

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



*Faculté des Sciences et de la Matière*  
*Département de Chimie*

*Mémoire de Master*

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie des Matériaux

**Présenté par :**

M<sup>elle</sup> : HAMDANI Hanane

*Thème :*

*Synthèse et caractérisation des  
nanoparticules de  $SrMn_2O_4$*

*Soutenu le : ...*

*Devant le jury :*

<b>Pr. BENHEBAL Hadj (Pr)</b>	<b>Président</b>	<b>UIK -Tiaret</b>
<b>Dr. CHOUGUI Abed Elkader (M.C.A)</b>	<b>Examineur</b>	<b>UIK -Tiaret</b>
<b>Dr. SOUALMI Saida (M.C.A)</b>	<b>Encadrante</b>	<b>UIK -Tiaret</b>

*Année universitaire : 2022/2023*



# Remerciement



*Avant tout, je remercie ALLAH le tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté, la force de mener à terme ce présent travail.*

*A mon encadrante, Dr SOUALMI Saida*

*C'est avec un grand plaisir que je suis adressée à vous dans le but de bénéficier de votre encadrement et j'étais très touchée par l'honneur que vous m'avez fait en acceptant de me confier ce travail.*

*Merci de m'avoir guidé long de ce travail, merci pour l'accueil aimable et bienveillant que vous m'avez réservé à chaque fois.*

*Veillez accepter, dans ce travail l'assurance de mon estime et de mon profond respect. Vos qualités humaines et professionnelles jointes à votre compétence et votre dévouement pour votre profession seront pour moi un exemple à suivre dans l'exercice de cette honorable mission.*

*Je remercie vivement le professeur BENHEBAL HADJ pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant de présider le jury de soutenance de ce mémoire.*

*Je remercie également Monsieur Dr CHOUGUI Abed Elkader d'avoir accepté d'examiner mon travail.*

*Je voudrais remercier toute l'équipe du Laboratoire : Khaldia, Nadia*

*Je remercie aussi les futurs docteurs en chimie : Nacira, Hadjer,*

*Warda, Khawla*

*je ne peux pas oublier les personnes qui m'ont épaulé et aidé dans les moments difficiles, mes très chers parents.*



# *Dédicace*

*J'ai le grand honneur de dédie ce modeste travail à ceux qui ont tout sacrifié pour moi « mes chers parents ». Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours.*

## ***A mes sœurs***

*Ahlem, Nasira, Sanaa*

## ***A leurs enfants***

*Hanane, Nacer, Rahaf, Fares, Sara*

## ***A mes chères amies***

*Sirine, Chafika, Fatima, Narimen, Nesrin, Hayame*

*A toute les promotions « Chimie des matériaux et Chimie organique ».*

*A tous les professeurs qui m'ont enseigné.*



*Hanane*



# *Sommaire*



Listedesfigures .....	(i)
Liste destableaux .....	(ii)
Listedessymbolesetabréviation .....	(iii)
INTRODUCTION GENERALE.....	1
<b>CHAPITREI:Etudebibliographique</b> .....	3
I.1. Introduction.....	4
I.2. Généralitéssurlesoxydesmixtes .....	4
I.3. Classificationdes oxydesmixtes .....	4
I.3.1. Classification chimique .....	4
I.3.2. Classificationstructurale .....	5
I.4. Descriptiondela structurespinelle .....	7
I.4.1. Historique.....	7
I.4.2. Catégoriesdespinelles .....	7
I.4.3. Structurecristallinedes spinelles .....	8
I.4.3.1. Le paramètréd'inversion .....	9
I.4.4. Typesdespinelles .....	10
I.4.5. Propriétésdes spinelles.....	10
I.4.5.1. Propriétésoptiques .....	10
I.4.5.2. Propriétésélectroniques .....	11
I.4.5.3. Propriétésmagnétiques .....	11
I.4.5.4. Propriétésoptoélectroniques .....	11
I.4.6. Applicationsdes oxydes spinelles.....	11
I.5. TechniquesdeSynthèse .....	12
I.5.1. Procédé Sol-gel .....	12
I.5.1.1. Principe dela techniqueSol/Gel .....	12
I.5.2. Procédé hydrothermale .....	15
I.5.2.1. Principe delatechnique.....	15
I.5.2. 2.Avantages duprocédéhydrothermal .....	16
I.5.3. Procédé deCoprécipitation .....	16
I.5.3.1. Principe delatechnique.....	16
I.5.3.2. Avantagesdela techniqueCoprécipitation .....	17

I.5.4. Procédé demicroémulsion.....	17
<b>CHAPITREII:Technique de caractérisationetPhotocatalyse .....</b>	<b>22</b>
II.1. Introduction .....	23
II.2. Techniquesdecaractérisation.....	23
II.2.1. DiffractiondesrayonsX (DRX)Caractérisationstructurale .....	23
II.2.1.1. Principe defonctionnement .....	23
II.2.1.2. Appareillage etconditionsexpérimentales.....	24
II.2.1.3. DéterminationLataille des cristallites .....	25
II.2.2. Spectroscopie Infrarouge à Transforméede Fourier.....	26
II.2.2.1. Principe.....	26
II.2.2.2. Applications .....	27
II.2.2.3. Instrumentation .....	27
II.2.3. Spectroscopie UV-vis.....	28
II.2.3.1. Description.....	28
II.2.3.2. Principe.....	29
II.2.3.3. LoideBeer-Lambert .....	29
II.3. Photocatalyse .....	30
II.3.1. Semi-conducteursactifs enphotocatalyse.....	31
II.3.2. Principeetmécanisme dela photocatalysehéteroène .....	31
<b>CHAPITREIII :Synthèse etcaractérisationduSpinelle.....</b>	<b>35</b>
III.1. Introduction .....	36
III.2. Matérielmetméthodes.....	37
II.2.1.Produits utilisés .....	37
III.2.2 Synthèse deduspinelleSrMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	37
III.2.3 Synthèsedel'oxydedezincparlaméthodedecoprécipitation(ZnO).....	37
III.2.4 Synthèsedenanocomposites deX%ZnO/SrMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (X: 10%,20% et 30%) .....	38
III.3. Caractérisationdesnanocomposites .....	43
III.3.1. CaractérisationparFTIR.....	43
III.3.2. CaractérisationparDiffractiondes rayonsX.....	49
III.4. Etude depropriétés Photocatalytique .....	55
III.4.1. Réacteurdephotodégradation .....	55

III.4.2. Colorant utilisé .....	55
III.4.3. Etudes de l'effet du taux de ZnO sur la dégradation .....	58
Conclusion générale .....	64
Annexes .....	



*Liste des  
Figures*

---

## *Liste des figures de chapitre I*

---

<b>Figure I.1:</b> Structure cubique idéal de la pérovskite $ABO_3$ .....	5
<b>Figure I.2:</b> La structure du Pyrochlore .....	6
<b>Figure I.3:</b> Structure spinelle $MgAl_2O_4$ .....	7
<b>Figure I.4:</b> Cristaux de spinelle dans leur gangue de calcite blanche .....	7
<b>Figure I.5:</b> Représentation 3D de la structure du spinelle .....	9
<b>Figure I.6:</b> Positions des cations et des anions dans deux octants adjacents de la maille cubique du spinelle .....	9
<b>Figure I.7 :</b> Représentation simplifiée du diagramme de bande. ....	12
<b>Figure I.8 :</b> Procédé sol-gel.....	14
<b>Figure I.9 :</b> Illustration schématique montrant le processus de Pécini.....	15
<b>Figure I.10 :</b> Autoclave populaire utilisé pour le traitement hydrothermique .....	16
<b>Figure I.11 :</b> Etapes de synthèse par voie de Coprécipitation.....	17
<b>Figure I.12 :</b> Principales étapes d'une synthèse par voie microémulsion .....	18

---

## *Liste des figures de chapitre II*

---

<b>Figure II.1:</b> Schéma illustrant la loi de Brag. ....	24
<b>Figure II.2 :</b> Diffractomètre de rayons X de marque Rigaku MINIFLEX 600 .....	26
<b>Figure II.3 :</b> Spectroscopie infrarouge FTIR-8400 .....	28
<b>Figure II.4:</b> Domaine du rayonnement électromagnétique en fonction de la longueur .....	28
<b>Figure II.5:</b> Schéma du principe de la spectroscopie UV-Vis .....	29
<b>Figure II.6:</b> Spectrophotomètre UV-Visible.....	30
<b>Figure II.7:</b> Principe de la photocatalyse.....	32

