

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ibn Khaldoun – Tiaret



Faculté des Sciences de la Matière
Département de Physique

Mémoire

Présenté par :

Mr. LALOU Nadir

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Physique

Spécialité: Nano physique

Thème :

**Etude des propriétés physico-chimiques du CaO, pour
une application dans le domaine de la dosimétrie
médicale**

Soutenu le : 25 juin 2018

Devant le jury :

Mr. Benrabah Bedhiaf

Pr

Président

Mr. Larabi Abdelkrim

MCB

Examineur

Mr. KADARI Ahmed

MCA

Encadreur

PROMOTION 2017/2018

Dédicace

Je dédie ce mémoire à mon père Lalou Mokhtar ;

Et ma mère ; mes très chère frères et les amis :

Saoula Belgacem ; Azaiz Abdelkader ; Hammadi Mohammed ;

Chamekhi Imad Eddine ; Lazizi Mohamed et Benamed

Abdelillah .

Je dédie ce mémoire à tous les amis.

Lalou Nadir

REMERCIEMENTS

Je remercie en premier lieu notre Dieu le tout puissant de nous avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme le présent mémoire.

A Monsieur **Mr.KADARI Ahmed**

Enseignant à l'université de Tiaret, Qui a accepté d'encadrer et de diriger ce travail Pour ses conseils précieux, son aide et sa grande patience Mes vifs remerciements.

A Monsieur **Mr.BENRABAH Bedhiah** Professeur à l'université de Tiaret

Qui nous a fait l'honneur d'accepter la présidence de jury En témoignage de notre respect, Sincères remerciements.

A Monsieur **Mr.LARABI Abdelkrim** , Maître de conférences (B) à l'université de Tiaret , Qui a accepté de participer au jury de ce mémoire. En témoignage de notre respect, Sincères remerciements.

Table des matières

Table de matière

Dédicace	
Remerciements	
Liste des acronymes	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction Générale	1

Chapitre I : Généralités sur l'oxyde de calcium

I.1.Introduction.....	2
I.2.l'oxyde de calcium.....	2
I.3.Propriétés physiques d'oxyde de calcium.....	4
I.3.1.Propriétés cristallines	4
I.3.2.Les propriétés thermiques de l'oxyde de calcium.....	4
I.3.3.Les Propriétés électroniques	4
I.4.Domaine d'application.....	5
I.5.Les défauts ponctuels	5
I.5.1.Association défauts ponctuels.....	6
I.6.Le dopage.....	7
I.7.Calcination	7

Chapitre II: Méthode d'élaboration et Technique des caractérisations

II.1.Le procédé Sol-gel.....	8
II.1.1.Introduction	8
II.1.2.Les précurseurs chimiques.....	8
II.1.2.1.Voie colloïdale.....	9
II.1.2.2 Voie polymérique	9

Table de matière

II.1.3.La transition Sol-gel	11
II.1.4.Séchage des gels	12
II.1.5.Paramètres influençant la cinétique des réactions	13
II.1.6.Avantages et inconvénients du Sol-gel.....	14
II.2.les techniques de caractérisations	14
II.2.1.Introduction	14
II.2.2.Méthode diffraction sur poudre (DRX)	14
II.2.2.1 Principe	15
II.2.2.2.Instrumentation	16
II.2.2.3.Analyse des spectres de diffraction de rayons X	17
II.2.2.4.Détermination de la taille moyenne des cristallites	18
II.2.2.5.Applications.....	18
II.2.3.Spectroscopie UV-Visible	18
II.2.3.1.Principe.....	19
2.2.3.2. Instrumentation.....	20
II.2.3.3.Applications.....	21
II.2.4 Spectroscopie infrarouge transformée de fourrier (FTIR).....	21
II.2.4.1.Principe	22
II.2.4.2.Instrumentation	23
II.2.4.3.Applications.....	23

Chapitre III: Résultats et discussion

III.1.Introduction	24
III.2.Préparation des échantillons	24

Table de matière

III.3.Spectroscopie UV-visible.....	26
III.3.1. la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde (λ).....	27
III.3.2.Détermination du gap optique	27
III.3.3.Coefficient d'absorption.....	31
III.4.La spectroscopie infrarouge (FT-IR).....	32
III.4.1.Préparation de l'échantillon caractérisé	32
III.5.La diffraction des rayons X.....	36
III.5.1.La taille de particules (D).....	37
Conclusion générale	
Référence bibliographique	

Liste des acronymes

Liste des acronymes

CaO: oxyde de calcium

UV: Ultra -Violet

FT-IR: Infrarouge Transformer de Fourier.

DRX: diffraction des rayons X

COD: Cristallography Open Data base

Liste des figures

Table des figures

Fig	Titre	Page
I-1	Poudre d'oxyde de calcium	1
I-2	Structure cristalline du CaO	4
I-3	Structure de bande du CaO en utilisant à différentes codes de simulation	5
I-4	Exemple de défauts ponctuels simples. (a) Lacune. (b) Atome en position interstitielle. (c) Atome en position substitutionnelle	6
I-5	(a) Défaut de schottky , (b) Défaut de frenkel	7
II-1	Réactions Sol-gel (hydrolyse et condensation)	10
II-2	Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel	11
II-3	Séchage classique (évaporation normale) entraînant une réduction de volume allant de 5 à 10%	12
II-4	Diffractomètre a rayon X	15
II-5	Loi de Bragg	16
II-6	Représentation schématique du diffractometre des rayons X	17
II-7	Spectrophotomètre UV-Visible de marque SHIMADZU UV1650 pc à double faisceaux.	19
II-8	Le principe d'UV-Visible	20
II-9	Schéma fonctionnel d'un double faisceau UV – visible Spectrophotomètre	21
II-10	Spectroscopie Infrarouge de marque Alpha Bruker (FTIR-8400)	23
II-11	Schéma de principe de fonctionnement de FT-IR	24
III-1	Protocole d'élaboration du CaO pur et dopé par Li^{2+}	25
III-2	Variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde du CaO pur et dopés par différentes concentration des ions du lithium (Li^{2+})	26
III-3	l'influence de la concentration des ions Li^{2+} sur les spectre de transmittance	27
III-4	Tracé de la densité optique en fonction de l'énergie pour (a) :CaO pur, (b) :CaO dopé Li^{2+} (0.0153 g), (c) :CaO dopé Li^{2+} (0.0972 g), (d) :CaO dopé Li^{2+} (0.1g)	29
III-5	Valeurs du gap optique calculés à partir de la relation de Tauc.29	30
III-6	l'influence de la concentration de dopage %	31
III-7	Variation des coefficients d'absorption en fonction de l'énergie.30	32
III-8	représentation de la pastilleuse utilise pour compris la poudre	33

III-9	Variation de la transmittance (T) en fonction de nombre d'onde de l'oxyde de calcium(CaO) pur et dopé par différentes concentration du lithium	35
III-10	Variation de la transmittance (T) FT-IR en fonction du nombre d'onde de l'oxyde calcium (CaO) dopés par différentes concentration des ions (Li^{2+})	36
III-11	diffractogramme DRX de l'oxyde de calcium pur et dopé par (0.1 g) des ions Li^{2+}	37

Liste des tableaux

liste les tableaux

tableaux	Titre	Page
I-1	Principales propriétés physiques et chimiques du CaO	3
III-1	Déférentes masses des dopants pour le CaO	24
III-2	Valeurs du gap optique calculés à partir de la relation de Tauc	30
III-3	Les liaisons et leurs nombres d'ondes associées pour nos échantillons synthétisé	35
III-4	Paramètres cristallographiques calculés à partir du diffractogramme DRX	38

Introduction Générale

Introduction générale

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de graduation du Département de Chimie, Faculté des Sciences de la Matière à l'Université Ibn Khaldoun - Tiaret.

L'oxyde de calcium (CaO) est un matériau inorganique connu depuis plusieurs années grâce à leurs vastes applications dans divers domaines technologiques.

Plusieurs méthodes d'élaboration des matériaux ont été utilisées par différents chimistes et physiciens. Dans ce travail notre choix est opté sur le procédé Sol-gel, à cause de leurs avantages.

La technique Sol-gel est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verres, de céramique et à partir de précurseur sous forme d'une solution.

L'objectif de ce travail consiste à synthétiser et caractériser des poudres d'oxyde de calcium (CaO) pur et dopées par différentes concentrations des ions du lithium (Li^{2+}).

Leurs propriétés physiques seront étudiées par différentes techniques de caractérisation tels que la spectroscopie UV-Visible, la spectroscopie FT-IR et la diffraction des rayons X (DRX).

Le présent manuscrit est composé de trois chapitres, dans le premier chapitre nous allons présenter des généralités sur l'oxyde de calcium (CaO) ainsi que leurs propriétés physico-chimiques.

Le deuxième chapitre présente des généralités sur le mode d'élaboration ainsi que sur les différentes techniques de caractérisation (la spectroscopie UV-Visible, la spectroscopie FT-IR et la diffraction des rayons X (DRX)).

Le troisième chapitre est consacré à l'interprétation physique de l'ensemble des résultats obtenus dans ce travail.

La dernière partie de ce travail est une conclusion générale qui synthétise les principaux résultats de ce mémoire.

Chapitre I : Généralités sur l'oxyde de calcium

I.1.Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter un rappel revue bibliographique sur l'oxyde de calcium ainsi que leurs propriétés physico-chimiques (structurales, électroniques et thermiques) et quelques applications dans différents domaines.

I.2.L'oxyde de calcium

L'oxyde de calcium, également connu sous le nom de chaux vive, est une substance alcaline qui a été utilisée depuis plusieurs années. On croit que la chaux vive est l'un des plus anciens produits chimiques connus de la race humaine. Il peut également être appelé chaux brûlée.



Figure I-1: Poudre d'oxyde de calcium.

Le tableau ci-dessous récapitule les principales propriétés physiques et chimiques du CaO

Propriétés	Valeurs	Symboles
Propriétés chimiques		
Formule brute CaO	-	-
Masse molaire (g/mol)	56.077	M
Calcium (%)	71.47	Ca
Oxygène (%)	28.53	O
Propriétés physiques		
Température de fusion	2570	-
Température d' ébullition (°C)	2850	-
Masse volumique (g.cm ⁻³)	3.3-3.4	ρ
Propriétés électroniques		
Configuration Electronique :		
Calcium [Ar] 4S ²		Ca
Oxygen [He] 2S ² 2P ⁴		O
1 ^{er} énergie d'ionisation (eV)	6.66	-
Propriétés cristallographiques		
Système cristallin : cubique	-	-
Structure de type : NaCl	-	-
Paramètre de maille (Å)	4.81	a

Tableau I-1: Principales propriétés physiques et chimiques du CaO.

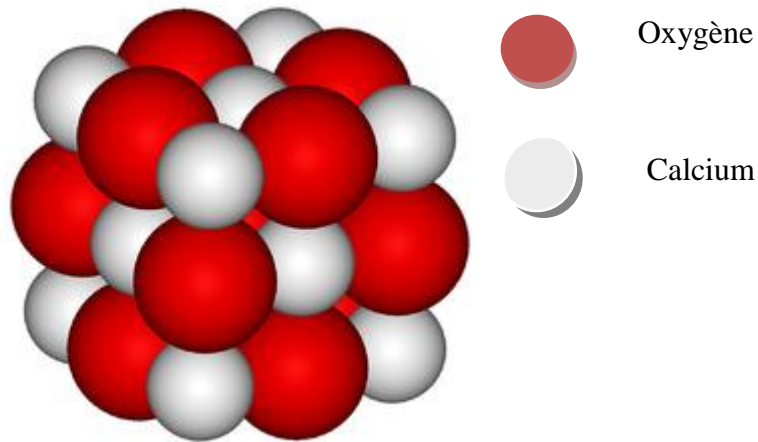
I.3. Propriétés physiques d'oxyde de calcium**I.3.1. Propriétés cristallines**

Figure I-2 : Structure cristalline du CaO.

Le CaO cristallise dans la structure cubique à faces centrées de type NaCl .

I.3.2. Les propriétés thermiques de l'oxyde de calcium

1. La température de fusion est égal à 2570 °C
2. Le point d'ébullition est égal à 2850 °C
3. La capacité calorifique molaire (dans des conditions standard) est 42,06 J / (mol · K)
4. L'enthalpie de formation (dans des conditions standard) de -635 kJ / mol. [Dav08]

I.3.3. Les Propriétés électroniques

L'étude des propriétés électroniques du CaO par différents des calculs (DFT, LDA, GGA) nous a permis de voir la structure de bande de ce dernier.

la figure ci-dessous (figure I-3) montre la structure de bande du CaO :

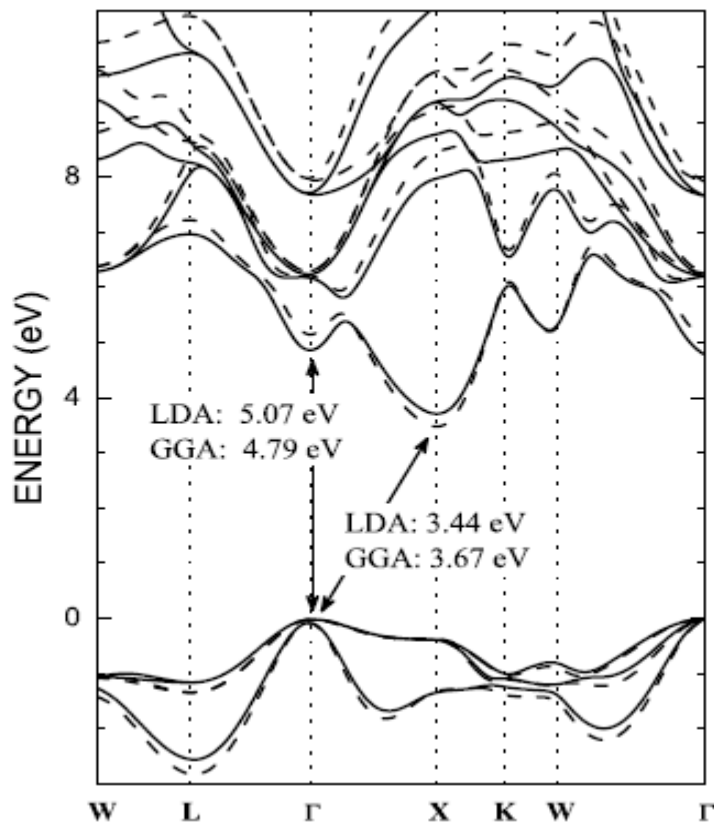


Figure I-3 : Structure de bande du CaO en utilisant à différentes codes de simulation. [Alb08]

I.4. Domaine d'application

L'oxyde de calcium (CaO), a été utilisé dans nombreuse domaines d'applications technologique :

- Fabrication d'aciers.
- Traitements de gaz.
- Traitements de sols pollués.

