis le 17^e siècle et qui est largement répandu dans la nature. Il existe naturellement dans la terre, les roches, l'air, l'eau, le sol, les plantes et les animaux. Depuis 1910, on sait que le cobalt améliore les outils à coupe rapide et les métallurgistes s'y sont intéressés. Un très grand nombre d'alliages et de produits chimiques contenant de 18 à 65 % de cobalt ont été produits. En raison de leurs propriétés très particulières (caractère réfractaire, propriétés magnétiques uniques, bonne résistance à la corrosion, propriétés mécaniques exceptionnelles), leur importance ne cesse d'augmenter. Le cobalt se trouve principalement sous trois formes différentes à l'état naturel : CoO , Co_2O_3 et Co_3O_4 .

Le tétraoxyde de tricobalt Co_3O_4 multi-valence est la forme la plus stable [23].

III.5.2. Oxyde de Cobalt type Co_3O_4

III.5.2.1. Structure cristalline

La thermodynamique favorise la cristallisation du tétraoxyde de tricobalt (Co_3O_4) de la même manière que Fe_3O_4 dans les structures en forme de fuseau dans des conditions PA et RT. Le paramètre maille est 8.080 et le groupe spatial est Fd_3m (Al_2MgO_4). Malgré la stœchiométrie $\text{Co} : \text{O} = 3 : 4$ facile, Co_3O_4 est une structure cristalline beaucoup plus complexe que CoO . Contrairement à CoO , cette structure Co_3O_4 contient deux types d'ions différents : Co^{2+} (II) sous forme de tétraédrique et Co^{3+} (III) sous forme d'octaédrique.

Le rapport de ces deux ions est de 1 : 2 ($\text{Co}^{2+} \text{Co}^{3+} \text{O}_4^{2-}$). Ainsi, la distance interatomique dans CoO est de 2,130 dans CoO alors qu'elle est de 1,929 et 1,916 dans les états tétraédrique et octaédrique, respectivement. Une cellule de Co_3O_4 contient 32 O_2 , 8 Co^{2+} (site 8a) et 16 Co^{3+} (16d), ce qui lui donne une masse de 56 atomes (voir Figure 3) [14].

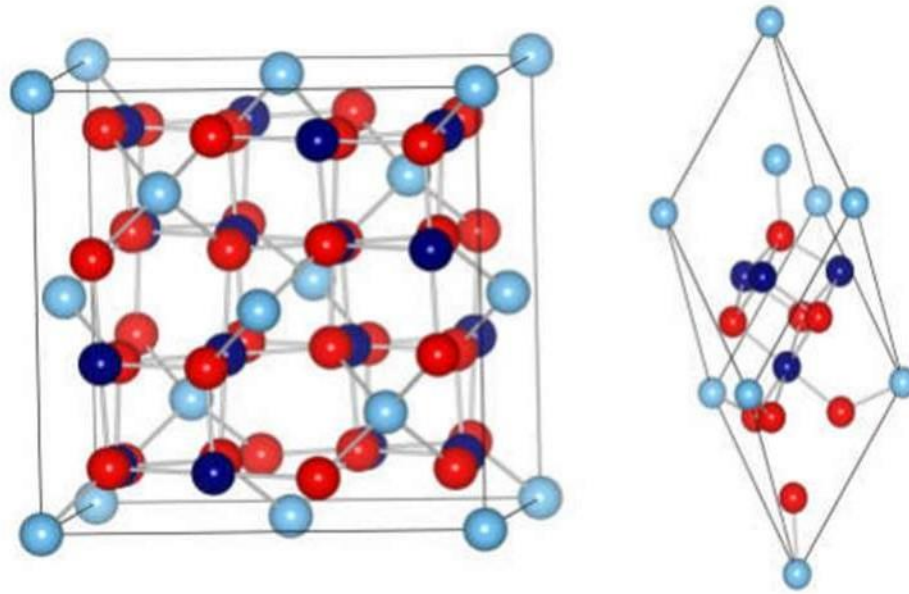


Figure III.3: Structure spinelle de Co_3O_4 . Cellule unitaire (à gauche) et cellule primitive (à droite) de Co_3O_4 . Les boules cyan clair et bleu marine indiquent les ions Co^{2+} et Co^{3+} , les rouges indiquent les ions O^{2-} [15].