---

### *Liste des figures de chapitre III*

---

<b>Figure III.1:</b> Préparation de SrMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> par sol gel .....	38
<b>Figure III.2:</b> broyage de la poudre synthétisée dans un mortier .....	39
<b>Figure III.3:</b> Séchage de la poudre obtenue dans l'étuve.....	39
<b>Figure III.4:</b> Calcination de la poudre synthétisée dans un four à moufle.....	39
<b>Figure III.5:</b> les poudres synthétisées et calcinées.....	39
<b>Figure III.6:</b> Organigramme de synthèse de nanocomposites ZnO .....	40
<b>Figure III.7:</b> Organigramme de synthèse de nanocomposites SrMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	41
<b>Figure III.8:</b> Organigramme de préparation des nanocomposites ZnO/ SrMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ..	42
<b>Figure III.9:</b> Préparation de poudre et des pastilles .....	43
<b>Figure III.10:</b> Spectre FTIR de nanoparticule de ZnO.....	44
<b>Figure III.11:</b> Spectre FTIR de nanoparticule de SrMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	45
<b>Figure III.12:</b> Spectre FTIR de nanocomposites de ZnO (10%) SrMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	46
<b>Figure III.13:</b> Spectre FTIR de nanocomposites de ZnO (20%) SrMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	47
<b>Figure III.14:</b> Spectre FTIR de nanocomposites de ZnO (30%) SrMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	48
<b>Figure III.15:</b> Spectre FTIR de nanocomposites de ZnO (30%) SrMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> synthétisé à partir de SrNO <sub>3</sub> et calciné à 700°C.....	49
<b>Figure III.16:</b> Spectre DRX de nanocomposites SrMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> pur .....	50
<b>Figure III.17:</b> Spectre DRX de nanocomposites SrMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> pur et dopé ZnO (10%) SrMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> calciné à 700°C .....	50
<b>Figure III.18:</b> Spectre DRX de nanocomposites SrMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> pur et dopé ZnO (20%) SrMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> calciné à 700°C .....	51
<b>Figure III.19:</b> Spectre DRX de nanocomposites SrMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> pur et dopé ZnO (30%) SrMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> calciné à 700°C.....	51
<b>Figure III.20:</b> Spectre DRX de nanocomposites SrMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> pur et dopé ZnO (10%, 20%, 30%) SrMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> calciné à 700°C (A : Avant B ; après lissage « smooth ») ....	52
<b>Figure III.21:</b> Spectre DRX de l'oxyde de zinc calciné à 650°C .....	53
<b>Figure III.22:</b> Spectre DRX de nanocomposites pure et de ZnO (30%) SrMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> calciné à 700°C (a) en absence (b) en présence du pic de carbonate .....	53
<b>Figure III.23:</b> Tailles des grains des ZnO/SrMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (ZnO 0%,10%,20%,30).....	54
<b>Figure III.24:</b> Réacteur de photo dégradation .....	55

<b>Figure III.25:</b> Solution aqueuse de Bleu de méthylène.....	56
<b>Figure III.26:</b> Structure chimique de Bleu de méthylène.....	56
<b>Figure III.27:</b> Mécanisme de dégradation du Bleu de méthylène .....	57
<b>Figure III.28:</b> Etude cinétique (SrMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + BM)) .....	59
<b>Figure III.29:</b> Etude cinétique (Zn (10%) SrMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + BM)) .....	59
<b>Figure III.30:</b> Etude cinétique (Zn (30%) SrMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + BM)) .....	60
<b>Figure III.31:</b> Dégradation photocatalyse de BM par SrMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	60
<b>Figure III.32:</b> Dégradation photocatalyse de BM par Zn (10%) SrMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	61
<b>Figure III.33:</b> Dégradation photocatalyse de BM par Zn (30%) SrMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	61
<b>Figure III.34:</b> Dégradation photocatalyse de BM par X ZnO/ SrMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (X : 0,10 ,20 et 30) .....	62



*Liste des  
Tableaux  
et  
Liste des  
Symboles et  
Abréviations*



---

*Liste des tableaux de chapitre I*

---

**Tableau I.1:** Les trois catégories de spinelles ..... 8

---

*Liste des tableaux de chapitre III*

---

**Tableau III.1:** Caractéristiques des produits utilisés ..... 37

**Tableau III.2:** la taille moyenne des cristallites de  $XZnO/SrMn_2O_4$  (X : 0 ,10 ,20 ,30 % ) ..... 54

**Tableau III.3:** Quelques caractéristiques de Bleu de méthylène. .... 56

BV : bande de valence.

BC : bande de conduction.

BI : bande interdite.

FTIR : infrarouge a transformé de fourier.

DRX : Diffraction des rayons X.

$\lambda$  : longueur d'onde.

K Br : bromure de Potassium.

UV : Ultra-Violet.

Eg : Energie de bande interdite.

SC : semi-conducteur.

BM : Bleu de méthylène.

IUPAC : Union Internationale de Chimie Pur et Appliquée.

HDL : Lipoprotéines de Haute Densité.

REL : Ressources éducatives libres

ORR :

ASTM : American Society for Testing Matériels

JCPDS : Joint Committee on Powder Diffraction Standard



*Introduction*

*Générale*

## INTRODUCTION GENERALE

Les perfectionnements technologiques nécessitent le développement de nouveaux matériaux aux propriétés améliorées. Parmi ces matériaux les spinelles qui sont utilisés comme catalyseurs dans diverses réactions catalytiques, principalement en raison de leur faible coût, de la disponibilité de leurs matières premières ainsi que de leurs bonnes propriétés électrochimiques [1,2]. La formule générale du groupe spinelle est  $AB_2O_4$ , une classe de semi-conducteurs à bande interdite étroite, présentant des caractéristiques d'un magnétisme favorable, une bonne influence à la lumière visible, une bonne stabilité thermique et chimique [3, 4].

La photocatalyse hétérogène, est une technique photochimique d'oxydation avancée, présente l'avantage d'oxyder de très nombreux contaminants de l'eau (colorants, engrais, pesticides, molécules pharmaceutiques) jusqu'à leur destruction complète (minéralisation) [5].

L'oxyde de zinc ZnO est considéré comme l'un des photocatalyseurs les plus importants en raison de son prix bon marché, de sa durabilité, de sa biocompatibilité, de sa grande stabilité chimique, de sa structure électronique spécifique et de ses propriétés écologiques [6]. Les applications de ZnO, sont encore confinées en raison de la recombinaison rapide des paires électron-trou et de la grande énergie de la bande interdite qui, par leurs rôles, conduisent à une faible efficacité [7]. Le couplage de ZnO avec d'autres semi-conducteurs est considéré comme l'une des stratégies concernées pour améliorer la réalisation photocatalytique en empêchant la recombinaison des porteurs de charge. [8]

L'objectif de ce travail est la synthèse du spinelle  $SrMn_2O_4$  par la méthode sol-gel et le dopé par le ZnO à différente concentration afin de tester son efficacité en photocatalyse pour la dégradation du bleu de méthylène.

Ce manuscrit est composé d'une introduction, de trois chapitres et une conclusion générale.

Le premier présente une étude bibliographique sur les oxydes métalliques notamment les spinelles, leurs propriétés et leurs domaines d'application.

Le second chapitre est consacré aux techniques de caractérisations utilisées et des généralités sur la photocatalyse.

Le dernier chapitre englobe le protocole expérimental de synthèse de  $\text{SrMn}_2\text{O}_4$  et  $\text{ZnO}$ , les résultats de caractérisation par FTIR et DRX ainsi que l'application des nanocomposites préparés comme photocatalyseurs pour la dégradation du bleu de méthylène.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Sundaram Chandrasekarana, Chris Bowenc, Peixin Zhanga, Zheling Li, Qiuhua Yuana, Xiangzhong Rena, and Libo Deng, Spinel photocatalysts for environmental remediation, hydrogen generation, CO<sub>2</sub> reduction and photoelectrochemical water splitting, *J. Mater. Chem. A*, 2018,6, 11078-11104.
- [2] Faungnawakij, K.; Shimoda, N.; Fukunaga, T.; Kikuchi, R.; Eguchi, K. Cu-based Spinel Catalysts CuB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (B = Fe, Mn, Cr, Ga, Al, Fe<sub>0.75</sub> Mn<sub>0.25</sub>) for Steam Reforming of Dimethyl Ether. *Appl. Catal., A* 2008, 341, 139–145.
- [3] X. Y. Li, Y. Hou, Q. D. Zhao, W. Teng, X. J. Hu, G. H. Chen, *Chemosphere* 82 (2011) 581.
- [4] P. Laokul, V. Amornkibamrung, S. Seraphin, S. Maensiri, *Curr. Appl. Phys.* 11(2011) 101.
- [5] A. RAKOTOARISON, synthèse de nanoparticule de dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) pour la photocatalyse : application à la décomposition des polluants organiques, mémoire de master chimie des matériaux, université d'antananarivo 2018.
- [6] Li X, Liu D, Zhu B, Wang J, Lang J (2019a) Préparation facile de ZnO/ Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> matrices de nanotiges hétérostructurées à activité photocatalytique améliorée. *J Phys Chem Solids* 125:96–102
- [7] Yu C, Zeng D, Chen F, Ji H, Zeng J, Li D, Yang K (2019) Construction d'Ag quaternaire efficace alimenté par la lumière solaire 3VO<sub>4</sub>/Zn<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/ Zn<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>9</sub> sept Hétérostructures /ZnO pour éliminer les polluants organiques par transformation de phase et voie de précipitation in situ. *Appl Catal A* 578: 70–82
- [8] Li X, Liu D, Zhu B, Wang J, Lan J (2019b) Couplage de Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> à un photocatalyseur ZnO optimisé : avantages vs inconvénients. *J Photochem Photobiol A Chem* 369:119–132.