I.5. Les défauts ponctuels

L'arrangement des atomes dans tous les matériaux contient des imperfections qui ont un effet profond sur le comportement des matériaux.

Selon la dimension on distingue trois types de défaut :

1. Les défauts ponctuels (lacunes, défauts interstitiels, défauts de substitution)

2. Les défauts Linéaires (dislocation de vis, dislocation de bord)

3. Les défauts de surface (surface du matériau, joints de grains).

Il y a beaucoup de propriétés qui sont contrôlées ou affectées par la présence des défauts, par exemple:

- La conductivité électrique et thermique dans les métaux (fortement réduite par les défauts ponctuels).
- La conductivité électronique dans les semi-conducteurs (contrôlée par des défauts de substitution).
- La diffusion (contrôlée par les postes vacants).
- La conductivité ionique (contrôlée par les lacunes).
- La déformation plastique dans les matériaux cristallins (contrôlée par la dislocation).
- La force mécanique (fortement dépendante des défauts). [Mdl74]

La figure ci-dessous (figure I.4) représente les différents types de défauts ponctuels dans une matrice cristalline

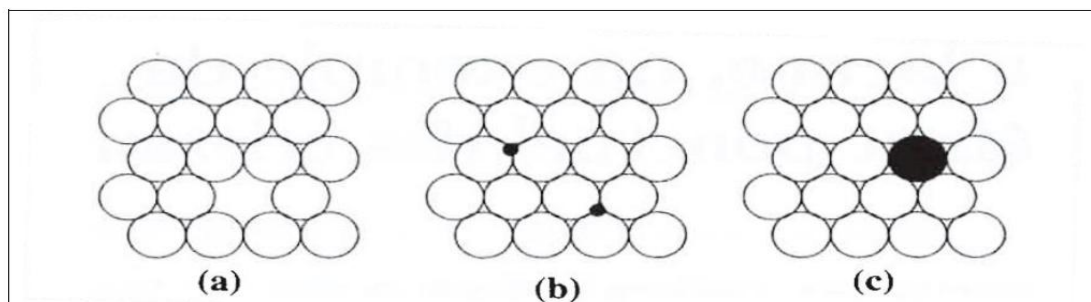


Figure I-4 : Exemple de défauts ponctuels simples. (a) Lacune. (b) Atome en position interstitielle. (c) Atome en position substitutionnelle.

I.5.1. Association de défauts

Dans le cas d'un cristal ionique on peut ainsi trouver l'association d'une lacune anionique et d'une lacune cationique (**défaut de Schottky**).

Le **défaut de Frenkel** correspond au déplacement d'une espèce du réseau cristallin de son site vers une position interstitielle. Il s'agit donc d'une association d'une espèce cristalline en position interstitielle et d'une lacune associée.

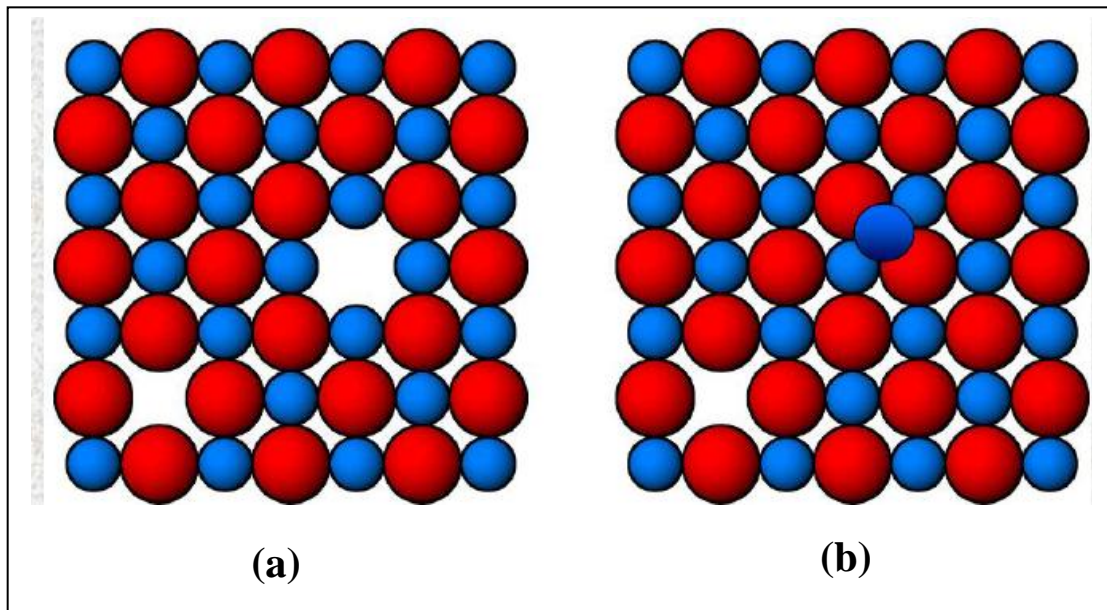


Figure I-5 : (a) Défaut de schottky , (b) Défaut de frenkel.

I.6.Le dopage

Le dopage est l'action d'ajouter des atomes d'impuretés dans un cristal extrêmement pur. Ces atomes d'impuretés sont connus sous le nom de dopants. Après addition de ces dopants, certaines propriétés physiques peuvent être modifiées.

I.7.Calcination

Les traitements thermiques des poudres sont généralement effectués dans un four électrique à tube horizontal, sous balayage de gaz. Le produit de départ est déposé à température ambiante dans un creuset plat en calcium et introduit au centre du four.

Afin de purger le système, un balayage de gaz de deux heures est effectué avant le démarrage du cycle de traitement thermique afin d'assurer un bon renouvellement de l'atmosphère. Généralement le gaz utilisé est l'oxygène.

Chapitre II: Méthode d'élaboration et Techniques des caractérisations

II.1. Le procédé Sol-gel

II.1.1. Introduction

Le procédé sol-gel est une méthode d'élaboration des matériaux de réseau inorganiques à partir de métal d'alkoxyde. Le procédé implique la conversion des monomères (alkoxydes) en particules colloïdales (sol) et leur formation ultérieure en réseau (gel).

Le procédé sol-gel offre aux verriers la possibilité de développer des méthodes d'élaborations originales, particulièrement performantes pour le dépôt de revêtements. Les réactions de polymérisation mises en jeu dans ces procédés permettent de synthétiser des verres et des céramiques hybrides organo-minéraux, matériaux totalement originaux. Ces composés sont destinés à de nouvelles applications dans des domaines faisant appel à des matériaux à fonction spécialisée (biomatériaux, membranes inorganiques, capteurs, photonique, fabrication de produits à grande diffusion comme métallurgie) [Cot00 - Sha87 - Dim90 - Ran90 - Tay90].

Le sol, l'abréviation de solution, est une suspension colloïdale, constituée d'une phase solide, de granulométrie comprise entre un nanomètre et un micromètre, dispersée dans un liquide. La stabilité rhéologique de cette dispersion est généralement assurée par la présence d'une charge électrique de surface qui est imposée par les conditions catalytiques du milieu réactionnel (stabilité par effet électrostatique).

Le gel est un état intermédiaire entre un liquide et un solide, qui se forme à partir d'un sol par augmentation de la concentration dispersée. La transition Sol-gel est accompagnée d'un accroissement de viscosité, en créant un réseau tridimensionnel qui emprisonnera le solvant [Gui91].

II.1.2. Les précurseurs chimiques

Le choix des précurseurs et les réactions chimiques mises en jeu aura une influence déterminante sur la suite du procédé Sol-gel. Deux sortes de précurseurs moléculaires peuvent être utilisés : des sels métalliques en milieu aqueux et des composés métal-organique en milieu organique. Dans les deux cas on aura polycondensation de ces espèces pour former un réseau tridimensionnel conduisant à un gel mais dans des conditions très différentes pour chaque famille de précurseurs. Il existe deux voies d'obtention des poudres [Ala91, Tur91] : La voie colloïdale et la voie polymérique correspondant aux milieux aqueux et le milieu organique respectivement.

Les propriétés de certains matériaux oxydes peuvent être modifiées de façon importante en fonction de la présence ou non d'une petite quantité d'éléments dopants.

II.1.2.1. Voie colloïdale

L'obtention des espèces condensées en milieu aqueux à partir des sels métalliques est réalisé par la méthode dite "Déstabilisation de Solution Colloïdale" (DSC) ; ce procédé est basé sur la dispersion, dans un liquide, de grains ayant un diamètre inférieur à 1000Å. Ces grains sont généralement obtenus par précipitation contrôlée à partir d'une solution homogène de sels des métaux correspondant aux oxydes souhaités. L'absorption d'électrolyte tel que HNO₃, HCl, NH₄OH... induit une charge de surface de même signe sur les particules, ce qui permet leur maintien en suspension (précipitation) par répulsion électrostatique mutuelle, on obtient un sol qui sera converti en gel par diminution de volume disponible pour les particules (déstabilisation des particules colloïdales). Au cours de la gélification la viscosité du milieu croît jusqu'au blocage total des particules ainsi un gel de réseau tridimensionnel est formé, emprisonnant une phase interstitielle liquide. La nature des espèces formées ainsi que leur possibilité de condensation peuvent être décrites par le modèle des charges partielles. Pour avoir une vue plus approfondie de ce modèle, plusieurs articles de base peuvent être consultés [\[Gui91\]](#).

II.1.2.2 Voie polymérique

Pour un précurseur métal-organique en milieu organique deux réactions, l'hydrolyse et la condensation, sont à la base de l'évolution du système réactionnel. Les précurseurs utilisés sont principalement des alkoxydes de formule chimique M(OR)_n, obtenue par combinaison d'un métal M de valence n et R une chaîne alkyle de type (-C_nH_{2n+1}), ils sont mis généralement en solvant alcoolique (R-OH) permettant l'obtention d'une solution homogène, le mécanisme est de polycondensation conduit à un gel homogène et transparent suivant les réactions suivantes :

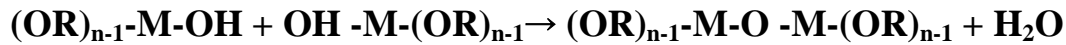
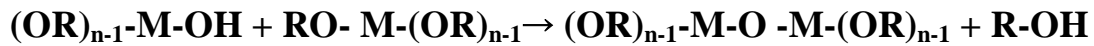
- **Réaction d'hydrolyse**

Pour que les alkoxydes puissent condenser a des températures proches de l'ambiante, l'hydrolyse des groupements -OR doit débiter le processus réactionnel. Cette étape est nécessaire pour donner naissance au groupement -OH :



▪ Réactions de condensation

Les groupements –OH génères au cours de l'hydrolyse (partielle ou totale) sont de bons nucléophiles, ils vont lier entres eux par une réaction de condensation, cette réaction produit alors de l'eau ou de l'alcool et entraînera la création des ponts M-O-M :



Dans les deux cas, la réaction est initiée par hydrolyse permettant la formation de groupes M-OH puis intervient la condensation permettant la formation de liaisons M-O-M. Le mode opératoire général de ces deux voies d'élaboration est regroupé dans la figure suivante :

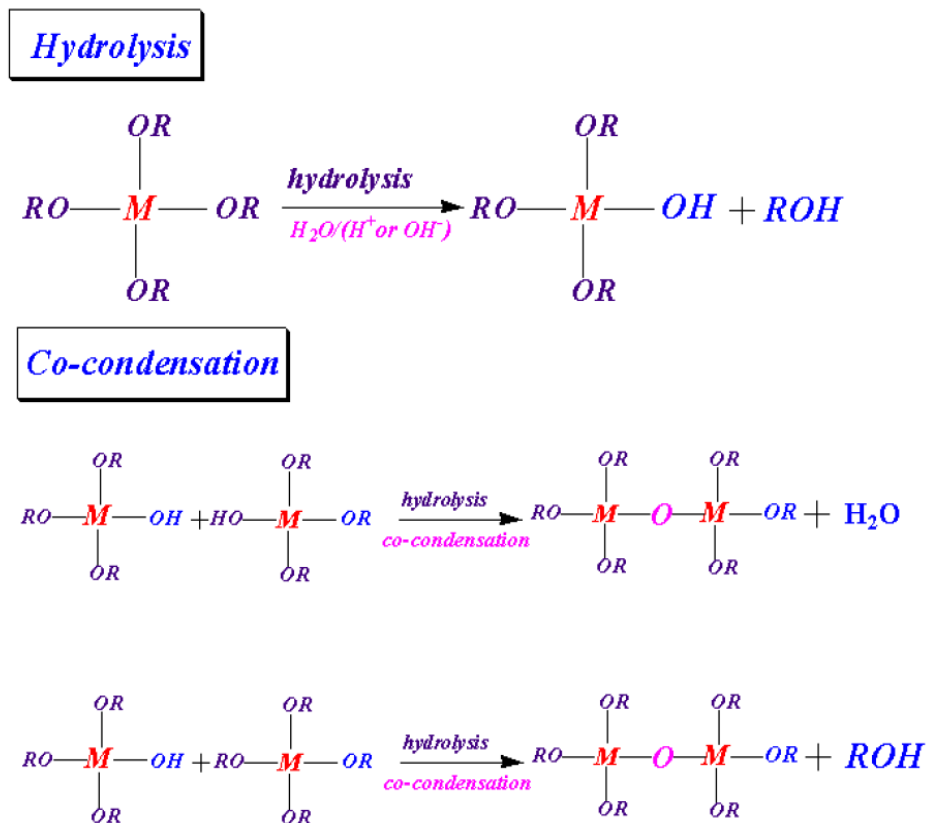


Figure II-1 : Réactions Sol-gel (hydrolyse et condensation).