III.5.2.2. Propriétés magnétiques

La structure spinelle de Co_3O_4 est identique à celle de Fe_3O_4 , avec Co^{2+} occupant des sites tétraédriques et Co^{3+} occupant des sites octaédriques. La division des états du doublet, t_{2g} , et triplet est déterminée par la symétrie du champ cristallin, qui dépend des interactions antiferromagnétiques entre les cations octaédriques et tétraédriques, qui sont dominants dans ce type de spinelles. Par exemple, dans Co_3O_4 , les ions Co^{2+} en configuration tétraédrique ne conservent pas de moments magnétiques. De ce fait, il n'y a pas d'interactions antiferromagnétiques entre les ions Co tétraédrique et Co octaédrique. En raison des propriétés antiferromagnétiques bien connues de cet oxyde à basse température de Néel 40 K, l'interaction antiferromagnétique plus faible entre Co^{3+} dans les localisations octaédriques devient dominante dans cette condition [16]. Le moment du Co^{2+} à l'état antiferromagnétique varie de 3,26 μ_B à 4,2 K [17]. Voir la (Figure 4).

On peut décrire environ 6 états différents, en remontant à la description électronique, dans (Figure 5), c'est en particulier l'état d de la symétrie t_{eg} présente sur les ions Co^{3+} et Co^{2+} , par exemple pour les spins majoritaires et minoritaires des ions Co^{2+} . Ainsi, une caractéristique de liaisons de forme $\text{Sp}3d$ apparaît entre Co^{3+} et O^{2-} , et aussi entre Co^{2+} et O^{2-} .

Chapitre III: méthode de Synthèse de l'oxyde de cobalt Co_3O_4 et application

Comme le montre la figure 5, la théorie de la cristallinité prédit une double occupation des orbitales, par exemple, pour l'ion Co^{2+} . Du fait de l'interaction d'échange entre Co^{2+} et les états séparés de t_g , les orbitales de Co^{2+} , par exemple, sont divisées en plusieurs spin orbitales. De plus, selon la théorie du champ cristallin, les niveaux d'énergie des orbitales Co^{2+} , e_g , sont plus élevés que ceux des orbitales Co^{2+} t_{2g} . Par exemple, l'énergie spin-orbitale minoritaire peut être attribuée au manque d'interaction d'échange avec les orbitales t_{2g} .

En conséquence, les trois orbitales isolées et occupées de Co^{2+} représentent la majorité de son moment atomique. Par conséquent, les propriétés magnétiques de cet oxyde Co_3O_4 sont causées par les moments magnétiques des ions Co^{2+} .

La détermination expérimentale donne une valeur de $\text{Co}^{2+} = 3,26 \text{ B}$, avec la composante décimale attribuée au couplage spin-orbite. En raison de la basse température du Co_3O_4 de Néel 40K, la relation entre les moments atomiques magnétiques est négligeable et n'a aucun effet sur les propriétés magnétiques du matériau à température ambiante.

De plus, cette structure Co_3O_4 a la propriété unique de présenter à la fois un caractère semi-conducteur (une valeur Seebeck négative) et un paramagnétisme [18].