# *Chapitre* I

## *Etude bibliographique*

## I.1. Introduction

De nombreux travaux sur les oxydes contenant des métaux de transition ont fait l'objet d'un grand intérêt. On rencontre un grand nombre d'oxydes mixtes aux propriétés diversifiées remarquables (conductivité, magnétisme, thermique, leur grande réactivité et activité catalytique).

## I.2. Généralités sur les oxydes mixtes

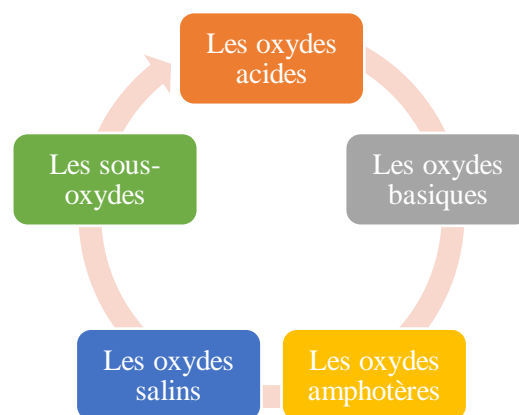
Les oxydes mixtes (appelés aussi oxydes métalliques ou matériaux inorganiques) sont des substances d'une grande importance pratique, ils constituent de nombreux minerais, ils interviennent dans de nombreuses réactions, et un certain nombre d'entre eux sont produits par l'industrie pour pouvoir utiliser certaines de leurs propriétés (oxydes réfractaires, pigments, propriétés catalytiques, acides, basiques, etc.) [1].

Les oxydes mixtes sont des phases solides homogènes contenant plusieurs cations métalliques à différents états d'oxydation. Les cations se combinent avec les ions oxyde  $O^{2-}$  pour former une structure cristalline bien définie. Ces cations entraînent la variation des propriétés chimiques comme la photo dégradation et les propriétés physiques telles que la structure cristallographique, la conductivité électrique et la surface spécifique, induisant ainsi des modifications importantes du comportement générale de ces matériaux [2].

## I.3. Classification des oxydes mixtes

### I.3.1. Classification chimique

L'étude des propriétés très variées des oxydes métalliques a conduit à distinguer cinq grandes catégories :



**Schéma I.1** : cinq grandes catégories des oxydes [3].

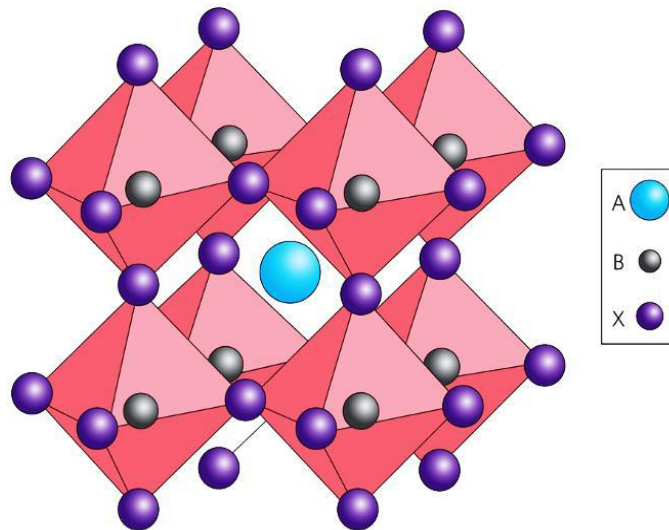


### I.3.2. Classification structurale

Les oxydes mixtes sont classés en trois familles :

#### A- Les pérovskites

La structure pérovskite est un minéral naturel de composition  $\text{CaTiO}_3$  qui a été identifié par le minéralogiste russe L. A. Perovski. Par extension, on désigne sous la dénomination générique de pérovskite un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement par la formule chimique  $\text{ABO}_3$  [4], où A est un gros cation et B est un petit cation d'un métal de transition ex :  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$  [5]. Les propriétés catalytiques des oxydes  $\text{ABO}_3$ , dépendent fondamentalement de la nature des ions A et B et de leur état de valence [6].



**Figure I.1 :** Structure cubique idéal de la pérovskite  $\text{ABO}_3$  [7].

#### B- Les pyrochlores

Les pyrochlores sont de formule  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  où A est un cation du degré d'oxydation +3 et B au degré d'oxydation +4, par exemple :  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ ,  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ . Il s'agit, le plus souvent, de composés à base de terres rares et de cations tétravalents [5].

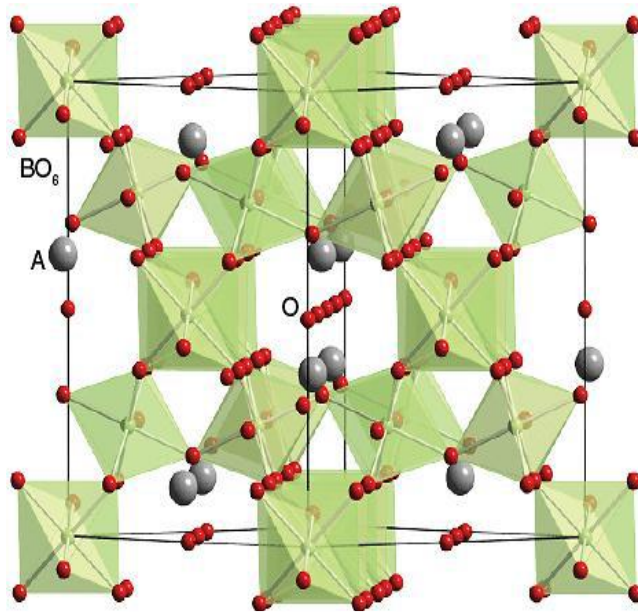


Figure I.2 : La structure du Pyrochlore [8].

### C- Les spinelles

Les spinelles sont des oxydes de formules  $AB_2O_4$  où A et B sont généralement des éléments appartenant aux métaux de transition. Il existe des spinelles formés des cations  $A^{+2}$  et  $B^{+3}$  cas de  $(MgAl_2O_4)$  et des spinelles formés des cations  $A^{+4}$  et  $B^{+2}$  ( $MnCo_2O_4$ ) [9, 5].

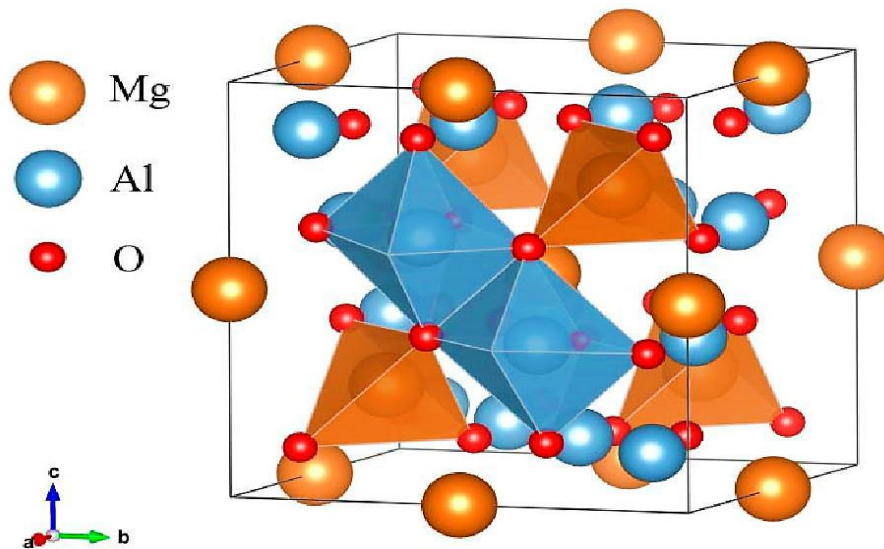


Figure I.3 : Structure spinelle  $MgAl_2O_4$  [10].

## I.4. Description de la structure spinelle

### I.4.1. Historique

La première description a été réalisée en 1546 par **Georgius Agricola**, le nom dérive du latin {SPINA} signifiant épine en allusion à ses cristaux pointus à arêtes très nettes, les premiers spinelles provenaient principalement du Sri Lanka, Certains rares spinelles du Sri Lanka peuvent avoir un changement de couleur allant du bleu violace au pourpre.

La figure suivante montre les cristaux de spinelle dans leur gangue de calcite blanche c'est-à-dire dans leur état brut [11].



**Figure I.4:** Cristaux de spinelle dans leur gangue de calcite blanche [12].

### I.4.2. Catégories de spinelles

Le spinelle est un oxyde ionique de formule moléculaire  $MgAl_2O_4$ . Une pierre précieuse utilisée dans les bijoux, généralement de couleur rouge. Les oxydes ioniques qui ont des structures de type spinelle ont pour formule générale  $AB_2O_4$ .