II.1.3. La transition Sol-gel

Le schéma généralement adopté pour la gélification est celui de chaînes de polymériques en croissance qui s'agglomèrent par condensation et forment des amas.

Au cours de l'avancement des réactions de l'hydrolyse et de la condensation, des amas polymériques, dont la taille croît avec le temps, sont créés. Lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie (c'est-à-dire de façon pratique la taille du récipient). La viscosité devient également infinie : c'est le point de transition Sol-gel. A partir de cet instant, l'amas infini appelé "fraction gel" continue à grossir en incorporant les groupements polymériques plus petits. Lorsque toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé. Il se traduit par la divergence de la viscosité de la solution et d'une croissance de la constante élastique (ou module de Coulomb) en phase de gel [Bat92]. La (figure II.2) représente l'évolution de la viscosité d'un sol et celle de son module de Coulomb, en fonction du temps : à la formation complète du gel, la viscosité devient infinie, alors que la constante élastique tend vers sa valeur maximale.

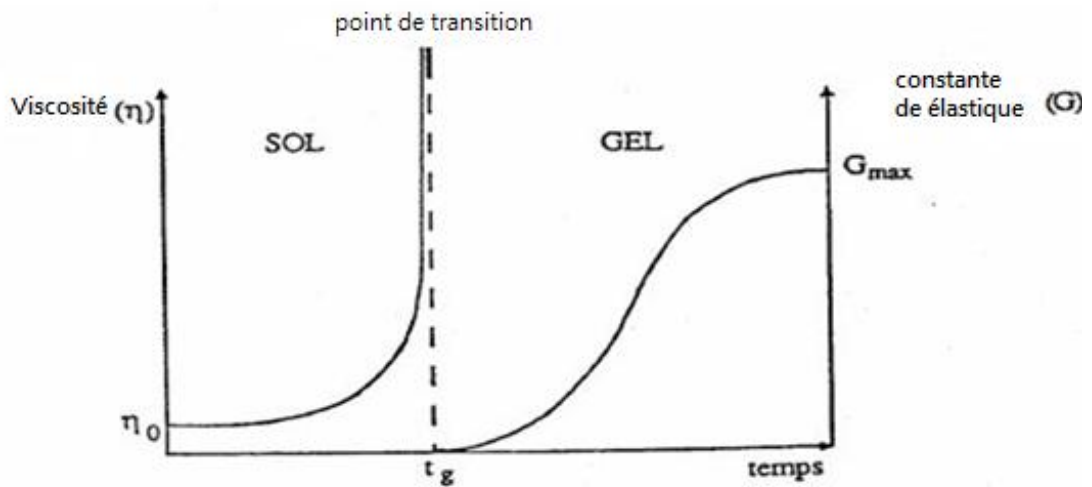


Figure II-2 : Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel.

II.1.4.Séchage des gels

Une fois gélifié, le matériau subit à un séchage dû aux forces capillaires dans les pores et ce séchage peut entraîner un rétrécissement de volume. Le procédé de séchage permettant l'obtention du matériau Sol-gel nécessite que l'alcool ou l'eau puisse s'échapper en même temps que le gel se solidifie. Le procédé d'évaporation se produit grâce aux trous et aux canaux existants dans le matériau Sol-gel poreux. [Kle98]

Il existe plusieurs types de séchage permettant d'obtenir des types de matériaux différents :

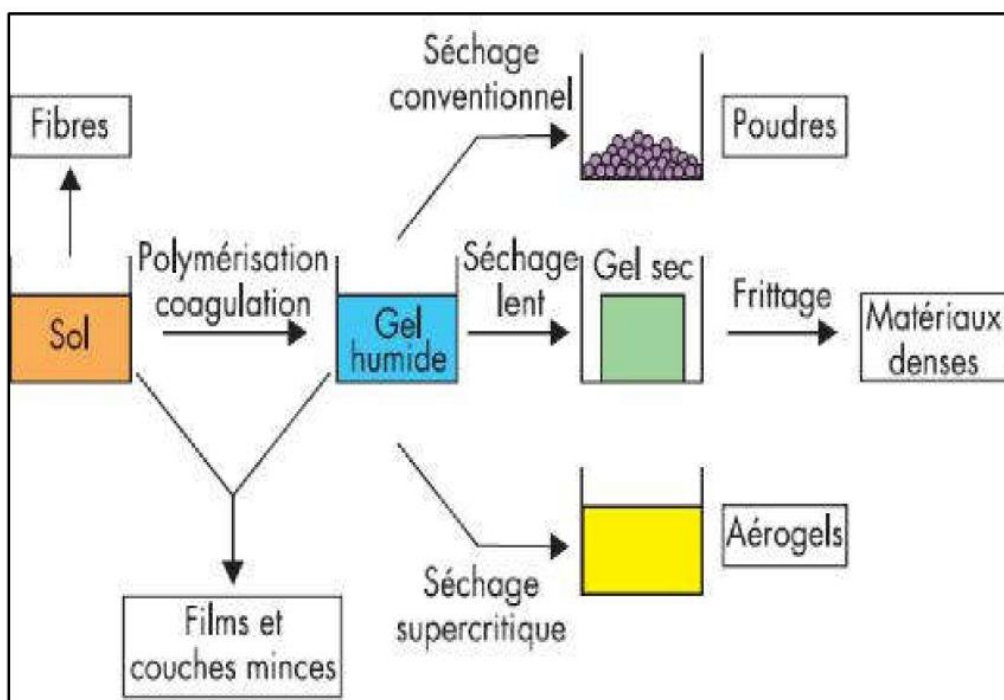


Figure II-3: Séchage classique (évaporation normale) entraînant une réduction de volume allant de 5 à 10%. [Dev03]

II.1.5. Paramètres influençant la cinétique des réactions

Dans le cas des précurseurs alcoxydes, la transition sol-gel n'est pas réversible. La structure finale du gel se met en place au moment des réactions, et par conséquent, détermine déjà ses propriétés à venir. Seules quelques caractéristiques pourront être modifiées au cours des étapes suivantes (séchage, recuit). Les cinétiques relatives de l'hydrolyse et de la condensation, responsables de la croissance des amas polymériques qui engendrent le réseau, vont imposer les caractéristiques du gel obtenu.

- **La température**

C'est le premier paramètre à considérer, qui intervient dans toute réaction chimique. Dans notre cas, elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol, puis pendant le vieillissement ou le stockage. Evidemment, plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides.

- **Le choix de l'alcoxyde et de sa concentration**

Ce choix se fait en fonction de la réactivité de l'alcoxyde, et du type d'échantillon que l'on veut élaborer. Le contrôle de la réaction d'hydrolyse pose plus de problèmes, notamment avec les alcoxydes de métaux de transition avec lesquels on peut aller jusqu'à la précipitation de l'hydroxyde si on ne prend pas de précautions particulières [Poi98].

Lorsqu'on veut hydrolyser plusieurs alcoxydes de réactivité différente vis-à-vis de l'eau, on commencera par hydrolyser le moins réactif et on introduira ensuite les autres alcoxydes dans l'ordre de réactivité croissante. Ce mode opératoire ne suffit pas toujours pour aboutir à un contrôle efficace de la réaction et à la production d'un gel homogène. Quant à la concentration dans le sol, elle est surtout importante lors de la condensation; en effet, plus elle est faible, plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres, ce qui retarde les réactions.

- **Le solvant**

Les alcoxydes ne sont pas miscibles dans l'eau, il est donc nécessaire de mélanger les précurseurs, l'eau et éventuellement le catalyseur, dans un solvant commun. Il est alors préférable d'utiliser l'alcool correspondant au ligand -OR de l'alcoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réactions. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique [Gal89].

Le pH du sol (choix du catalyseur)

Etant donnés les mécanismes mis en jeu lors de la gélification, il semble évident que le pH va jouer un rôle important dans l'évolution des réactions ; en effet, les ions H_3O^+ et OH^- .

II.1.6. Avantages et inconvénients du Sol-gel

Les principaux avantages de la méthode Sol-gel sont : [Ert08]

- La préparation des matériaux à basse température.
- Le contrôle facile de la cinétique des processus (donc de la structure et de la composition)
- La haute pureté
- L'homogénéité des produits finaux (car les réactifs sont mélangés aux niveaux moléculaires)
- La fabrication des matériaux à différentes formes physiques.

Les principaux inconvénients de la méthode Sol-gel sont :

- Le coût élevé pour la majorité des précurseurs alkoxydes
- Le temps du procédé est long
- La production est volatile.

II.2. les techniques de caractérisations

II.2.1. Introduction

La caractérisation des matériaux est importante pour comprendre leurs propriétés physico-chimiques différentes. Ce chapitre décrit les instruments expérimentaux mises en place utilisées pour diverses mesures vers la caractérisation des nano cristaux synthétisés. Les techniques adoptées pour caractériser les nanoparticules sont: la diffraction des rayons X, spectroscopie UV - visible, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

II.2.2. Méthode diffraction sur poudre (DRX)

La technique de diffraction des rayons X est la méthode la plus courante et la plus efficace pour la détermination de la structure la cristallinité.

Les phases cristallines peuvent être identifiées en comparant simplement la distance interréticulaire d_{hkl} obtenues à partir des données DRX avec les données fondamentales du comité mixte normes de diffraction des poudres (JCPDS).

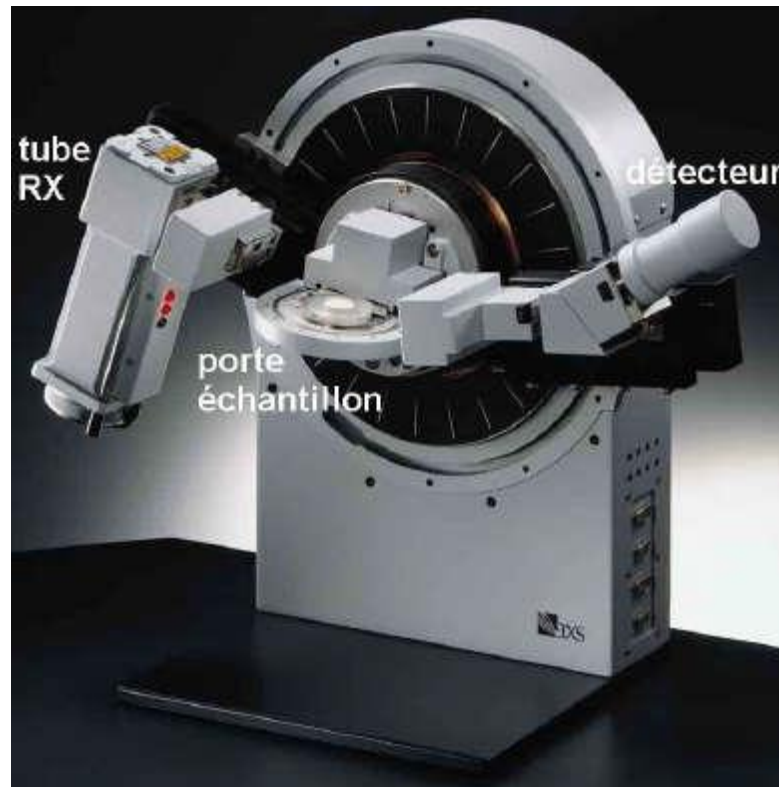


Figure II-4: Diffractomètre à rayons X.

II.2.2.1 Principe

La diffraction des rayons X est basée sur une interférence constructive de monochromatique Rayons X provenant d'un échantillon cristallin. Les rayons X, générés par un tube à rayons cathodiques sont filtré pour produire un rayonnement monochromatique, collimaté et dirigé vers l'échantillon. Les rayons X interagissent principalement avec les électrons dans les atomes, entrent en collision et certains photons du rayon incident sont déviés de l'original.

Les rayons X interfèrent produire de manière constructive et destructive un diagramme de diffraction sur le détecteur. Les rayons X incidents produisent un pic de Bragg si leurs réflexion savaient interférés de manière constructive. Une interférence additive apparaît lorsque la différence de marche est un multiple entier n de la longueur d'onde, cette condition peut être exprimée par la loi de Bragg [Ouh84].

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{II-1})$$

Chapitre II: Méthode d'élaboration et Techniques des caractérisations

Où n est un nombre entier, λ est la longueur d'onde de l'onde incidente, d est l'espacement entre les plans dans le treillis atomique et θ est l'angle entre le rayon incident et le plan de dispersion.

Le diagramme schématique de la diffraction des rayons X est présenté à la figure (figure II.5).