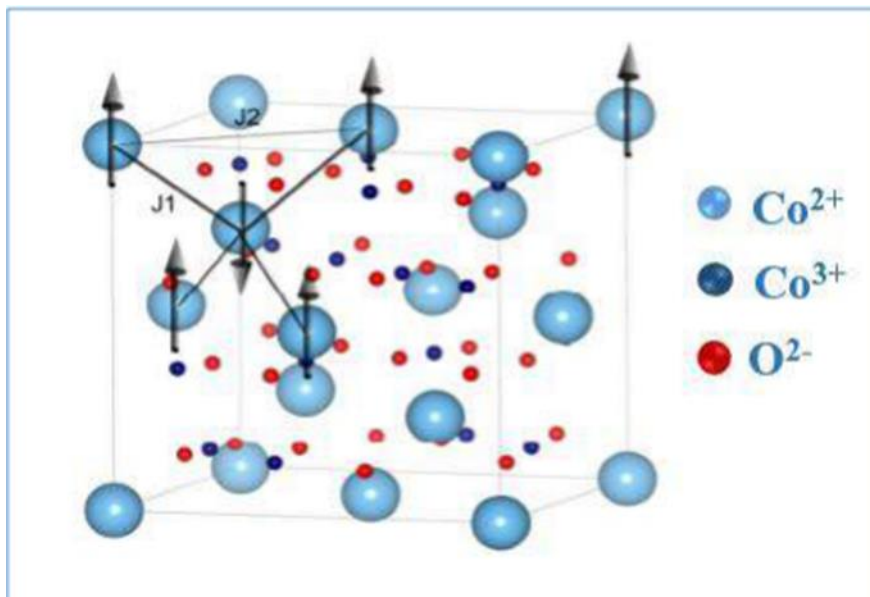


Figure III.4: Configuration antiferromagnétique et coefficient de couplage du Co_3O_4 [15].

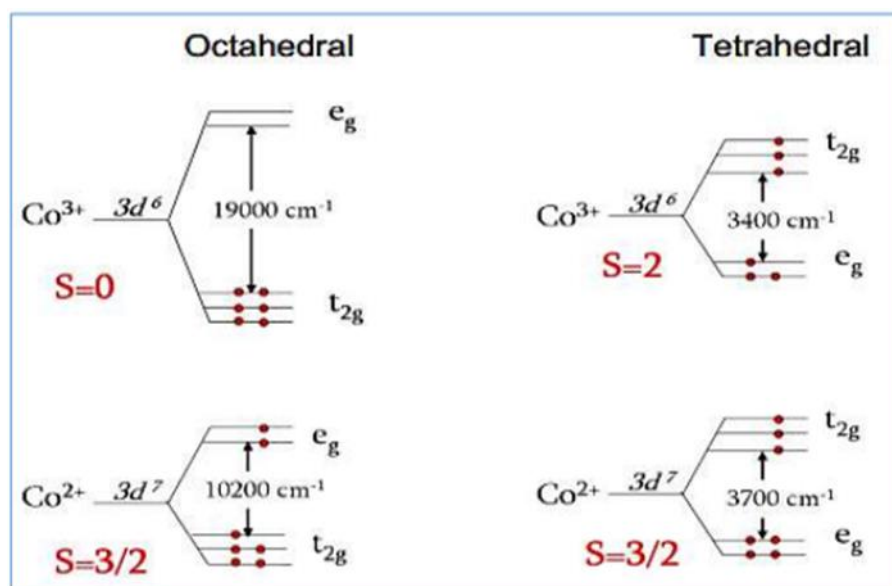


Figure III.5: Division de bande 3D pour les ions Co^{2+} et Co^{3+} en présence d'un champ cristallin octaédrique et tétraédrique [16].

III.5.2.3. Propriétés électriques

Les propriétés de conduction électrique dans Co_3O_4 , comme dans la plupart des oxydes de type spinelle sont généralement expliquées par le phénomène de hopping ou saut de petits polaron.

Le polaron étant une entité constituée d'un trou ou un électron piégé accompagné de la polarisation qu'il induit lors de son introduction dans un solide ionique. Selon Verwey, ces sauts sont possibles entre cations d'un même élément possédant des états d'ionisation différents d'une unité et occupant des sites cristallographiques équivalents. La probabilité de sauts est accrue entre les sites octaédriques car la distance entre ces sites est inférieure à celle séparant les sites tétraédriques.

Co_3O_4 est isolant à température ambiante. La distribution est telle qu'aucun cation n'a un degré de valence différent sur le même emplacement cristallographique pour permettre le transfert de charge par hopping. Les mesures de résistance sur un cristal monocristallin sont de l'ordre de $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$. Cependant, les valeurs de résistance les plus basses de l'ordre de $5,1 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ ont été atteintes pour la céramique dans la littérature. La diminution de la résistivité peut s'expliquer par la sous-stœchiométrie en oxygène du composé, qui doit convertir une partie des ions Co^{3+} en Co^{2+} au niveau du site octaédrique afin de restaurer l'électro neutralité du composé, permettant une conduction par sauts. Co_3O_4 fonctionne généralement comme un semi-conducteur ambiant de type p. Selon la méthode de production (film ou céramique), la conductivité électrique peut changer. Il a été possible d'observer des

valeurs de conductivité sur des couches minces jusqu'à quatre fois supérieures à celles observées lors de l'utilisation de céramiques [19].