Les trois catégories de spinelles sont définies par la nature du cation ( $B^{3+}$ ). Il existe la série de spinelle alumineux ( $Al^{3+}$ ), des ferrifères ( $Fe^{3+}$ ) et des chromites ( $Cr^{3+}$ ), ces catégories sont indiquées dans le Tableau I.1 [13].

**Tableau I.1:** Les trois catégories de spinelles [13].

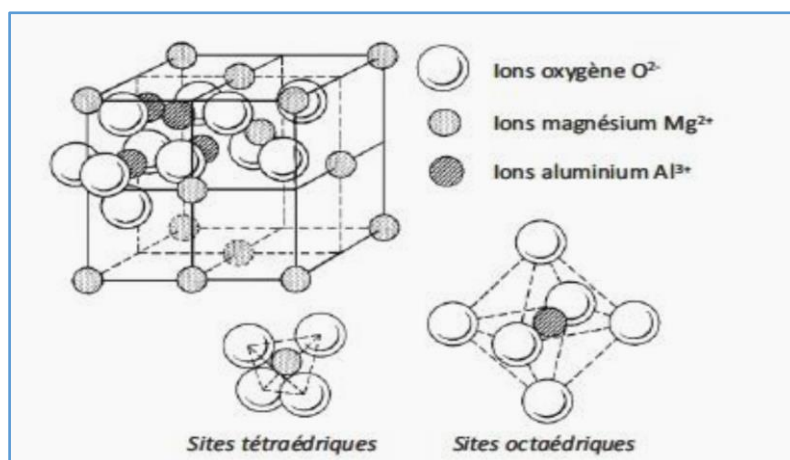
Spinelles alumineux	Spinelles ferrifères	Spinelles chromites
Spinnelle ( $MgAl_2O_4$ )	Magnétite ( $FeFe_2O_4$ )	Chromite ( $FeCr_2O_4$ )
Hercynite ( $FeAl_2O_4$ )	Magnésioferrite ( $MgFe_2O_4$ )	Magnésiochromite ( $MgCr_2O_4$ )
Gahnite ( $ZnAl_2O_4$ )	Jacobsite ( $MnFe_2O_4$ )	Manganochromite ( $MnCr_2O_4$ )
Galaxite ( $MnAl_2O_4$ )	Franklinite ( $ZnFe_2O_4$ )	Zincochromite ( $ZnCr_2O_4$ )

### I.4.3. Structure cristalline des spinelles

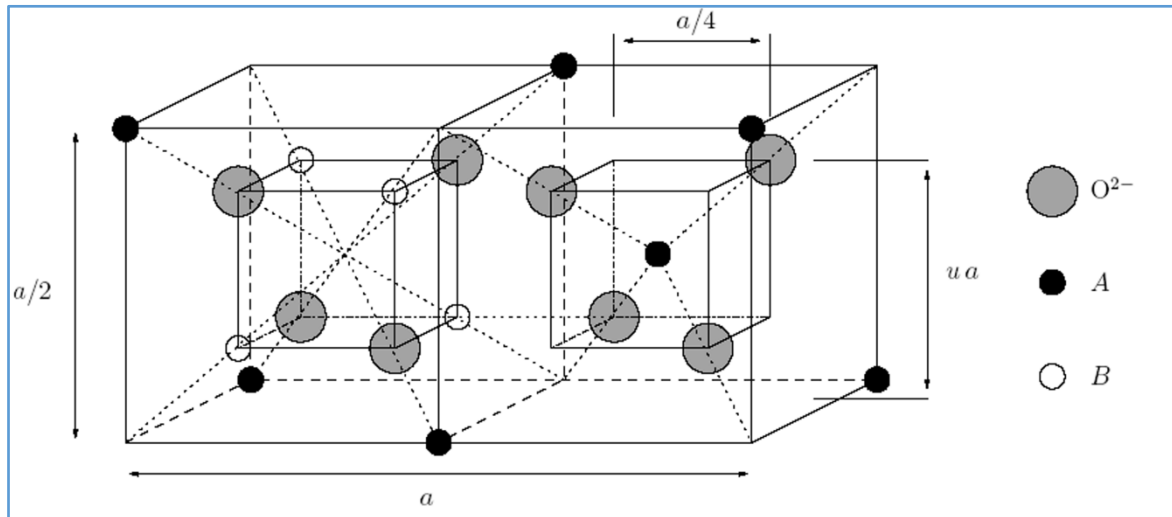
Le réseau spinelle doit son nom au minéral  $MgAl_2O_4$  de structure cubique, cette structure fut observée pour la première fois par Bragg et par Nishikawa [14,15].

Les spinelles, de formule générale  $(A)(B)_2(O^{2-})_4$ , où A désigné un cation divalent et B un cation trivalent, tirent leur nom du minéral  $MgAl_2O_4$  [16].

Les ions oxygènes forment un empilement compact cubique à faces centrées. Un cristal de spinelle contenant n unités formulaires  $AB_2O_4$  comporte 8n sites tétraédriques et 4n sites octaédriques. Par conséquent, les ions  $A^{2+}$  occupent un huitième des sites à coordination tétraédrique et les ions  $B^{3+}$  occupent la moitié des sites à coordination octaédrique (figure I.5). La figure I.6 montre les positions des cations et des anions dans deux octants adjacents de la maille cubique du spinelle.



**Figure I.5:** Représentation 3D de la structure du spinelle [17].



**Figure I.6 :** Positions des cations et des anions dans deux octants adjacents de la maille cubique du spinelle [17].

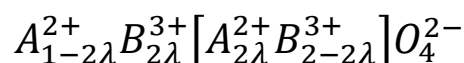
### I.4.3.1. Le paramètre d'inversion

La répartition des cations dans les composés synthétiques n'est jamais strictement celle de la structure parfaite. Les différents cations peuvent échanger leur site d'occupation. Par exemple, un cation divalent peut occuper un site normalement affecté à un cation trivalent et inversement. Pour quantifier ceci, on utilise ce qu'on appelle le paramètre d'inversion (appelé aussi taux d'inversion). Noté  $i$ . Il représente la proportion de cations B présents en sites tétraédriques. Si on note entre parenthèses les ions des sites tétraédriques et entre crochets ceux des sites octaédriques, on peut écrire la formule chimique sous la forme :



L'existence d'un degré d'inversion entre les deux sites cationiques qui dépend à la fois des conditions de synthèse, de température et de pression. Ce désordre est caractérisé par le paramètre d'inversion  $i$  correspondant à la proportion de sites tétraédriques occupés par les cations [17].

Ces arrangements cationiques peuvent être décrits par un terme appelé degré d'inversion  $\lambda$ . La formule d'un tel oxyde s'écrit de la façon suivante : [19]



Où  $\lambda$  représente le taux d'inversion ou degré d'inversion ( $0 \leq \lambda \leq 0.5$ )

- $\lambda = 0$  : le spinelle est dit « normal ».
- $0 < \lambda < 0.5$  : le spinelle est dit statiquement désordonné (mixte).

- $\lambda = 0.5$ : le spinelle est dit « inverse ».

#### I.4.4. Types de spinelles

La position des cations sur les sites permet de distinguer trois classes de composés à structure spinelle.

- ✓ **Les spinelles normaux ou directs** : pour lesquels le paramètre d'inversion est nul ou proche de zéro, tous les cations A occupant les sites tétraédriques. par exemple  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  ou  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  [18].
- ✓ **Les spinelles inverses ou indirects** : pour lesquels le paramètre d'inversion est égal ou proche de 1, où la moitié des cations B occupent les sites tétraédriques alors que l'autre moitié des cations B ainsi que les cations A occupent les sites octaédriques. Parmi ceux-ci on trouve  $\text{MgGa}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ou  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  [18].
- ✓ **Les spinelles mixtes ou intermédiaires** : pour lesquels les cations A et B se répartissent dans les sites octaédriques et tétraédriques comme par exemple  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  ou  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ . Un paramètre d'inversion de  $2/3$  correspond à une distribution statistiquement aléatoire des cations sur les deux sites cristallographiques [18].

#### I.4.5. Propriétés des spinelles

##### I.4.5.1. Propriétés optiques

Les spinelles sont des matériaux transparents à la fois dans le domaine du visible et du moyen infrarouge ( $0.2 - 6 \text{ pm}$ )<sup>13</sup>, En plus d'être optiquement isotropes ils ont un indice de réfraction se situant entre 1,712 et 1,736 alors que, les Gahnites possèdent un indice de réfraction plus élevé proches de 1,780 [13,20].

Les spinelles sont allochromatiques, c'est-à-dire colores par des ions métalliques (éléments de transition), en petites quantités, qui vont faire varier la couleur suivant leur concentration dans le matériau [21- 23].

- $\text{Cr}^{3+}$  (en coordination octaédrique) : rouge, rose.
- $\text{Fe}^{3+}$  (en coordination octaédrique) : vert.
- $\text{Fe}^{2+}$  (en coordination tétraédrique) : bleu, violet.