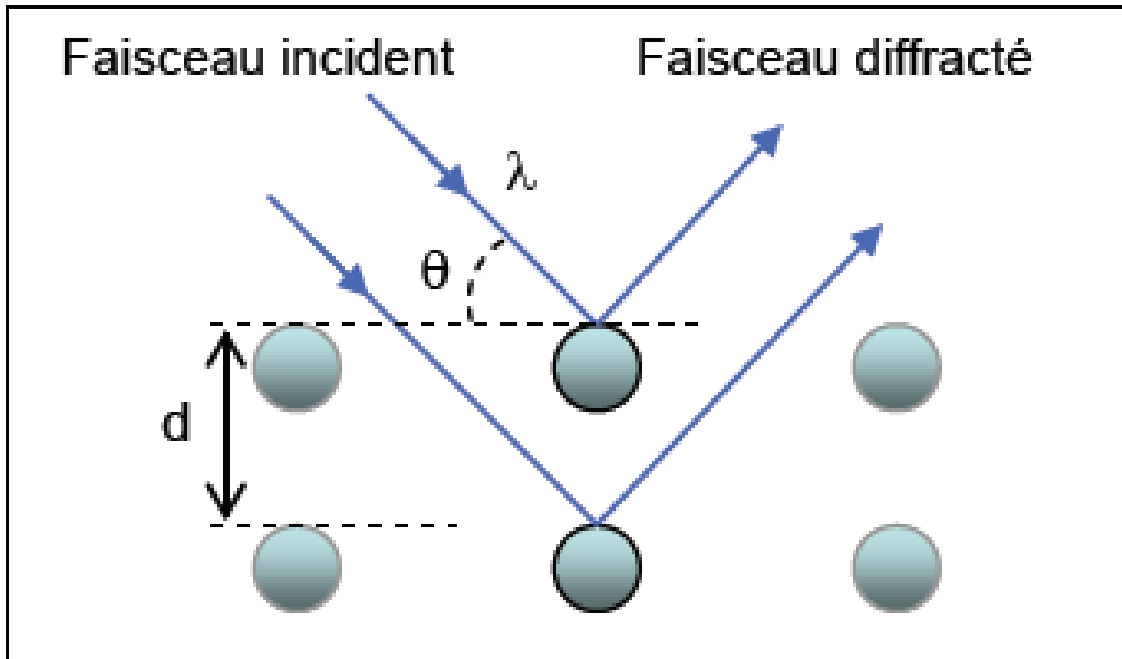


Figure II-5 : Loi de Bragg.

II.2.2.2. Instrumentation

Un diffractomètre à rayons X à poudre typique consiste en une source de rayonnement, monochromateur pour choisir la longueur d'onde, les fentes pour ajuster la forme du faisceau, un échantillon et un détecteur. Un goniomètre est utilisé pour le réglage précis de l'échantillon et bien positionné le détecteur. Le mécanisme de goniomètre supporte l'échantillon et le détecteur, permettant un mouvement précis. Les sources des rayons X les plus communs étant K_α et K_β . Les longueurs d'onde spécifiques sont caractéristiques de matériau cible (Cu, Fe, Mo, Cr). Les monochromateurs et les filtres sont utilisés pour absorber les émissions indésirables avec la longueur d'onde K_β , tout en permettant la longueur d'onde désirée, K_α à traverser. Le rayonnement X le plus couramment utilisé est celui émis par le cuivre, dont la longueur d'onde caractéristique pour le rayonnement K_α est égale à $1,5418 \text{ \AA}$.

Les rayons X sont collimatés et dirigés sur l'échantillon comme indiqué dans le (Figure II-6) Lorsque le faisceau incident frappe un échantillon de poudre, la diffraction se

Chapitre II: Méthode d'élaboration et Techniques des caractérisations

produit toutes les orientations possibles de 2θ . Le faisceau diffracté peut être détecté en utilisant un détecteur mobile tel qu'un compteur Geiger, qui est connecté à un enregistreur graphique. Le compteur est réglé pour balayer sur une plage de valeurs 2θ à une vitesse angulaire constante.

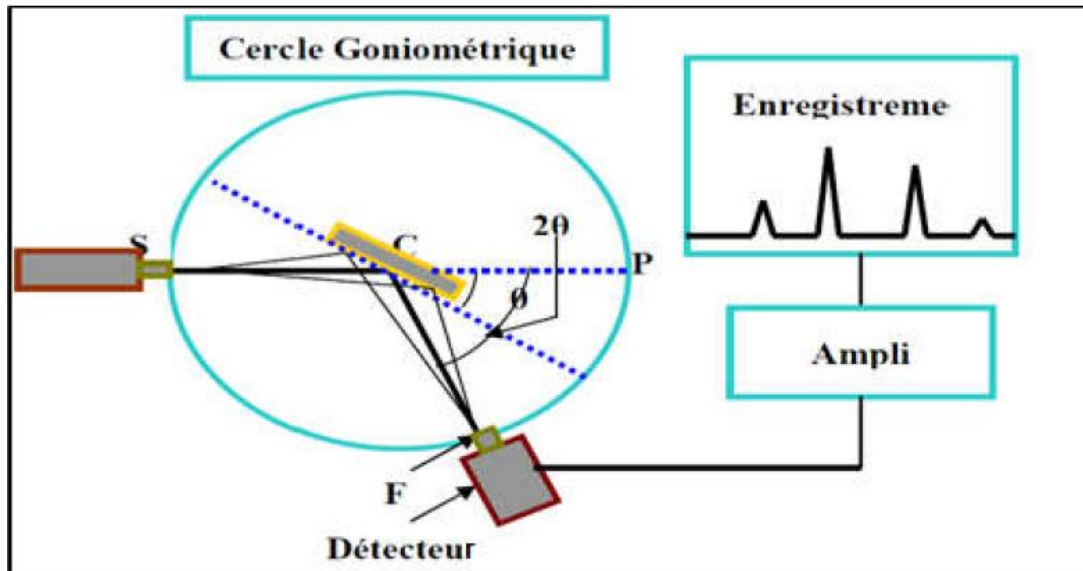


Figure II-6 : Représentation schématique du diffractomètre des rayons X.

II.2.2.3. Analyse des spectres de diffraction de rayons X

Une analyse soignée des diffractogrammes permet d'accéder aux diverses caractéristiques d'un matériau cristallisé :

La position: la détermination des positions des raies permet l'identification de la phase cristalline et le calcul de ses paramètres de maille.

La forme: la forme des raies donne des informations sur la taille des domaines cohérents de diffraction et sur le taux de défauts de structure présents dans l'échantillon.

L'intensité relative: la détermination des intensités relatives des raies permet de remonter à la position des différents atomes dans la maille cristalline.

II.2.2.4. Détermination de la taille moyenne des cristallites

La loi de Debye – Scherrer (Equation II-2) permet de relier directement les raies de diffraction à la taille moyenne des cristaux du solide et d'en avoir une estimation. Dans le cas

Chapitre II: Méthode d'élaboration et Techniques des caractérisations

de particules de faible diamètre déposées sur un support, la moyenne de la taille des cristallites peut être considérée comme le diamètre moyen des particules supportées [Tou07].

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II-2})$$

D : Taille des particules (Å).

β : Largeur angulaire à mi-hauteur(rad).

θ : Angle de Bragg

λ : Longueur d'onde du rayonnement ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$).

II.2.2.5.Applications

- Identification de phases.
- Réflexion ou transmission.
- Analyses quantitatives.
- Détermination des paramètres de maille.
- Contrôle industriel.

II.2.3.Spectroscopie UV-Visible

Ceci se réfère à la spectroscopie d'absorption dans l'ultraviolet et région spectrale visible. Dans cette région du spectre électromagnétique, les molécules subissent une transition électronique. Lorsque des molécules d'échantillon sont exposées à la lumière ayant une énergie ($E = h\nu$ où E est l'énergie en joule, h est la constante de Planck $6.62 \times 10^{-34} \text{ J s}$ et ν est la fréquence en Hertz), qui correspond à une transition électronique possible dans la molécule, une partie de l'énergie lumineuse sera absorbée que l'électron est promu à une énergie orbitale plus élevée. Un spectromètre optique enregistre les longueurs d'onde auxquelles l'absorption se produit, avec le degré d'absorption à chaque longueur d'onde. Le spectre résultant est présenté sous la forme d'un graphique de l'absorbance (A) en fonction de la longueur d'onde λ .

Les propriétés optiques des matériaux peuvent être étudiées à l'aide des spectres UV-Visible.



Figure II-7 : Spectrophotomètre UV-Visible de marque SHIMADZU UV1650 pc à double faisceaux.

II.2.3.1.Principe

La spectrophotométrie UV permet de mesurer l'adsorption de la lumière. Son principe est simple : Un faisceau de lumière de longueur d'onde λ traverse la solution à analyser. En mesurant la différence d'intensité du faisceau entrant et sortant on peut calculer l'intensité lumineuse adsorbée par la solution et en déduire la concentration de la substance absorbante **[Gal]**.

L'absorbance de la lumière par les molécules dans la solution est basée sur la Loi de Berr – Lambert.

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (\text{II-3})$$

$$A = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot b \cdot c \quad (\text{II-4})$$

Où, α coefficient d'absorption du matériau, I_0 est l'intensité du faisceau de référence et I est l'intensité du faisceau d'échantillon, ϵ est le coefficient d'extinction molaire d'unité de ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), b longueur de trajet de l'échantillon en (cm) et c concentration solution donnée exprimée en ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

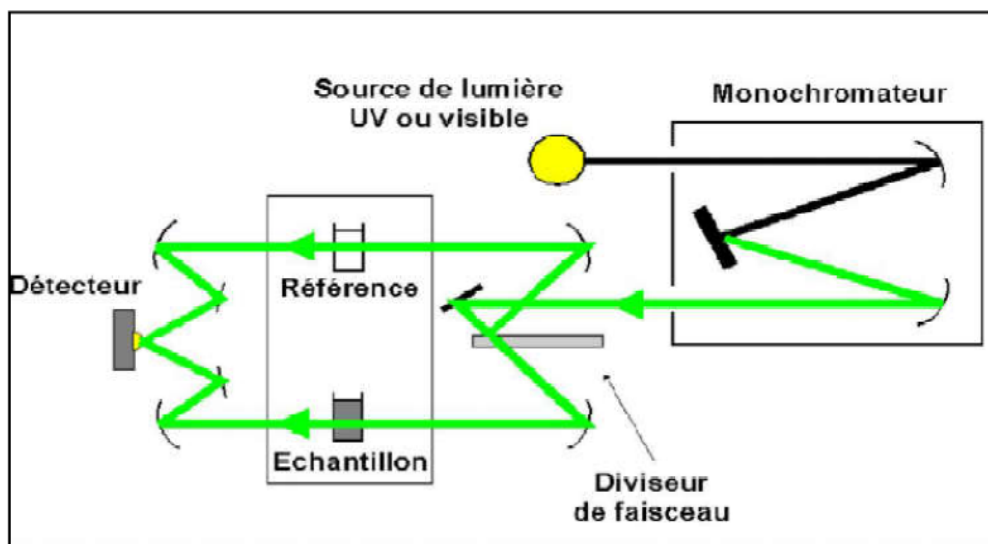


Figure II-8 : Le principe d'UV-Visible.

Les spectres dans l'UV-Visible donnent la transmittance ou l'absorbance de l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde du rayonnement ou parfois du nombre d'onde, son inverse. La transmittance notée T est donnée par (Equation II-5):

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (\text{II-5})$$

Où I_0 est l'intensité incidente et I l'intensité transmise.

L'absorbance A est définie par (Equation II-6) :

$$A = -\log (T) \quad (\text{II-6})$$

2.2.3.2. Instrumentation

Les principaux composants des spectromètres UV-Vis sont une source de lumière, double faisceau (faisceau de référence et d'échantillonnage), un monochromateur, un détecteur et un enregistreur. La source est généralement une lampe à incandescence de tungstène pour visible et lampe à décharge au deutérium pour les mesures UV. La lumière qui sort de la source est divisé en deux faisceaux - la référence et le faisceau d'échantillon comme indiqué dans le (Figure II-9) . Les cellules d'échantillon et de référence sont des récipients rectangulaires en quartz / verre; ils contiennent respectivement la solution (à tester) et le solvant pur.

Le spectromètre enregistre le rapport entre les intensités de faisceau de référence et d'échantillonnage. L'enregistreur trace l'absorbance (A) en fonction de la longueur d'onde λ .

Chapitre II: Méthode d'élaboration et Techniques des caractérisations

l'échantillon est préparé en une pâte, puis dissous dans le solvant pour faire une solution d'échantillon dilué. La solution d'échantillon est remplie pour marquer la ligne de la cellule d'échantillon. Dans le travail présent, Les analyses d'absorption UV - visible ont été réalisées par UV-Visible de marque SHIMADZU UV1650 pc à double faisceaux. Utilisant de l'éthanol en tant que milieu dispersant.

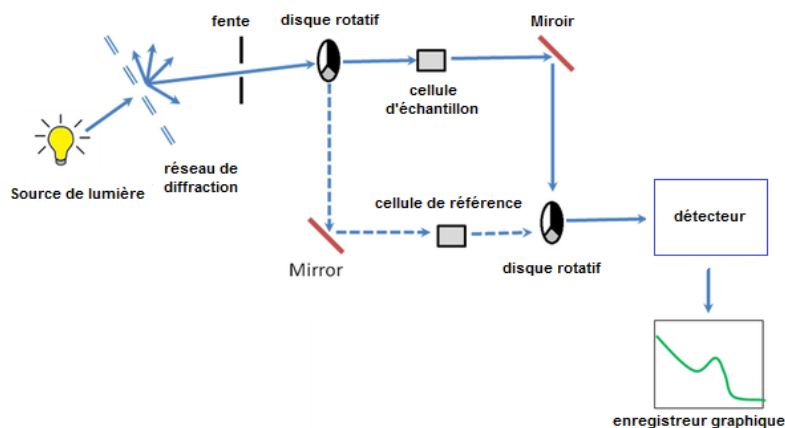


Figure II-9 : Schéma fonctionnel d'un double faisceau UV – visible Spectrophotomètre.