III.5.2.4. Propriétés optoélectroniques

L'activité photo catalytique du composé Co_3O_4 est liée à l'absorption de la lumière visible et aux effets subséquents de la spectroscopie photo électronique [20]. montre une transmission élevée dans le domaine de la lumière visible (T 85% pour le Co_3O_4 pur et entre 60% et 75% est observé pour tous les échantillons dopés), qui est attribuée à une meilleure homogénéité structurale. Puisque les ions Co^{2+} occupent les sites tétraédriques tandis que les ions Co^{3+} occupent les sites octaédriques, il est bien connu que Co_3O_4 , (c'est à dire $\text{Co}^{2+} [\text{Co}^{3+}]_2\text{O}_4$), possède un spinelle normal de la structure cristalline. Les états p des ions O^{2-} peuvent facilement subir une transition car ils sont proches des états d des ions Co^{3+} . Ce pic se divise à une température plus basse, ce qui entraîne un doublet correspondant à $p (\text{O}^{2-}) \rightarrow eg (\text{Co}^{3+})$ et $p (\text{O}^{2-}) \rightarrow t_2 (\text{Co}^{2+})$ appelés transitions d'énergie de la bande interdite (E_{g1} et E_{g2}). Le transport de charge $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ doit être associé à la partie la plus élevée de l'écart (valence dans la bande de conduction d'excitation), et le transport de charge $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ doit être associé à la partie inférieure de la bande (avec le niveau de Co^{3+} situé sous la bande de conduction)[21].

Des effets de confinement quantitatif pourraient être à l'origine de l'augmentation de la bande interdite des nanoparticules de Co_3O_4 . Il est possible que le fait que de fortes interactions électron-trou se développent à des tailles de semi-conducteurs suffisamment petites soit l'une des causes du déclin de la bande d'énergie vers le décalage vers le bleu. Cela peut entraîner un confinement des porteurs et ainsi le fossé énergétique devient plus grand que le volume [14].

Jacques Pankove suggèrent la multiplicité de l'intervalle de bande d'énergie pour les films minces de Co_3O_4 peut être liée à la bande de valence de la dégénérescence. De plus, la conduction électrique des Co_3O_4 se fait par le saut de petits polarons entre deux différentes valences des ions cobalt. (Figure 6) [22] fournit une représentation schématique de la structure de la bande Pure Co_3O_4 .

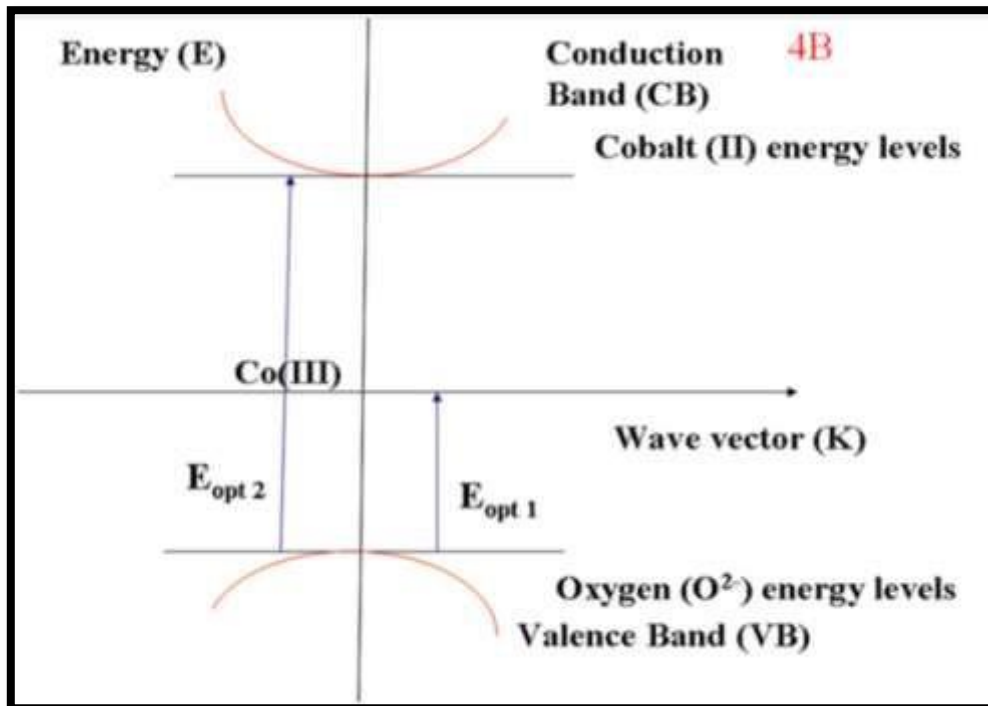


Figure III.6: Représentation schématique de la structure de bande énergétique de Co_3O_4 [14].