### I.4.5.2. Propriétés électroniques

La conduction électronique des spinelles est réalisée par le mécanisme de sauts d'électrons entre les cations occupant des sites cristallographiques équivalents [24]. Ainsi du point de vue distance entre les sites, les transferts électroniques se font principalement entre les cations situés dans les sites octaédriques. En effet, la distance séparant deux sites octaédriques est plus faible que celle séparant deux sites tétraédriques ou deux sites de nature différente [22, 25, 26].

### I.4.5.3. Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques des spinelles ont fait l'objet de nombreuses controverses dans la littérature. Plusieurs études, ont montrés que les composés inorganiques avec la structure spinelle  $AB_2X_4$  ont fascines des physiciens pendant beaucoup d'années, parce que la topologie de leur réseau de site B (site tétraédrique) frustre la tendance de charge et l'ordre de spin [27].

### I.4.5.4. Propriétés optoélectroniques

Les propriétés optoélectroniques des oxydes de type spinelle (OMT), comme la plupart des oxydes de métaux de transition, sont directement reliées à leurs structures de bandes. De manière générale, la bande de valence (BV) est constituée d'orbitales d'oxygène pleines (orbitales  $2p^6$ ) alors que la bande de conduction (BC) est constituée principalement d'orbitales du cation  $3d$  vides, suivant la valeur de la bande interdite comme indique dans la figure I.7 [13].

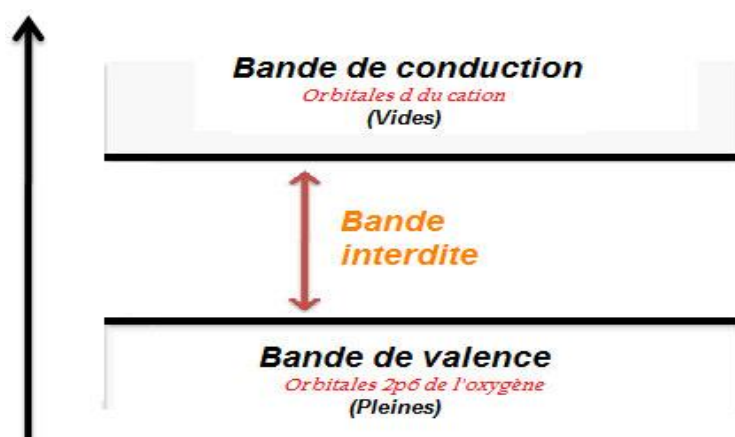


Figure I.7 : Représentation simplifiée du diagramme de bande [28].

## I.4.6. Applications des oxydes spinelles



Ces applications peuvent se classer en plusieurs parties distinctes.

- L'application principale des céramiques polycristallines transparentes concerne le domaine militaire. Les applications sont nombreuses : dômes de missiles, blindages transparents, hublots de caméras, hublots "etc". Rechercher des propriétés mécaniques spécifiques. En fait, si l'on prend le dôme comme exemple, il constitue la partie la plus importante du missile.
- La joaillerie et l'horlogerie de luxe : Les spinelles transparents peuvent être utilisés pour la joaillerie et l'horlogerie de luxe, dans ce cas seule la transparence dans le domaine de longueurs d'ondes du visible est requise.
- **Les dispositifs à micro-ondes** : Les ferrites sont intensément employées dans les dispositifs à micro-ondes, les têtes d'enregistrement magnétique "etc".

On a maintenant découvert que certains oxydes spinelles de métaux de transition à base de fer sont utilisables sous forme de couches minces comme matériau sensible pour des dispositifs de détection de l'infrarouge et de le convertir en chaleur avec un bon rendement [13].

- **Catalyse** : La famille  $AB_2O_4$  est l'une des familles les plus avantageuses de composés cristallins pouvant être utilisés comme catalyseurs. Les propriétés physicochimiques des spinelles, telles que leur composition, leur structure, leur morphologie, leurs défauts et leurs substrats, ont été rationnellement ajustées par plusieurs méthodes. Ce réglage peut produire des spinelles avec une activité catalytique enrichi, ce qui pourrait encore accélérer les piles à combustible, les batteries métal-air et les dispositifs de séparation de l'eau, prolonger leur durée de vie et réduire la polarisation [29].
- Les applications futures du spinelle sont considérées comme étroitement liées aux enjeux environnementaux et énergétiques batteries métal-air et séparateurs d'eau. Enfin, les applications magnétiques, optiques, électriques et catalytiques au-delà de REL/ORR sont également abordées.

## I.5. Techniques de Synthèse

### I.5.1. Procédé Sol-gel

Le procédé sol-gel, correspondant à l'abréviation « solution-gélification », est à priori très simple, il s'apparente à celui qu'utilisent les chimistes pour fabriquer un matériau polymère (la polymérisation) [30].

#### I.5.1.1. Principe de la technique Sol/Gel



Le principe du procédé sol-gel, appelé aussi « chimie douce », repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation, pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être traités thermiquement pour former les composés finaux [24]. Les applications que couvrent les matériaux élaborés par ce procédé sont multiples [31], car il offre de nombreux atouts pour produire des matériaux de plus grandes homogénéité et pureté, à des températures inférieures à celles des méthodes conventionnelles [32].

La méthode sol-gel permet donc l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres, ...).

La synthèse par voie sol gel se fait par deux méthodes principales :

- Voie métallo-organique
- Voie de Pécini.

### A. Voie métallo-organique

#### ➤ La synthèse du « sol »

Un sol est défini comme étant une dispersion stable dans un liquide de particules colloïdales. La synthèse d'un « sol » se fait à température ambiante par ajout d'eau dans une solution organique acidulée ou basique contenant des précurseurs. C'est la réaction d'hydrolyse. Par la suite, on peut faire évoluer ce « sol » par le biais de réactions de condensation en un réseau tridimensionnel à viscosité infinie, appelé « gel » [33].

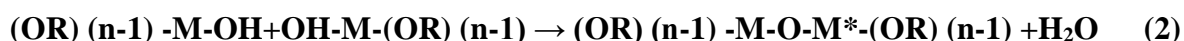
#### ➤ Réaction d'hydrolyse :



#### ➤ La formation du « gel »

Un gel est défini comme un système biphasé dans le quelles molécules de solvant (eau, alcool) sont emprisonnées dans un réseau solide. Lorsque le liquide est l'eau, on parle d'un aquagel ou hydrogel, si c'est de l'alcool on parle d'alcoolgel [33].

#### ➤ Réaction de Condensation-polymérisation



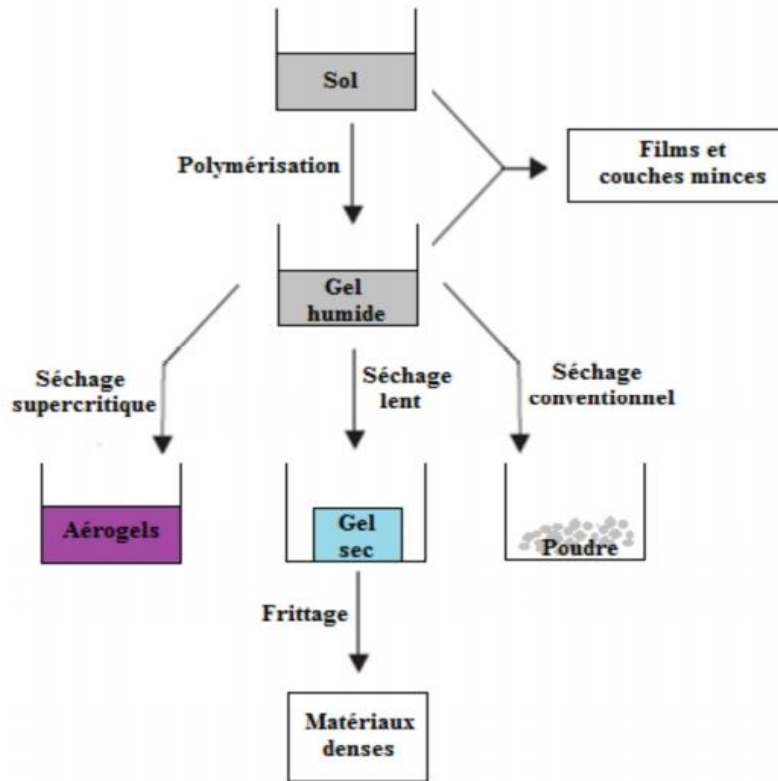


Figure I.8 : Procédé sol-gel [34].

## B. Voie de Pécini

### ➤ Principe

La méthode de Pécini est connue comme un procédé simple pour la préparation de poudres d'oxydes métalliques, où les précurseurs de polymères sont fabriqués à partir de sels métalliques, d'éthylène glycol et de l'acide citrique. Elle est basée premièrement sur la formation de complexes par chélation des ions métalliques à l'aide d'acide carboxylique, l'acide citrique est le plus utilisé en raison de sa stabilité. Deuxièmement, la formation d'une polymérisation par une poly-estérification, l'ajout d'un polyol tel que le polyéthylène glycol permet de former un ester avec le complexe citrique. Troisièmement, un séchage du solvant va favoriser l'apparition d'une résine solide riche en ions métalliques. Finalement, une calcination de cette dernière va éliminer les composés organiques et permet la cristallisation de notre oxyde [35].