II.2.3.3.Applications

- Identification de gap optique.
- absorption ou transmission.
- Analyses qualitatives.
- Détermination des propriétés optiques.
- Contrôle industriel.

II.2.4 Spectroscopie infrarouge transformée de fourrier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge (IR) est l'un des outils puissants pour identification de composé en faisant correspondre le spectre de composé inconnu avec spectre de référence (empreinte digitale), identification des groupes fonctionnels en substances [Hes97]. La région IR du spectre électromagnétique est considérée comme couvrant la gamme environ de 50 à 12 500 cm^{-1} . Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine de vibration des molécules.



Figure II-10 : Spectroscopie Infrarouge de marque Alpha Bruker (FTIR-8400).

II.2.4.1.Principe

Lorsque la lumière infrarouge est passée à travers un échantillon de composé organique, certaines fréquences sont absorbées, tandis que d'autres fréquences sont transmises sans être absorbé. Les transitions impliquées dans l'absorption infrarouge sont associées à changements vibrationnels dans la molécule. Différents liens / groupes fonctionnels ont différentes fréquences vibratoires et donc la présence de ces liaisons dans une molécule peut être détecté en identifiant cette fréquence caractéristique comme une bande d'absorption dans le spectre infrarouge. Le tracé entre la transmittance et la fréquence est appelé spectre infrarouge.

II.2.4.2.Instrumentation

Les spectromètres à transformée de Fourier ont récemment remplacé les dispersifs instruments pour la plupart des applications en raison de leur vitesse et sensibilité supérieures. Ils ont considérablement étendu les capacités de la spectroscopie infrarouge et ont été appliquées à des nombreux domaines qui sont très difficiles ou presque impossible à analyser par dispersion instruments. Au lieu de visualiser séquentiellement chaque fréquence composante, comme dans un Spectromètre IR dispersif, toutes les fréquences sont examinées simultanément à Fourier transformer la spectroscopie infrarouge (FTIR). Il y a trois spectromètres de base composants dans un Système FT: source de rayonnement,

Chapitre II: Méthode d'élaboration et Techniques des caractérisations

interféromètre et détecteur. Le diagramme fonctionnel du spectromètre FTIR est représenté sur la (figure II-11) leur rayonnement d'une source est d'abord dirigé dans un interféromètre, où il est divisé, puis recombinaison après que les faisceaux divisés voyagent différents chemins optiques générer des interférences constructives et destructives. Ensuite, le faisceau résultant passe à travers le compartiment de l'échantillon et atteint le détecteur.

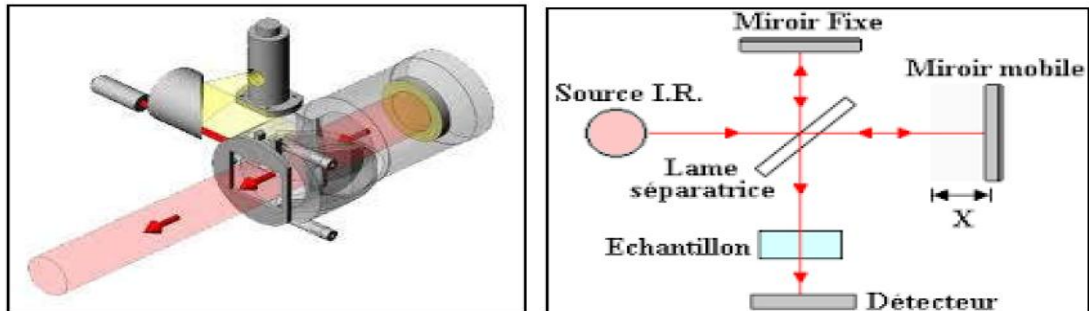


Figure II-11 : Schéma de principe de fonctionnement de FT-IR.

II.2.4.3.Applications

- La détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques.
- l'identification des fonctions chimiques présentes dans l'échantillon.
- Analyses qualitatives.
- Contrôle industriel

Chapitre III: Résultats et Discussion

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1.Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter et discuter les résultats obtenus dans notre travail, où nous avons étudié les propriétés structurales et optiques d'oxyde de calcium (CaO) dopé par le nitrate de lithium (LiNO_3) préparés par la technique Sol-gel. Les poudres obtenues ont été caractérisées par différentes techniques. La diffraction des rayons X pour étudier de la structure cristalline et la taille des grains. La spectroscopie UV-Visible pour déterminer les propriétés optiques et le gap optique. La spectroscopie FT-IR pour l'identification de groupe fonctionnel présenté dans nos échantillons.

III.2.Préparation des échantillons

Dans la préparation des solutions nous avons utilisé comme précurseur de base les nitrates de calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et pour dopage les nitrates de lithium (LiNO_3). Au début nous avons pris 66.8 g du $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ dans 200ml de l'eau distillé, puis on met cette solution sous l'agitation magnétique pendant 24 heures, à la température ambiante. L'étape suivante consiste à préparer quatre échantillons ; le premier est le CaO pur, et les autres sont des échantillons dopés par différentes concentrations des ions Li^{2+} , Ensuite nous avons sécher nos échantillons, on utilise un Etuve de 120°C pendant 72h.

La dernière étape consiste à calciner nos poudres a la température comprises entre 80 et 120°C .

Le tableau ci-dessous (tableau III.1) récapitule les quantités du lithium utilisées dans le dopage Li^{2+} .

Echantillon	La masse (g) du dopant Li^{+2}
Echantillon (1) CaO pur	0
Echantillon (2) CaO: Li	0.0153 g
Echantillon (3) CaO: Li	0.0972 g
Echantillon (4) CaO: Li	0.1 g

Tableau III-1 : Différentes masses des dopants pour le CaO.

Chapitre III : Résultats et discussion

Le protocole d'élaboration est représenté comme suivant :

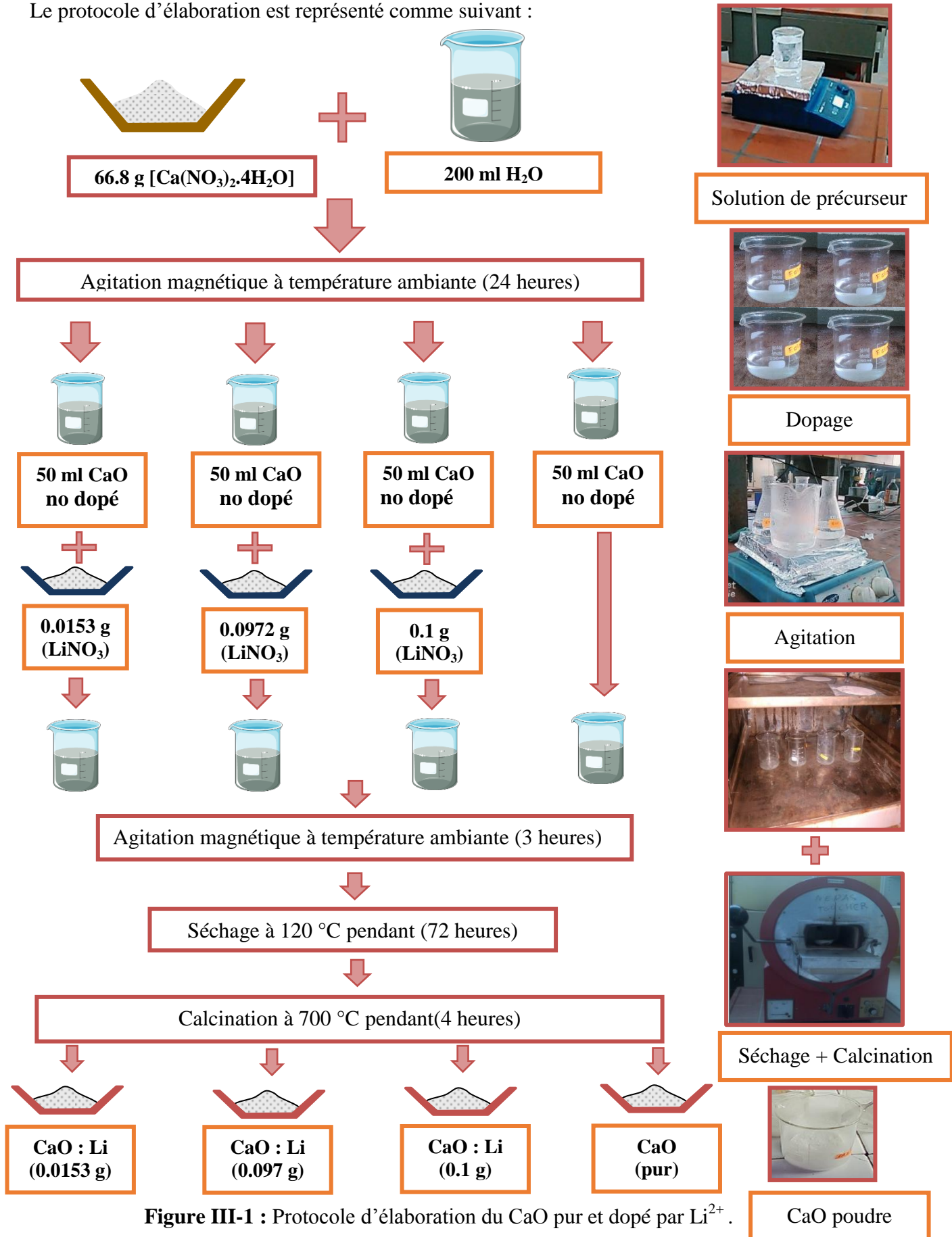


Figure III-1 : Protocole d'élaboration du CaO pur et dopé par Li^{2+} .

Chapitre III : Résultats et discussion

III.3.Spectroscopie UV-visible

III.3.1. la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde (λ)

Les mesures UV-Visibles, ont été effectuées au laboratoire de Génie Physique, à l'Université Ibn Khaldoun de Tiaret pour cette raison nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-Visible de marque SHIMADZU UV-1650-PC à double faisceaux dont la gamme spectrale allant du 200 au 800 nm.

La figure ci-dessous (Figures III.2) représente la variation de la transmittance (T) en fonction de la longueur d'onde (λ) de l'oxyde de calcium (CaO) pur et dopé par différentes concentration des ions du lithium (Li^{2+}).A partir de ces courbes on observe que nos échantillons ont une forte transmittance dans le domaine visible (400-800 nm) par contre elle montrent une forte d'absorbance dans le domaine Ultra -Violet (200-400 nm).

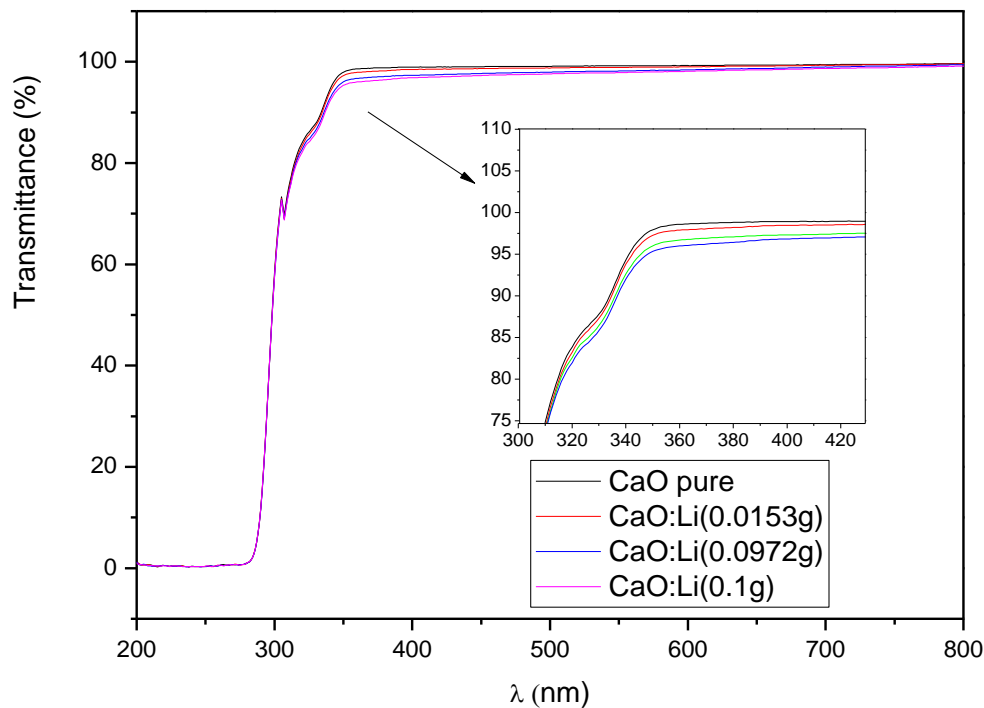


Figure III-2 : Variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde du CaO pur et dopés par différentes concentration des ions du lithium (Li^{2+}).

La figure ci-dessous (figure III.3) montre l'influence de la concentration des ions Li^{2+} sur les spectres de transmittance.