Le spectre d'absorption de Co_3O_4 est caractérisé par deux bandes d'absorption dont l'une est située dans l'Ultra-Violet (UV) et l'autre dans le Visible (VIS) (Figure 7).

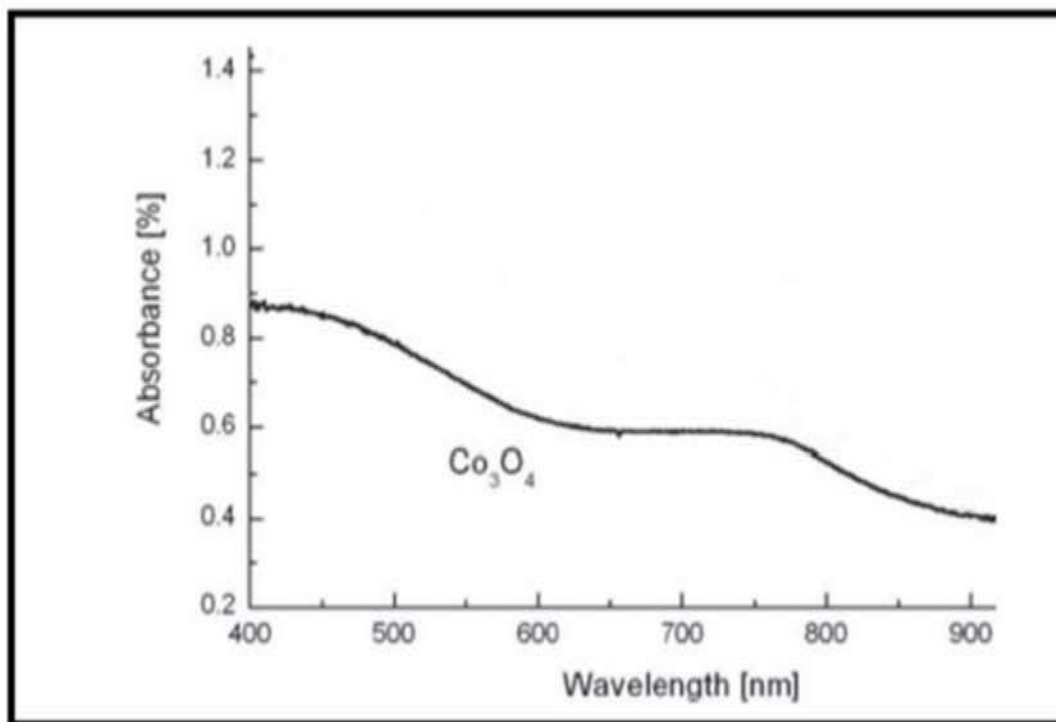


Figure III.7: Absorbance de Co_3O_4 sous forme de couche, en fonction de la longueur d'onde variant du visible au proche infra-rouge [19].

Chapitre III: méthode de Synthèse de l'oxyde de cobalt Co_3O_4 et application

La première bande d'absorption à 400 nm est attribuée à un transfert de charge interatomique (anion-cation) « mixte » qui se produit des orbitales O^{2-} ($2p^6$) vers les orbitales Co^{2+} ($3d^7$) et aussi vers les orbitales Co^{3+} ($3d^6$). Le transfert de charges interatomiques (cation-cation) entre les orbitales d (t_{2g}) du cation Co^{3+} dans le site octaédrique et les orbitales d (t_2) du cation Co^{2+} dans le site tétraédrique peut expliquer la présence de la bande d'absorption à 700 nm [19].