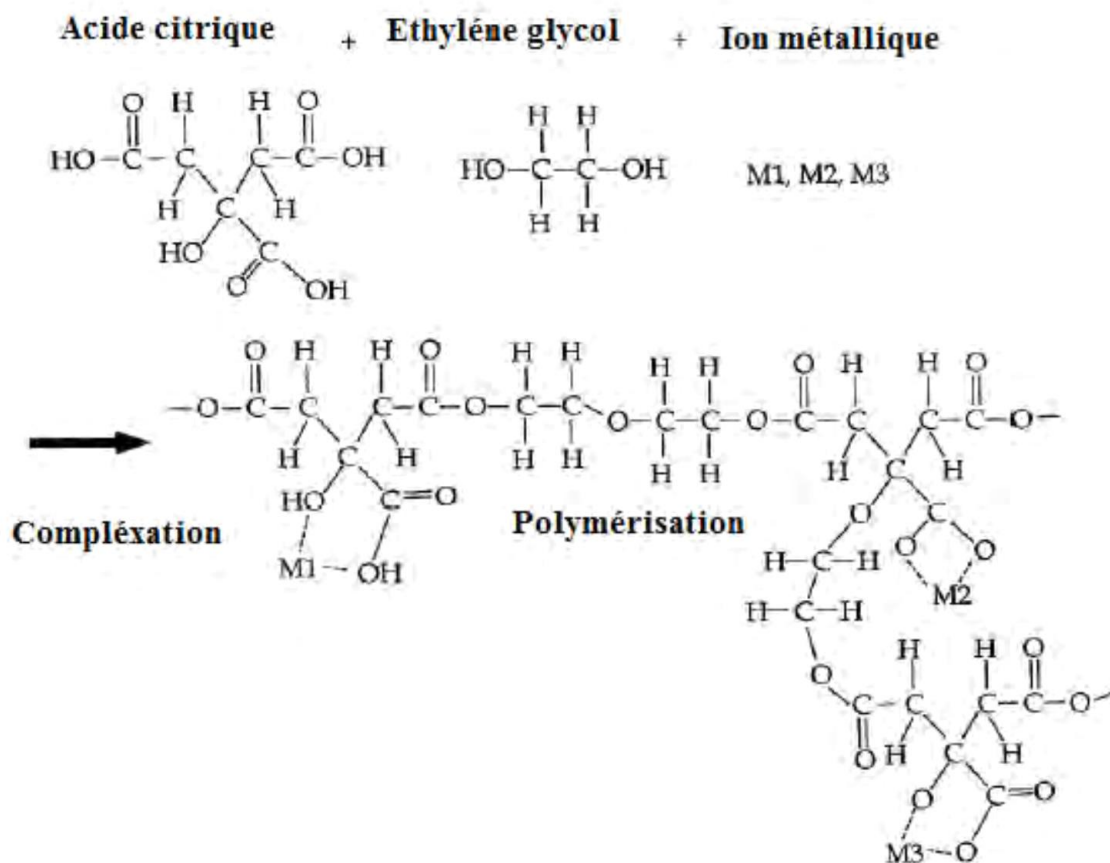


Figure I.9 : Illustration schématique montrant le processus de Péchini [35].

## I.5.2. Procédé hydrothermale

### I.5.2.1. Principe de la technique

La définition du mot hydrothermal a connu plusieurs modifications dérivées des mots originaux grecs : «Hydros» signifie l'eau et «thermos» signifie la chaleur. Récemment, Byrappa et Yoshimura définissent hydrothermal comme une réaction chimique hétérogène en présence d'un solvant (aqueux ou non aqueux) au-dessus de la température 100 et à une pression supérieure à 1atm dans un système fermé, pour dissoudre et recristalliser des matériaux qui sont relativement insoluble dans les conditions ordinaires [36].

Le principe de cette méthode consiste à introduire les réactifs et un solvant dans un récipient clos « autoclave » et ensuite chauffée pour augmenter la pression dans l'enceinte [37].



**Figure I.10 :** Autoclave populaire utilisé pour le traitement hydrothermique [38].

### **I.5.2. 2. Avantages du procédé hydrothermal**

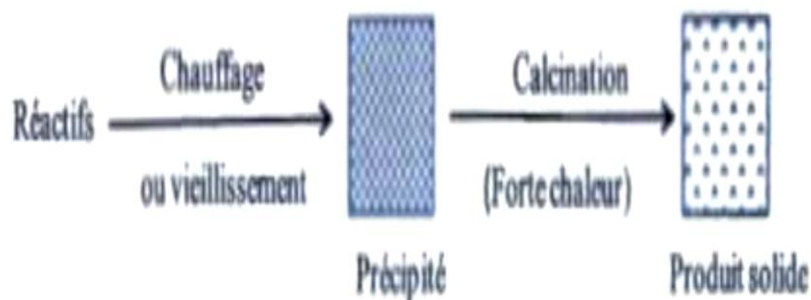
Le traitement hydro thermique des nanomatériaux a beaucoup d'avantages tel que :

- Un produit de pureté élevée, de haute homogénéité et symétrie cristalline.
- Une méthode potentielle pour la synthèse des oxydes mixtes à bas coûts de production.
- Des temps de réaction rapides.

### **I.5.3. Procédé de Coprécipitation**

#### **I.5.3.1. Principe de la technique**

La coprécipitation est une technique couramment utilisée dans la synthèse des HDL contenant une grande variété de cations et d'anions dans les feuillets et les couches intercalaires [39]. Elle consiste en une précipitation contrôlée d'une solution contenant les sels des métaux divalent et trivalent en proportions adéquates par une solution basique [40,41]. Cette technique est définie également comme étant l'incorporation de l'espèce soluble dans la structure du minéral au cours de sa précipitation ou reprécipitations. Selon L'IUPAC la coprécipitation est définie comme l'adsorption d'une espèce soluble à la surface d'un minéral en formation [42]. Cette technique consiste à préparer une solution liquide homogène de différentes espèces et à provoquer leur précipitation par effet d'ions communs. Ensuite le précipité est séparé de la phase aqueuse par filtration [43-45].



**Figure I.11** : Etapes de synthèse par voie de Coprécipitation [13].

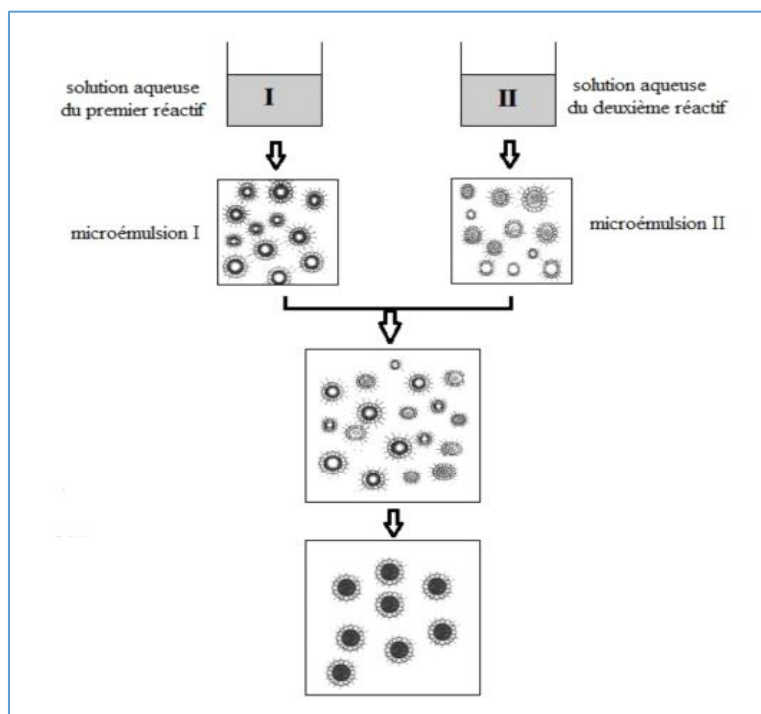
### I.5.3.2. Avantages de la technique de Coprécipitation

Parmi les avantages de la technique de coprécipitation ; l'homogénéité du mélange des sels obtenu lors de la précipitation, la taille de grains contrôlés et le faible traitement thermique.

### I.5.3. Procédé de microémulsion

La technique de synthèse par microémulsion est l'une des méthodes les plus récentes pour la préparation de nanoparticules inorganiques. Une émulsion se forme quand une quantité appropriée d'un agent tensio-actif, est mécaniquement agitée avec de l'huile et de l'eau produisant résultant en une dispersion à deux phases, où on distingue l'une des phases sous forme de gouttelettes enrobées de tensio-actif, qui est dispersé dans l'autre phase. Ces émulsions sont d'aspect laiteux ou trouble. Cet aspect dû à la taille des gouttelettes qui varient de 0,1 à 1 micron [46].