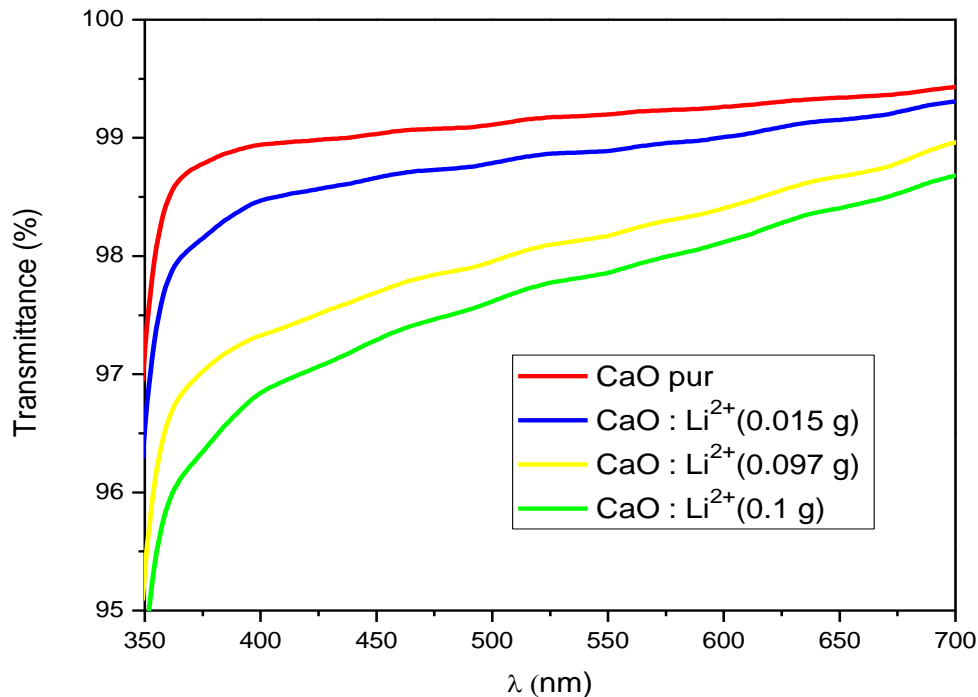


Figure III-3 : Influence de la concentration des ions Li^{2+} sur les spectre de transmittance.

III.3.2. Détermination du gap optique

la connaissance de la valeur de l'énergie de gap optique E_g , est très importante pour identifier la catégories de nos échantillons synthétisé (conducteur-semi-conducteur et isolant) ce la implique du valeur de E_g en se basant sur la relation de la loi de tauc:

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{III-1})$$

Avec :

A : est une constante.

h : est la constante de Planck égale à $6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s.

α :le coefficient d'absorption (cm^{-1}).

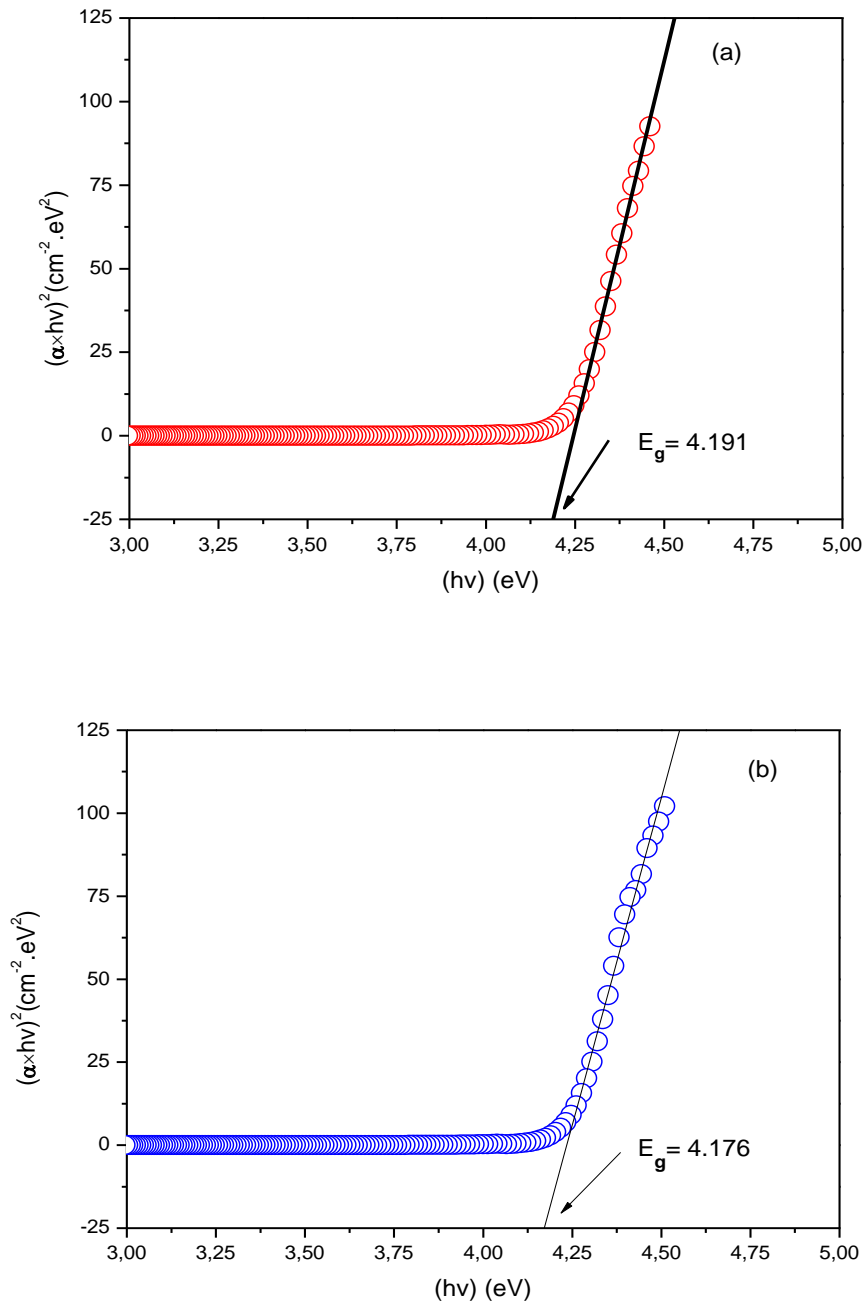
ν : la fréquence en hertz (Hz).

E_g : l'énergie de gap (eV).

Chapitre III : Résultats et discussion

Ce dernier est cette méthode est cette basé sur le trace de la densité optique $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie $(h\nu)$ représentées dans les figures ci-dessous (Figures III. 4).

Le gap optique est déterminé par le point d'intersection de la tangente de la courbe avec l'axe des énergies.



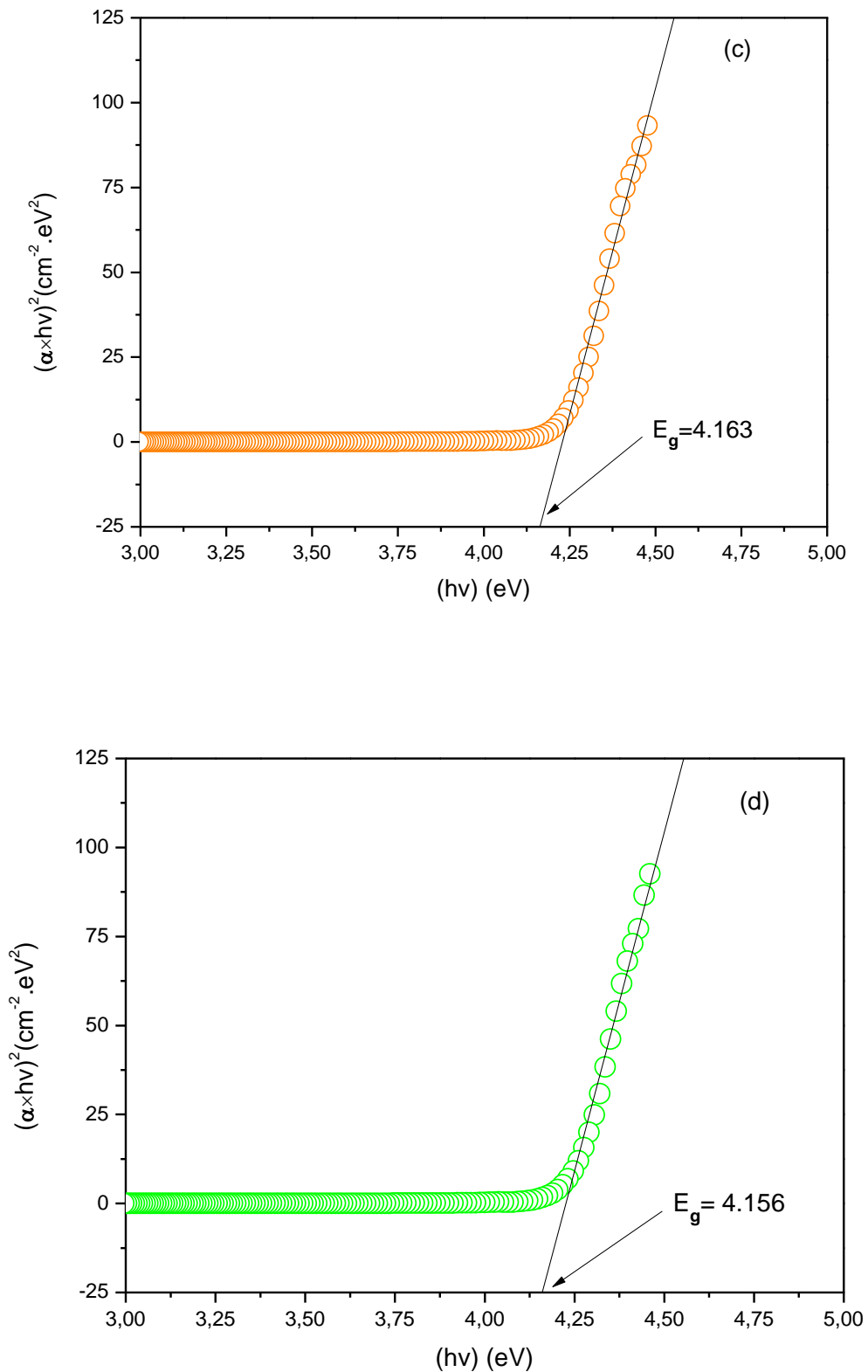


Figure III-4 : Tracé de la densité optique en fonction de l'énergie pour (a) :CaO pur, (b) :CaO dopé Li^{2+} (0.0153 g), (c) :CaO dopé Li^{2+} (0.0972 g), (d) :CaO dopé Li^{2+} (0.1g) .

Chapitre III : Résultats et discussion

Les valeurs du gap obtenues sont récapitulées dans le tableau ci-dessous (tableau III.2) :

Echantillon	E_g (eV)
CaO pur	4.191
CaO: Li (0.0153 g)	4.176
CaO: Li (0.0972 g)	4.163
CaO: Li (0.1 g)	4.152

Tableau III-2 : Valeurs du gap optique calculé à partir de la relation de Tauc.

A partir de ces valeurs, on observe que le gap optique diminue de (4.191 eV à 4.156 eV) au fur et à mesure que la concentration des ions (Li^{2+}) augmente. Pour mieux voir l'influence de la concentration du dopage sur le gap optique nous avons présenté sur la figure ci-dessous (figure III.5) La variation de E_g en fonction de la concentration d'ions (Li^{2+}).

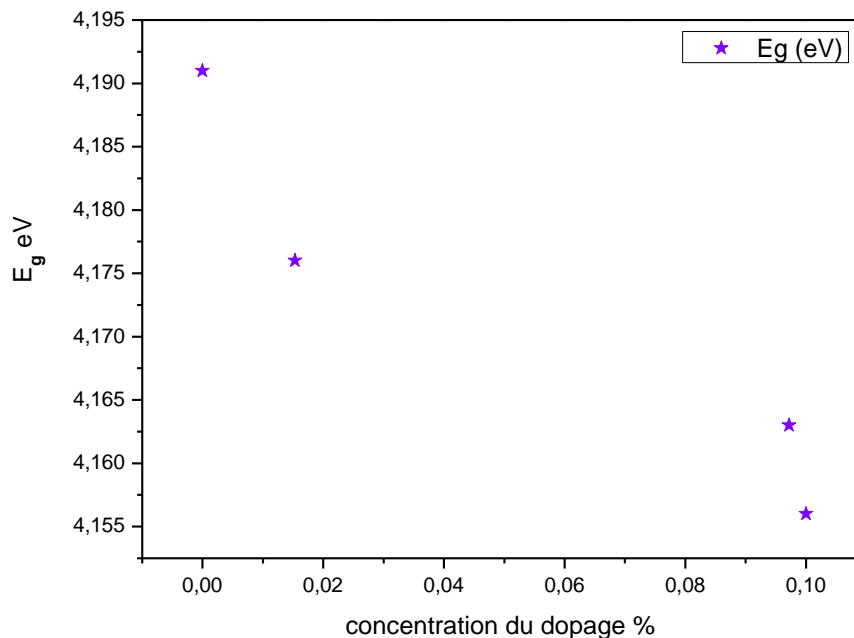


Figure III-5 : l'influence de la concentration de dopage %.

III.3.3. Coefficient d'absorption

A partir du spectre de transmission (T), nous avons le coefficient d'absorption des poudres CaO, on peut aussi calculer le coefficient d'absorption α pour nos échantillons en utilisant la relation de B er - Lambert:

$$T = e^{-\alpha d}; \quad \alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{T(\%)} \quad (\text{III-2})$$

avec:

α : Le coefficient d'absorption (cm^{-1})

T : La transmittance (%)

d : L'épaisseur (cm).

La figure ci-dessous (figure III.6) représente la variation des coefficients d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour nos échantillons pur et dopés par différentes concentrations des ions Li^{2+} .