III.5.2.5. Propriétés optiques et électroniques

les propriétés optiques de l'oxyde de cobalt, Co_3O_4 , sont assez importantes. Il couvre une large gamme du spectre électromagnétique, en particulier les domaines visible et Infrarouge.

le rayonnement Infrarouge est un rayonnement non visible similaire à celui de la lumière visible. L'une des caractéristiques de l'infrarouge par rapport au spectre visible est sa capacité à absorber la chaleur, qui détermine le type de liaisons chimiques qui existent entre les molécules.

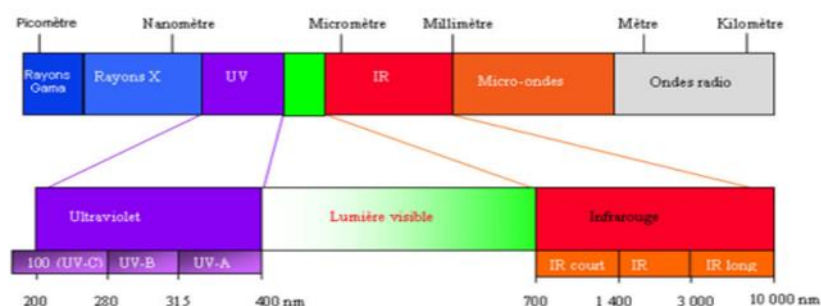


Figure III.8: Spectre électromagnétique.

La capacité de guider le rayonnement Infrarouge lui confère des propriétés supplémentaires utiles pour la navigation balistique, les détecteurs de mouvement et les mesures thermographiques.

L'étude de la courbe de transmission d'une couche mince en fonction de la longueur d'onde peut nous permettre de définir trois paramètres importants:

III.5.3. Applications de Co_3O_4

L'oxyde de cobalt (Co_3O_4) attire les nanoparticules, un semi-conducteur de type p [24], parmi les oxydes conducteurs transparents (TCO) [14], fait l'objet d'une attention croissante ces dernières années. L'importance de l'oxyde de cobalt (Co_3O_4) pour plusieurs domaines scientifiques en a fait l'un des oxydes les plus étudiés. De plus, il possède des propriétés

Chapitre III: méthode de Synthèse de l'oxyde de cobalt Co_3O_4 et application

électriques , optiques et magnétiques exceptionnelles [25], qui ont été utilisées dans une variété d'applications, notamment :

- La photodégradation des colorants polluants en raison de son rapport surface/volume élevé, de son faible coût, environnement convenance, de sa facilité de préparation, de ses supérieures propriétés chimiques et physiques [24].
- Activité photo catalytique [20].
- Excellente condensateur [26].
- Pour les super condensateurs et les batteries, le Co_3O_4 est considéré comme un candidat potentiel [27-28].
- Le nanocomposite Co_3O_4 sert d'électrode pour le super condensateur dans laquelle l'oxyde de cobalt a amélioré les performances de l'électrode [27-28].
- En raison de la stabilité électrochimique des dispositifs de stockage d'énergie [29–30], le matériau anodique dans les batteries rechargeables au lithium [31-32].
- des dispositifs magnéto résistifs, matériaux d'émission de champ, et la catalyse [29-28].
- Un capteur de gaz [33-34].
- Absorbeurs d'énergie solaire [14].
- Solaire sélectif de l'amortisseur de (La Recherche Sur Les Matériaux) [14].
- Une conductivité élevée et une surface d'appui. De plus, il présente une bonne résistance aux chocs thermiques, à l'oxydation, aux rayons UV, à l'humidité et à la corrosion [22].
- Les pièces semi-conductrices Co_3O_4 de p-type, possèdent la propriété et se comporte comme un antiferromagnétique (AF) à la température de Néel $T_N \approx 290 \text{ K}$ [22].
- Des études ont montré que la Co_3O_4 présente de multiples de la bande interdite des énergie direct ($E_{g1} = 1.48 \text{ eV}$, $E_{g2} = 2.24 \text{ eV}$) [22].