Dans les microémulsions d'eau dans l'huile, la phase aqueuse est dispersée en microgouttes entourées par une monocouche d'agent tensio-actif. La taille des micelles est déterminée par le rapport molaire entre l'eau et l'agent tensio-actif. Le mécanisme de formation de nanoparticules dans la microémulsion n'a pas encore été bien compris. Cependant, le mécanisme proposé pour la synthèse des nanoparticules à l'intérieur des microémulsions par certains chercheurs (Clifford, et al. 2001 ; Capek., 2004 ; Chen, et al, 2006) est représenté schématiquement dans la figure I.12 [47].



**Figure I.12 :** Principales étapes d'une synthèse par voie microémulsion [45].

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A. BEKKOUCHE, Mémoire de master, Synthèse, Caractérisation et Propriétés Photocatalytiques de quelques Oxydes Mixtes de type Pérovskite, Université de Jijel (2022).
- [2] O. IELIES, Thèse de Doctorat LMD en Chimie, Synthèse, propriétés rédox et catalytiques des oxydes polymétalliques  $LaFe_{1-x}M_xO_3$  (M : Cu, Zn, Co, Université de Biskra (2021).
- [3] A. GUERROUT, H. MAJJA, Mémoire de master, Etude de l'effet catalytique d'un oxyde mixte de type pyrochlore du formule  $Bi_{1,5}Nb_{1,5}Zn_{0,5}Mn_{0,5}O_7$  sur la dégradation de phénol, UNIVERSITE d'ADRAR(2017).
- [4] A. MEBREK, Thèse de doctorat, Elaboration et caractérisation de céramiques ZnO–TiO<sub>2</sub>, Université de Annaba(2018).
- [5] A. GUEMACHE, Mémoire de Magister, Synthèse et caractérisation d'oxydes mixtes, Université de Biskra (2008).
- [6] Dr. F. DJANI Synthèse, Caractérisation et Propriétés Photocatalytiques d'un Oxyde Mixte de type Pérovskite SrFeO<sub>3</sub>, Université de Biskra (2017).
- [7]<https://medium.com/@sabeehassany/perovskite-solar-celle-the-future-of-energy-75e8c1f9488a>
- [8] <https://www.chemtube3d.com/ss-pyrochlore/>
- [9] R. DJENHI, F. CHOUIKH, Thèse de magister, Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes de type ruddlesden-poppere «  $La_{3-x}Ca_xMn_2O_7$  », Université de Jijel (2007).
- [10] S. Bouledjoudja, Mémoire de master, Caractérisation structurale et optique de l'oxyde ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> préparé par voie Sol-gel, Université de JIJEL
- [11] K.HIRECHE, Elaboration et caractérisation des couches minces de SrMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> non Dopées et Dopées Cd en utilisant la technique de trempage-tirage (Dip-Coating), Université de Tiaret (2022).

- [12] K. HARICHE M.HOUARI, Mémoire de master, Préparation et Caractérisation du Spinnelle  $M\text{Cr}_2\text{O}_4$  (M=Mn, Co, Cu, Mg) par Voie Sol-Gel, Université de Tiaret(2021).
- [13] A. BENAOUAD, Mémoire de master, Etude Des Propriétés Electroniques Et Optiques Du Matériaux De Groupe Spinnelle (Galaxite), Université de Mostaganem (2018).
- [14] W. H. Bragg, Phil. Mag, **30**, p305 (1915); Nishikawa, Math. Phys. Soc, **8**, 199 (1915).
- [15] S. NISHIKAWA, « Structure of some crystals of spinel group ». Proceedings of the Tokyo Mathematico-Physical society. 2nd series 8 (7), 199-209 -1 (1915).
- [16] S. SAIDANI, Mémoire de master, Synthèse et propriétés photocatalytiques et photoélectrochimiques de quelques semi-conducteurs, Université de Jijel(2022).
- [17] N. BENAMEUR, Thèse de doctorat, Elaboration et caractérisations d'un spinnelle polycristallin à grains fins transparent dans le visible et l'infrarouge, Université de Lille(2009).
- [18] A.QUENTIN, Thèse de Doctorat, Modifications structurales de spinelles sous irradiation, Université de CAEN (2006).
- [19] L. AJROUDI, Thèse de doctorat, Ferrites de cobalt nanostructurés , élaboration, caractérisation, propriétés catalytiques, électriques et magnétiques, Université de Toulon(2011).
- [20] Liao Y.C., Du C.H., Xu F., Wang M.J., Wu C., Hsu Y.Y. & Wu M.K., Physica C -369-371 (2004).
- [21] M. LEBID, Thèse de doctorat, Etude de l'influence des conditions de synthèses sur les propriétés physicochimiques du système  $\text{LaFeO}_3$ , Université de Biskra(2012).
- [22] D. Schiferl & A. Waskowska. Phys. Rev. B 68, 094101 (2003).
- [23] T. Hoshia, H. Aruga Katoria, M. Kosaka & H. Takagi, J. M. M. M, vol 310-e448-e450 (2007).
- [24] C.A. Jouenne –Traité de Céramiques Et Matériaux Minéraux–Ed. Septima, Paris (1990).
- [25] S.M. Yunus, H.-S. Shim, C.-H. Lee, M.A. Asgar, F.U. Ahmed & A.K.M. Zakaria, J. M. M. M 40–50 (2002).



- [26] A. GUEMACHE, Thèse de doctorat, Synthèse et propriétés électrochimique du système  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{AlO}_3$  M : (Sr, Ca), Université de Biskra(2017).
- [27] Hill, R. J., Craig, J. R., & Gibbs, G. V. Systematics of the spinel structure type. *Physics and chemistry of minerals*, 4(4), 317-339(1979).
- [28] L. Amiri M. Boceiri A. Boulakhras, Mémoire de master, étude structurale et caractérisation spectroscopique des oxydes mixtes de type spinelle, Université de Tiaret (2020).
- [29] A. Krimmel, V. Tsurkan, D. Sheptyakov & A. Loidl, *Physica B* 378–380 583–584 (2006)
- [30] R. BENZINA, Mémoire de master, Caractérisation physico-chimique des ferrites de cobalt  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$  par voie sol-gel, Université de Biskra (2019).
- [31] H. Schmidt. Considerations about the sol-gel process: From the classical sol, gel route to the advanced chemical nanotechnologies, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, 40, 115-130 (2006).
- [32] C.J. Brinker, G.W. Scherer. *Sol-gel Science: the Physics and Chemistry of Sol-gel processing*, Academic Press, San Diego, 455p (1990).
- [33] M. Essadaoui, Les procédés sol-gel permettent la production de matériaux vitreux sans recourir à la fusion. N° 5, Institut Marocain de l'Information Scientifique et Technique (IMIST),
- [34] C.J. Brinker, G.W. Scherer. "Sol-Gel Science", Academic Press, New York (1990). 3506(2005)
- [35] A.A. AYACHI, Thèse de doctorat, Synthèse des nanoparticules d'oxydes métalliques pour des applications photocatalytiques solaires : cas des nanoparticules d'oxyde de fer alpha, Université de Constantine(2015).
- [36] C.Jiang, et al, *J.Phys.Chem.b*,109 :1361(2005).
- [37] K. Byrappa, John Wiley and Sons, London, (2005).
- [38] Polycopie de Procédés de Synthèse des Matériaux, **Dr. BADAoui Mohamed**, Université de Tiaret (2018).

[39] V. DEVALLOIS, Transferts et mobilité des éléments traces métalliques dans la colonne sédimentaire des hydro systèmes continentaux. Thèse de doctorat : sciences de l'environnement. Université de Provence. Aix-Marseille(2009).

[40] croissance localisée de nanoparticules par irradiation laser, thèse doctorat, université des sciences et technologies de Lille, France (2008).

[41] E.J.A. Pope and J.D. Mackenzie : J. Non-Crystalline Solids 87 P 185(1986).

[42] R. Aelion, A. Loebel and F. Eirich. Hydrolysis of ethyl silicate, J. Am. Chem. Soc 72; 5705-5712(1950).

[43] D.M. Smith, G.W. Scherer et J.M Anderson -Shrinkage during drying of silica gel, Journal of Non-Crystalline Solids, pages188-191(1995).

[44] K. Raulin-Woznica, -Etude du dopage par des ions actifs et des nanoparticules semiconductrices de matériaux sol-gel pour l'optique. Interaction dopant- matrice et croissance localisée de nanoparticules par irradiation laser, thèse doctorat, université des sciences et technologies de Lille, France (2008).

[45] P. Leprince - Procédés de transformation, Technip, Paris (1998).

[46] A.BOUAZA, Mémoire de master, Synthèse et caractérisation d'un catalyseur de type spinelle à base de fer, Application de ( $ZnFe_2O_4$ ) sur la dégradation de l'ibuprofène par photocatalyse, Université de Blida (2019).