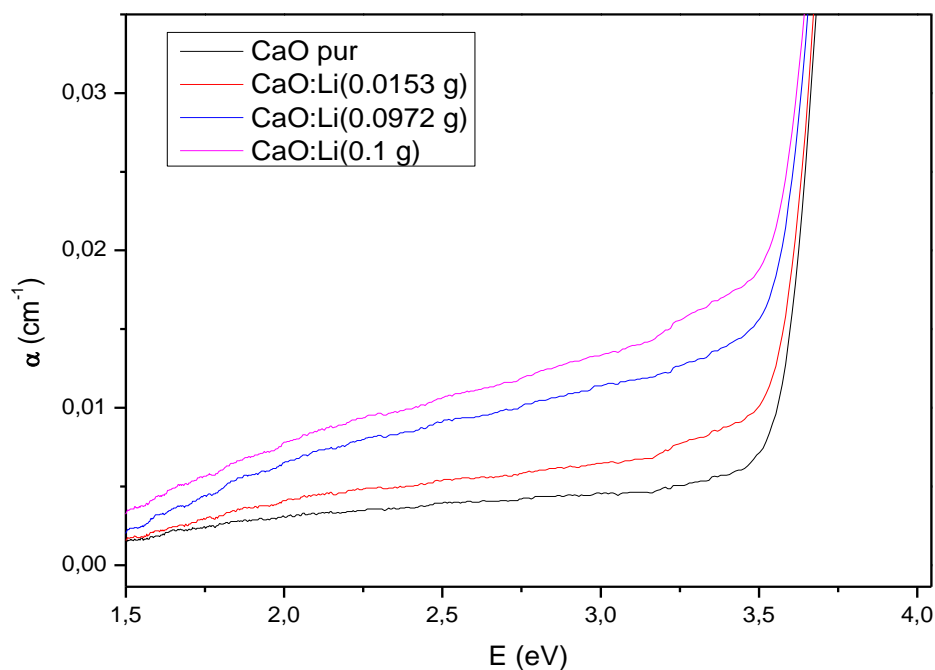


Figure III-6 : Variation des coefficients d'absorption en fonction de l'énergie.

Chapitre III : Résultats et discussion

III.4. La spectroscopie infrarouge (FT-IR)

La spectroscopie infrarouge est une spectroscopie d'absorption mettant en jeu des radiations dont le domaine de longueur d'onde est compris entre 2,5 μm et 16 μm .

Elle peut être employée pour l'identification de composés ou pour vérifier la pureté d'une substance synthétisée.

III.4.1. Préparation de l'échantillon caractérisé

La méthode de préparation consiste à obtenir des pastilles par compression des échantillons avec du bromure de potassium pur (KBr) comme suit :

1^{er} étape : On mélange 75% de bromure de potassium pur (KBr) et 25% de nos poudres de CaO et on sèche ces mélanges à température de 80 °C pendant 30 mn.

2^{ème} étape : On fixe ce mélange dans une cellule qui sera pressée hydrauliquement sous une pression de 60KN.

On obtient des pastilles à faible épaisseur (0.5 à 2 mm), Ces dernières doivent être placées sur le trajet du faisceau IR de domaine de nombre d'ondes compris entre 400 et 4000 cm^{-1} .

la pastilleuse utilisée dans notre travail est représentée dans la figure ci-dessous (figure III.7)



Figure III-7 : représentation de la pastilleuse utilisée pour compresser la poudre.

Chapitre III : Résultats et discussion

La (figure III.8) représente la variation de la transmittance (T) en fonction de nombre d'onde (σ) de l'oxyde de calcium (CaO) pur et dopés par différentes concentration du lithium (Li^{2+}).

Une large bande est observée à 450 cm^{-1} , attribués à la vibration Ca-O et le pic à 799.1 cm^{-1} est due à la vibration Li-O.

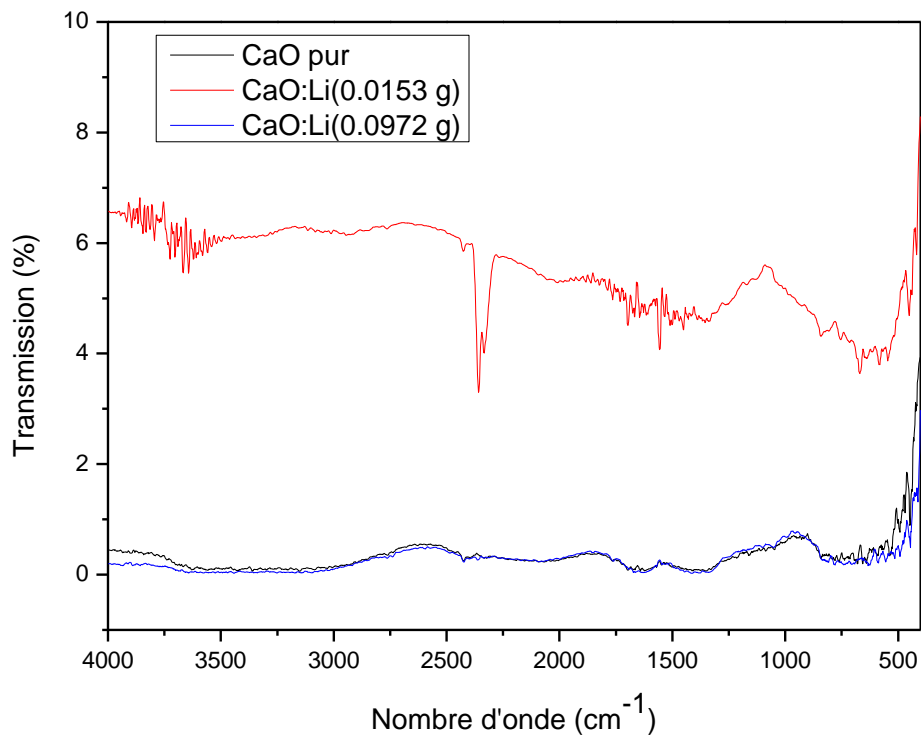
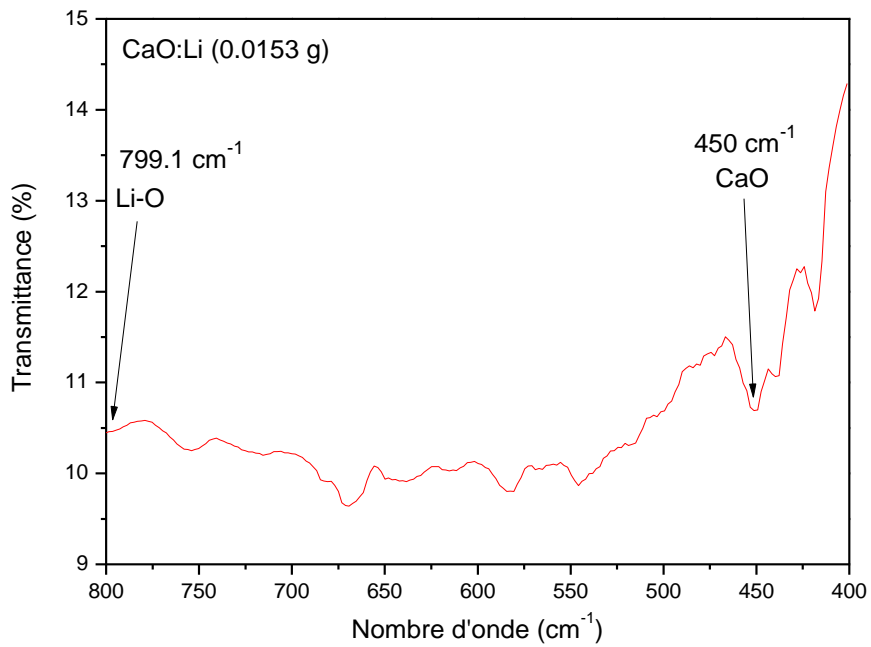
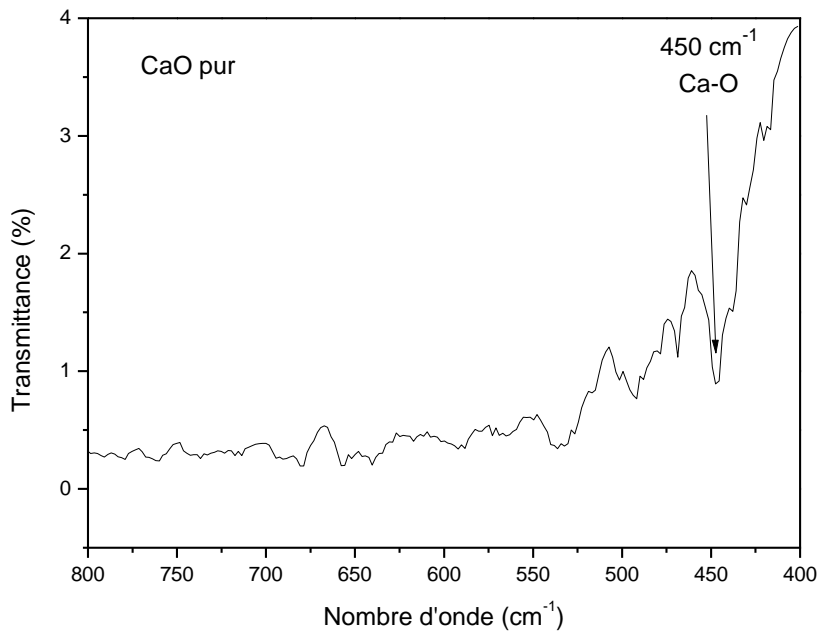


Figure III-8 : Variation de la transmittance (T) en fonction de nombre d'onde de l'oxyde de calcium(CaO) pur et dopé par différentes concentration du lithium.

Pour mieux voir les différents complexes dans nos échantillon nous allons présenté sur la (figure III.9) la liaison qui correspond à chaque groupe fonctionnel.

Chapitre III : Résultats et discussion



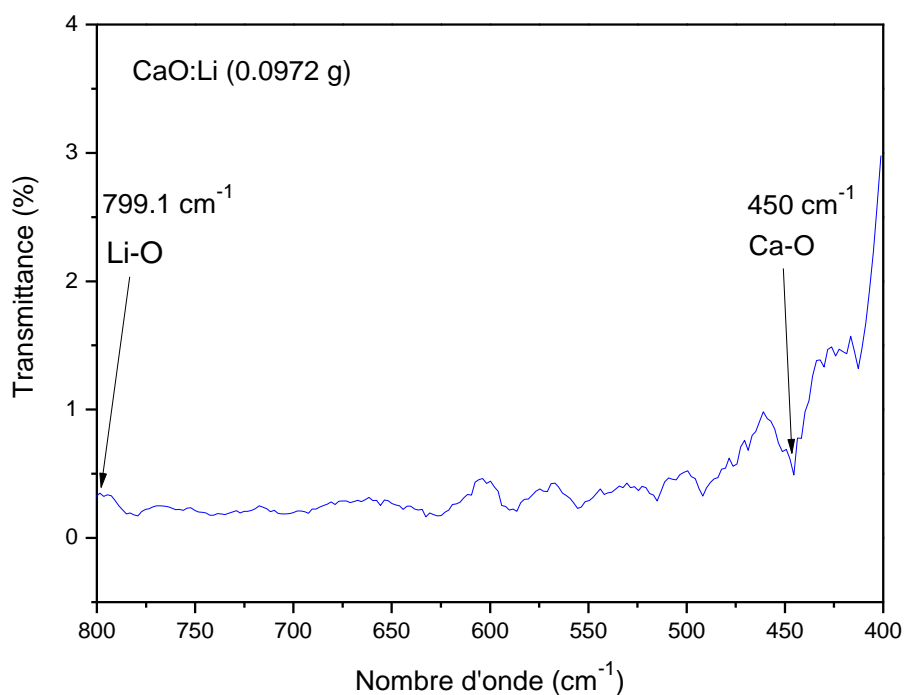


Figure III-9 : Variation de la transmittance (T) FT-IR en fonction du nombre d'onde de l'oxyde calcium (CaO) dopés par différentes concentration des ions (Li²⁺).

Le (tableau III.3), ci-dessous récapitule les différentes liaisons pour les différents complexes présentent dans nos échantillons :

Echantillon	Complexe	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Référence
CaO pur	Ca-O	450	[Sad 13]
CaO :Li (0.0153g)	Li- O	799.1	[And94] [Yam93]
CaO :Li (0.0972g)			

Tableau III-3: Les liaisons et leurs nombres d'ondes associées pour nos échantillons synthétisés.

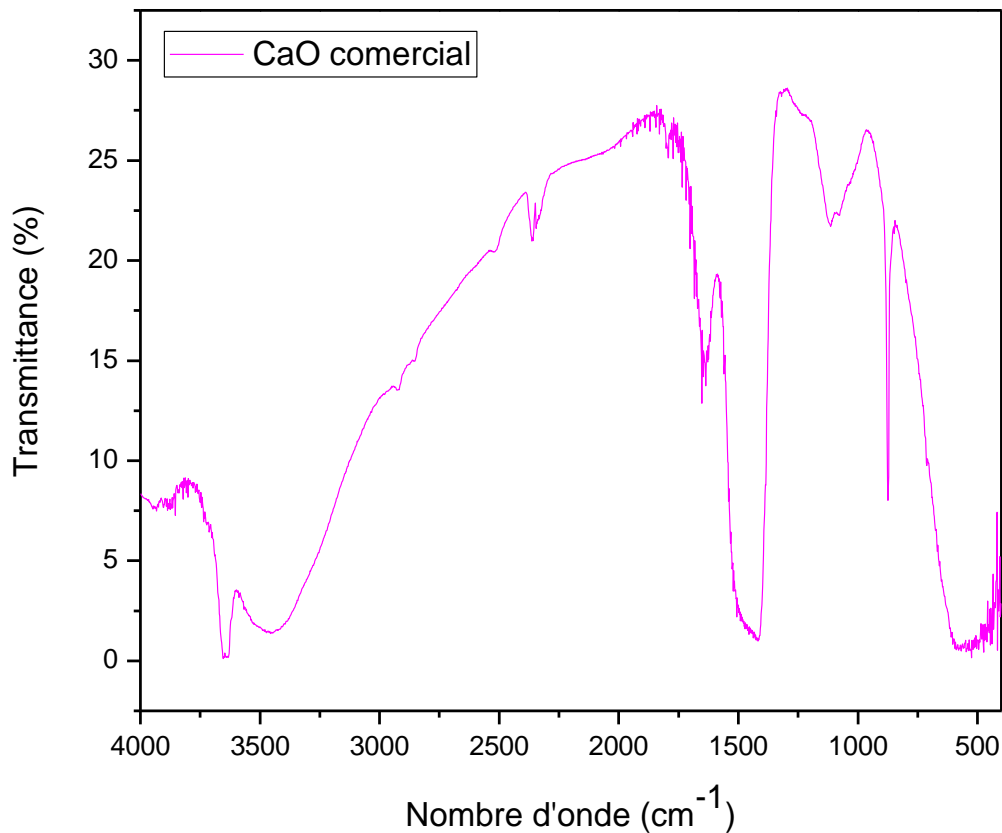


Figure III-10 : Variation de la transmittance (T) FT-IR en fonction de nombre d'onde de l'oxyde calcium (CaO) commercial.