Références

- [1] J. L. G. Fierro, Metal oxides: Chemistry and Applications, CRC presse, (2006).
- [2] S. Vijayanand, "Synthesis and characterization of spinel type magnetic and nonmagnetic oxide nanomaterials," Ph.D Thesis, University of Pune, India, (2010).
- [3] A. Hassan. « Préparation and caractérisation of Cu: Co_3O_4 Si hétérojonction prepared by spray pyrolyses ». Energie Procédai. 119. (2017). 961-971.
- [4] A. Louardi. « Effect of annealing treatment on the Co_3O_4 thin films propétés prépare by spray pyrolyses». Journal of matériels Environmental Sciences. 8. (2017). 485-493.
- [5] E. Saptura, S. Muhammad, H. Sun, H. Ang, M.O. Tade, and S.Wang, « A comparative study of spinel structured Mn_3O_4 , Co_3O_4 and Fe_3O_4 nanoparticles in catalytic oxidation of phenolic contaminants in aqueous solutions» , Journal of Colloid and Interface Science 407 (2013) 467–473.
- [6] K. Choi, H. Kim, D.Liu, G. Cao, and J. Lee, « $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ sensing characteristics of various Co_3O_4 nanostructures prepared by solvothermal réaction», Sensors and Actuators B 146.
- [7] N. Barkat, M. Khil, A. Faheem, and H. Yong Kim, « Synthesis and Optical Properties of Two Cobalt Oxides (CoO and Co_3O_4) Nanofibers Produced by Electrospinning Process », J.Phys.Chem.C, Vol, 32 (2008).
- [8] F. Fenanir, « Synthèse et caractérisation de nouvelles molécules à effet thérapeutique contenant des ligands base de schiff », Mémoire de Magister, Université Ferhat Abass de Sétif1, (2009).
- [9] M. Molina Ruiz, A. L. Fernandez, « Growth and characterization of CoO ultra-thin films», (2011).
- [10] Victor Antonio, Peña O'Shea, Iberio, P. R. Moreira, Alberto Roldán, et Francesc Illas, « Electronic and magnetic structure of bulk cobalt : The α , β , and ϵ -phases from density functional theory calculations», J. Chem. Phys. 133, 024701(2010).
- [11] H.Garad, « L'anisotropie magnétique perpendiculaire induite par oxydation et recuit thermique : de la structure au magnétisme », Thèse de Doctorat, Université Grenoble(2012).
- [12] S.Haffas M .Berak, « Caractérisation des couches minces Co_3O_4 : Cu élaborée par La technique spray pneumatique», Mémoire de Master, Univ- Medkhider- Biskra, (2020).

Chapitre III: méthode de Synthèse de l'oxyde de cobalt Co_3O_4 et application

- [13] A.-S. Audion, C. Hocquard, J.-F. Labbé et J.-J. Dupuy, Panorama 2013 du Marché du cobalt.
- [14] N. Kouidri, « Contribution à l'étude de couches minces d'oxydes transparents conducteurs à base de zinc et cobalt par spray pneumatique », Thèse de Doctorat, Univ-Medkhider Biskra,(2019).
- [15] Jia Chen, Xifan Wu, Annabella Selloni, « Electronic structure and bonding properties of cobalt Oxide in the spinal structure » (2011).
- [16] M. A. García, F. Jiménez-Villacorta, A. Quesada, J. de la Venta, N. Carmona et al, « Surface magnetism in $\text{ZnO}/\text{Co}_3\text{O}_4$ mixtures », Journal of Applied Physics Volume 107,043906 (2010).
- [17] Xiang-Lan Xu a, Zhan-Hong Chen, Yi Li a, Wen-Kai Chen a, Jun-Qian Li, « Bulk and surface properties of spinel Co_3O_4 by density functional calculations », Surface Science 603(4) (2009)653-658.
- [18] Bhawana, « Preparation and characterization of Cobalt Oxide thin films,
- [19] S. Guillaume, « Elaboration et caractérisation de films minces absorbants de lumière à Partir de dispersions colloïdales de nanoparticules d'oxydes $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 3$) et Cu_2O », Thèse de Doctorat, Université Toulouse
- [20] A.F. Lima, « Interpretation of theopticalab sorption spectrumof Co_3O_4 with normal Spinel structure from first principles calculations», Journal of Physics and Chemistry of Solids75 (2014)148–152.Master of thechnology», Indian institute of technology Roorkee, (2006).
- [21] S. Thota, Ashok Kumar, Jitendra Kumar, « Optical, electrical and magnetic properties of Co_3O_4 nanocrystallites obtained by thermal decomposition of sol–gel derived oxalates », Materials Science and Engineering B 164 (2009).
- [22] Abdelhak Lakehal, Benrabah Bedhiaf, Amar Bouaza, Benhebal Hadj, Abdelkader Ammari, Cherifa Dalache, « Structural, optical and electrical properties of Ni-doped Co_3O_4 prepared via Sol-Gel technique », Mat. Res, 21 (3) (2018).
- [23] R.S. Young (Ed.), Cobalt, Its Chemistry Mutallurgy and Users, Reinhold Publ. Corp., New York, 1960.
- [24] R. Edla, N. Patel, M. Orlandi, N. Bazzanella, V. Bello, C. Maurizio, G. Mattei, P. Mazzoldi and A.Miotello, «Highly photo-catalytically active hierarchical 3D porous/urchin nanostructured Co_3O_4 coating synthesized by Pulsed Laser Deposition », Appl. Catal. B, Volumes 166–167, (2015), Pages 475-484.