III.5. La diffraction des rayons X

Les mesures DRX ont été effectuées au sein du laboratoire de graduation du Département de Chimie, Faculté des Sciences de la Matière à l'Université Ibn Khaldoun de Tiaret.

La figure ci-dessous (figure III.10) représente le diffractogramme (DRX), d'oxyde de calcium (CaO) pur et dopé par (0.1 g) des ions du lithium (Li²⁺).

Ces diffractogramme montre une bonne cristallinité de nos échantillons synthétisés.

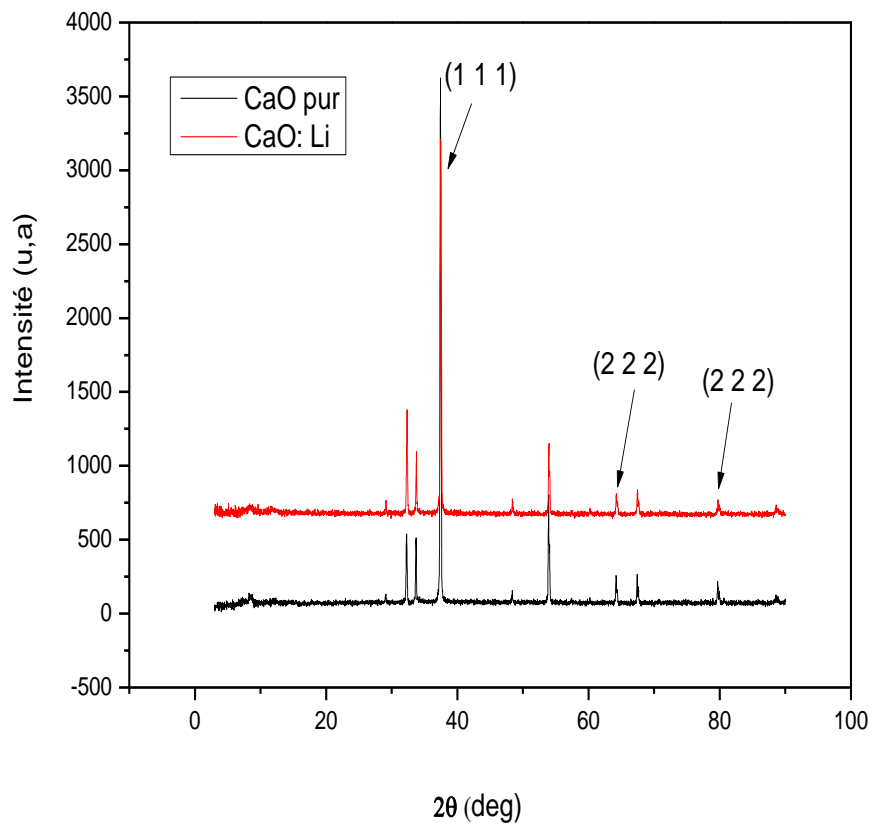


Figure III-11 : diffractogramme DRX de l'oxyde de calcium pur et dopé par (0.1 g) des ions Li^{2+} .

En se basant sur la base COD (Crystallography Open Data base) et la card JCPDS (77–2376) de CaO, nous avons constaté que nos échantillons cristallisent dans la structure cubique de paramètre de maille sont : $a = 4.801 \text{ \AA}$.

III.5.1. La taille de particules (D) :

La taille de particule (D) est liée directement à la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic principale (111) par la relation de Debye et Scherrer, cette relation est donnée par :

$$\mathbf{D} = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{III-3})$$

D : la Taille des particules (\AA).

β : la Largeur angulaire à mi-hauteur la pic principal (rd).

λ : la Longueur d'onde du rayonnement ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$).

θ : l'angle de diffraction de pic principale (deg).

Chapitre III : Résultats et discussion

Les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau ci-dessous (Tableau III.4)

Les échantillons	2θ (deg)	$d_{hkl}(\text{Å})$	(h k l)	β (rd)	D(Å)
CaO pur	37.43	2.77	(111)	0.0033	443.44
CaO: Li (0.1 g)	37.47	2.77	(111)	0.0031	472.11

Tableau III-4: Paramètres cristallographiques calculés à partir du diffractogramme DRX.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Dans ce travail des poudres d'oxyde de calcium (CaO) ont été synthétisées par le procédé Sol-gel.

Dans la deuxième partie de ce travail nous avons procédé à la technique de dopage pour voir l'influence de la concentration des ions Li^{2+} sur les propriétés optiques du CaO.

A propos la spectroscopie UV-Visible, nous avons remarqué que la transmittance diminue suite à l'augmentation de la concentration du dopant Li^{2+} dans la matrice CaO.

L'ensemble des échantillons montrent une forte transmittance dans le domaine visible, avec une transmittance maximale autour de 99% pour le CaO pur.

Les valeurs du gap optique ont été calculées par la formule théorique proposée par Tauc, les valeurs obtenues montrent clairement que nos échantillons appartiennent à la famille des isolants avec une énergie moyenne du gap de l'ordre de 4.191 eV pour le CaO pur et 4.152 eV pour le CaO: Li^{2+} (0.1 g).

A propos la spectroscopie FT-IR, nous avons déterminé les fréquences de vibration des différentes liaisons (Ca-O, Li-O) présentent dans nos échantillons pur et dopés.

L'analyse par la technique DRX montre que les deux diffractogrammes de nos échantillons CaO ont une bonne cristallinité. Et on constat que le CaO est cristallisé dans la structure cubique (JCPDS(77-2376)) dont les paramètres de maille sont :

$a = 4.801 \text{ \AA}$ et un groupe d'espace $\text{Fm}3\text{m}$.

La taille de particules (D) est déterminée par la formule de Debye-Scherrer, est liée directement à la largeur à mi hauteur (FWHM) du pic principal (111), la valeur de la taille des particules (D) pour le CaO pur est égale à 443.44 Å , et 472.11 Å pour le CaO : Li^{2+} (0.1 g).

Bibliographiques Générales

Références

- [Ala91] Alain C. Pierre, Sol-gel processing of ceramic powders, Ceramic Bulletin, Vol. 70, N° C 8, pp. 1281 (1991).
- [Alb08] E.L. Albuquerque¹ and M.S. Vasconcelos² Journal of Physics: Conference Series **100** (2008).
- [And94] L. Andrews, W. Saffell, and J.T. Yustein, Chem. Phys. 189, 343 (1994).
- [Bat92] M. Bathat thèse de Doctorat, Lyon (1992).
- [Cot00] L. Cot, A. Ayrat, J. Durand, C. Guizard, N. Hovnanian, A. Julbe, A. Larbot, Solid State Sciences 3(2) 313 (2000).
- [Dav08] David R. Lide, *Handbook of chemistry and physics*, Boca Raton CRC, 2008, p 2736 .
- [Dev03] T. Devers, I. Kanté, L. Allam and V. Fleury, J. Non-Cryst. Solids 321 (1-2) (2003) 73-80
- [Dim90] R. Di Maggio, P. Scardi and A. Tomasi, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 180 (1990).
- [Ert08] G.Ertl, H.Knözinger, F.Schüth, J. Weitkamp, Handbook of Heterogeneous Catalysis: Second, completely Revised and Enlarged Edition. WILEY-VCH ed.; 2008; 'Vol.' 1, p3867.
- [Hes97] M. Hesse. H. Meier. B. Zeeh. *Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique*. Masson. Paris, 1997.
- [Kle98] L.C. Klein, *Sol-Gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics and specialty shapes*, Noyes Publication, New Jersey (1998).
- [Gal] Galez P., Tamet F., Poulet G., Brondex A., Techniques Spectroscopiques d'analyse (1994)
- [Gal89] D. Gallagher and T. A. Ring: Sol-gel processing of ceramic films, Chimia 43, 298 (1989).
- [Gui91] C. Guizard, Ecole d'été sol-gel, Tome 1. Centre National de la recherche Scientifique, Oléron 15-20 septembre (1991).
- [Mdl74] O. Müller, R. Roy, the Major Ternary Structural Families, Springer, New York, (1974).

Références

- [Sha87]** M. Shane and M. L. Mecartney, J. of Non-Crys. Solids, 91, 262 (1987).
- [Ran90]** S. Randall Holmes-Farley and L. C. Yanyo, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 180 (1990).
- [Tay90]** D.J. Taylor, B.D. Fabes et M.G. Steinthal, Mat. Res. Soc. Proc., 180, 1047 (1990).
- [Tur91]** Turner Carl-W., Sol-gel process principales and applications, Ceramic Bulletin, Vol. 70. N°. 9, pp. 1487-1490(1991).
- [Poi98]** J. P. Poilot, F. Chaput, L. Malier, A. Brun, Y. Lévy et J.-P. Galaup. Images de la physique, 44 (1998).
- [Tou07]** Toufic Jean Daou<<Synthèse et fonctionnalisation de nanoparticules d'oxydes de fer magnétiques>>thèse de doctorat, Université Strasbourg I – louis pasteur, année 2007.
- [Ouh84]** R. Ouhs, Eléments de Radiocristallographie (1984)
- [Sad13]** M. Sadeghi, M. H. Husseini, Journal of Applied Chemical Research, 7, 39 (2013).
- [Yam93]** C. Yamada and E. Hirota, J. Chem. Phys. 99, 8489(1993).

RESUME

L'oxyde de calcium (CaO) est un matériau inorganique connu depuis plusieurs années grâce à leurs vastes applications dans divers domaines technologiques.

L'objectif de ce travail consiste à synthétiser et caractériser des poudres d'oxyde de calcium (CaO) pur et dopées par différentes concentrations des ions du lithium (Li^{2+}).

Leurs propriétés physiques seront étudiées par différentes techniques de caractérisation tels que la spectroscopie UV-Visible, la spectroscopie FT-IR et la diffraction des rayons X (DRX).

A propos la spectroscopie UV-Visible, nous avons remarqué que la transmittance diminue suite à l'augmentation de la concentration du dopant Li^{2+} dans la matrice CaO.

L'ensemble des échantillons montrent une forte transmittance dans le domaine visible, avec une transmittance maximale autour de 99% pour le CaO pur.

A propos la spectroscopie FT-IR, nous avons déterminé les fréquences de vibration des différentes liaisons (Ca-O, Li-O) présentent dans nos échantillons pur et dopés.

L'analyse par la technique DRX montre que les deux diffractogrammes de nos échantillons CaO ont une bonne cristallinité.

ABSTRACT

Calcium oxide (CaO) is an inorganic material that has been known for several years due to its extensive applications in various technological fields.

The objective of this work is to synthesize and characterize pure calcium oxide (CaO) powders doped with different concentrations of lithium ions (Li^{2+}).

Their physical properties will be studied by various characterization techniques such as UV-Visible spectroscopy, FT-IR spectroscopy and X-ray diffraction (XRD).

With regard to UV-Visible spectroscopy, we have noticed that transmittance decreases as a result of the increase in the concentration of the dopant Li^{2+} in the CaO matrix.

All the samples show a high transmittance in the visible domain, with a maximum transmittance around 99% for pure CaO.

With regard to FT-IR spectroscopy, we have determined the vibrational frequencies of the various bonds (Ca-O, Li-O) present in our pure and doped samples.

Analysis by the DRX technique shows that the two diffractograms of our CAD samples have good crystallinity.

المخلص

أكسيد الكالسيوم (CaO) المواد غير العضوية المعروفة منذ عدة سنوات بسبب تطبيقات واسعة في مختلف المجالات التكنولوجية. الهدف من هذا العمل هو توليف وتوصيف نقية أكسيد الكالسيوم (CaO) مساحيق مخدر مع تركيزات مختلفة من أيونات الليثيوم (Li^{2+}).

خصائصها الفيزيائية سيتم دراستها من قبل مختلف تقنيات توصيف مثل الأشعة فوق البنفسجية-المرئية الطيفي ، FT-IR الطيفي و حيود الأشعة السينية (XRD).

وفيما يتعلق الأشعة فوق البنفسجية-المرئية الطيفي ، وقد لاحظنا أن يقلل من نفاذية نتيجة زيادة في تركيز يستعمل Li^{2+} في تساو مصفوفة . جميع العينات تظهر نفاذية عالية في الظاهر المجال كحد أقصى نفاذية حوالي 99% نقية.

وفيما يتعلق FT-IR الطيفي ، يجب تحديد ترددات الذبذبات المختلفة السندات (Ca-O) س لى (O-الموجودة في نقي و مخدر العينات . تحليل DRX تقنية تبين أن اثنين من (diffractograms) من CaO عينات جيدة كريستالينيتي.