Chapitre III: méthode de Synthèse de l'oxyde de cobalt Co_3O_4 et application

- [25] M. Ghosh, E.V. Sampathkumaran et C.N.R. Rao, « Synthesis and Magnetic Properties of CoO Nanoparticles », *Chem. Mater.*, 17, 9, (2005), 2348–2352.
- [26] F. Manteghi, S.H. Kazemi, M. Peyvandipoor and A. Asghari, «Preparation and application of cobalt oxide nanostructures as electrode materials for electrochemical supercapacitors», *RSC.Adv.*5 (2015) 76458.
- [27] Nagesh Kumar, Yun-Cheng Yu, Yi Hsuan Lu, Tseung Yuen, « Fabrication of carbon nanotube/cobalt oxide nano-composites via electrophoretic deposition for super capacitor electrodes », *J Mater Sci* 51 (2016) 2320–2329.
- [28] Mete Batuhan Durukan, Recep Yuksel, Husnu Emrah Unalan, « Cobalt oxide nanoflakes on single walled carbon nanotube thin films for super capacitor electrodes », *Electrochimica Acta* 222 (2016) 1475–1482.
- [29] Dr. S.V. Jagtap, A.S. Tale, S.D. Thakre, « Synthesis by sol gel method and characterization of Co_3O_4 nanoparticles », *Int. J. Res. Eng. Appl. Sci. (IJREAS)* 7(2017) 1-6.
- [30]. F. Manteghi, S.H. Kazemi, M. Peyvandipoor and A. Asghari, *RSC.Adv.*5 (2015) 76458.
- [31]. D. Barreca, M.C. Yusta, A. Gasparotto, C. Maccato, J. Morales, A. Pozza, C. Sada, L. Sanchez, E. Tondello, *J. Phys. Chem C.*, 114 (2010) 10054.
- [32] W.L. Yao, J. Yang, J.L. Wang and Y. Nuli, *J. Electrochem. Soc.*, 155 (2008) 903.
- [33]. A.M. Cao, J.S. Hu, H.P. Liang, W.G. Song, L.J. Wan, X.L. He, X.G. Gao and S.H. Xia, *J. Phys. Chem. B.*, 110 (2006) 15858.
- [34] W.Y. Li, L.N. Xu and J. Chen, *Adv. Funct. Mater.*15 (2005) 851.

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

L'oxyde de cobalt est un élément considéré comme métal du côté catalytique. Ce dernier (Co_3O_4) est l'un des oxydes les plus étudiés dans le domaine catalytique en raison de leur facilité de synthèse et aussi ces vastes propriétés énergétiques, physiques et chimiques. De plus, il possède des propriétés optiques, électriques et magnétiques exceptionnelles, qui ont été utilisées dans diverses applications telles que le stockage d'énergie et la catalyse hétérogène, Absorbants d'énergie solaire, polymère composite comme aditif.

Par exemple, le nanocomposite à base de Co_3O_4 sert comme électrode pour les supercondensateurs car l'oxyde de cobalt améliore la capacité de l'électrode.

Des études ont montré que la Co_3O_4 présente des multiplicités de la bande interdite qui se traduit en des énergies de gap direct ($E_{g1} = 1.48 \text{ eV}$, $E_{g2} = 2.24 \text{ eV}$).