[47] Ashok K. Ganguli, A. Ganguly and S. Vaidya; Microemulsion-based synthesis of nanocrystalline materials, Chemical Society Rev39 474-485(2010).



# *Chapitre* II

*Technique de caractérisation et  
Photocatalyse*

## II.1. Introduction

Plusieurs techniques ont été utilisées pour la caractérisation de nos échantillons. Dans ce chapitre allons rappeler les techniques de caractérisation et leurs principes de fonctionnement, tels que : La diffraction des rayons X, Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) et la spectroscopie UV-visible. Nous présentons également le principe de la photocatalyse hétérogène.

## II.2. Techniques de caractérisation

### II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX) Caractérisation structurale

La découverte des rayons X a été faite par Wilhem Conrad Rontgen en 1895 [1]. La diffraction des rayons X est l'une des techniques les plus employé dans la caractérisation des matériaux. Il peut déterminer la structure cristalline la disposition des atomes dans le réseau cristallin. Étant donné que les rayons X sont diffractés différemment par les éléments d'un réseau en fonction de la structure du réseau, irradier un matériau avec des rayonnements X peut donner un aperçu de ses propriétés cristallographiques.

L'identification des phases cristallines présentes se fait à partir de la base de données JCPDS "Joint Committee of Powder Diffraction Standards". La taille des particules a été évaluée à partir de l'élargissement des raies de diffraction [2].

#### II.2.1.1. Principe de fonctionnement

Le phénomène de diffraction est le résultat de l'interaction entre les ondes électromagnétiques (rayons X) et le milieu périodique des matériaux cristallins, lorsqu'un faisceau parallèle de rayons X monochromatiques de longueur d'onde comprise entre 0,1 nm et 10 nm est irradié sur le matériau cristallin, il a un angle d'incidence  $\theta$ . Les plans atomiques réticulaires (hkl) du cristal vont se comporter comme des miroirs parallèles et réfléchissent l'onde électromagnétique, provoquant un phénomène de diffraction, qui conduit à la production d'un signal intense dans certaines régions précises de l'espace. Ce signal (Rayons X diffractés) est collecté par le détecteur et puis tracé sous forme d'une courbe « diffractogramme » qui représente des pics à des angles bien précis, caractérisant les différentes phases cristallines. L'intensité du pic ne dépend que de la contribution planaire, et l'intensité ne sera non nulle que si les contributions des plans successifs sont en phase « interférence constructive », c.-à-d., si la loi de Bragg est respectée (Eq II.1) (Figure II.1).

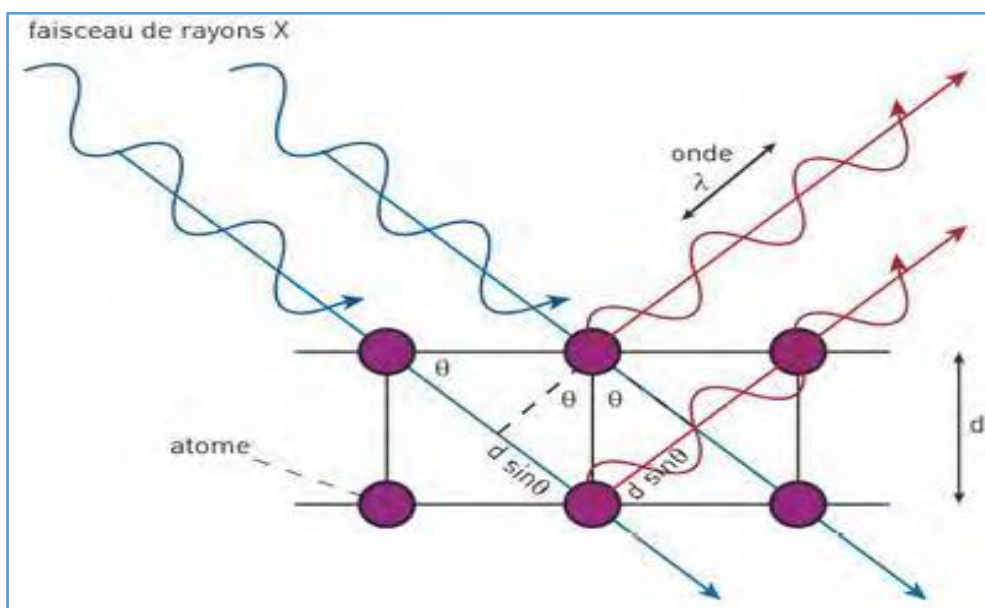


Figure II.1: Schéma illustrant la loi de Bragg [3].

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} \quad . \text{ (II. 1)}$$

n: l'ordre de diffraction (nombre entier)

$\lambda$  : longueur d'onde des rayons X ( $\lambda_{K\alpha 1} = 1,54188 \text{ \AA}$ )

$\theta$ : Angle de diffraction

d : la distance interréticulaire c.-à-d. la distance entre deux plans cristallographiques

Le diffractogramme de rayons X est obtenu à partir des données collectées par un détecteur pour chaque échantillon cristallin, les interférences constructives sont observées sous forme des pics de diffraction, une phase cristalline donnée génère des pics des diffractions toujours dans

Les mêmes directions « c.-à-d. à des  $\theta_{hkl}$  et  $d_{hkl}$  bien spécifique », constituant une véritable signature qui permet son identification, les pics de diffraction peuvent ensuite être identifié en comparant avec les fichiers des composés références dans la base des données ASTM ou JCPDS. [4]

### II.2.1.2. Appareillage et conditions expérimentales

Les analyses des échantillons par diffraction des rayons X ont été réalisées au Laboratoire de synthèse et catalyse de l'université Ibn-Khaldoun de Tiaret. Le diffractomètre utilisé est Rigaku MINIFLEX 600 qui délivre un rayonnement X provenant de l'émission  $K\alpha$

du cuivre, de longueur d'onde  $\lambda=1.54056\text{\AA}$  à une vitesse de balayage de  $5^\circ \text{ min}^{-1}$  au niveau de laboratoire Synthèse et Catalyse de l'Université Ibn-Khaldoun de Tiaret

Les diffractogrammes sont enregistrés sur le diffractomètre, l'échantillon est posé en position horizontale sur un porte d'échantillon, les bras de source et du détecteur se déplacent l'un vers l'autre, en tournant du même angle par rapport à la surface de l'échantillon. Les diffractogrammes sont enregistrés entre  $10^\circ$  et  $90^\circ$  en  $\theta$ .

Fréquemment, le but de cette méthode est d'assurer la formation de la phase attendue avec la structure cristalline correspondante, cependant dans le cas des oxydes mixte « supporté », il est difficile de détecter de faibles proportions de la phase active et il y a donc de l'enchevêtrement des pics, pour cela on s'intéresse vers d'autre méthodes de caractérisations comme EDX, qui nous permet de déterminer la composition chimique et structurale des oxydes mixtes.

### II.2.1.3. Détermination La taille des cristallites

La loi de Debye-Scherrer permet de relier directement les bandes d'absorptions à la taille moyenne des cristaux du solide et d'en avoir une estimation [5].

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

Où

D : la taille moyenne des cristaux dans la direction hkl (Å)

K : une constante égale à 0,91.

$\beta$ : est la largeur à mi-hauteur (rad).

Le diffractomètre DRX utilisé est un appareil de type Miniflex 600 (figure- II.2).



**Figure II.2 :** Diffractomètre de rayons X de marque Rigaku MINIFLEX 600.

## II.2.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge est une méthode de caractérisation des molécules organiques. C'est une spectroscopie d'absorption liée à la vibration de l'énergie de vibration moléculaire [6].

La spectroscopie infra rouge est une méthode d'analyse structurale qui révèle la nature des liaisons entre atomes dans une molécule. Le principe de cette méthode consiste à mesurer la quantité de lumière absorbée par un matériau en fonction de la longueur d'onde lors d'une interaction entre ce dernier et la radiation électromagnétique [7].

### II.2.2.1. Principe

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon à analyser. Cet échantillon peut être à l'état gazeux, solide ou liquide. Elle permet via l'absorption des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, de déterminer la présence de certaines fonctions chimiques présentes dans la matière [8].

Le principe spectroscopie infrarouge repose sur l'absorption du rayonnement infrarouge lorsque la longueur d'onde (l'énergie) du faisceau est égale à l'énergie de vibration de la molécule. Le domaine infrarouge entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  correspond au domaine d'énergie de vibration de la plupart des molécules (infrarouge moyen).

### II.2.2.2. Applications

La spectroscopie infra rouge est une technique spectrale utilisée pour la détection des groupements fonctionnels, elle offre la possibilité d'une analyse qualitative (d'après la hauteur des bandes). La spectroscopie IR permet d'analyser la matière sous trois états : gazeux, liquide et solide. L'analyse de l'échantillon peut se faire par les méthodes suivantes :

- En phase gazeuse dans une cellule spéciale.
- En solution en utilisant un solvant de référence.
- En pastille de KBr.
- En film.

### II.2.2.3. Instrumentation

Pour observer les bandes d'absorption correspondant aux composés nous avons utilisé un spectromètre infrarouge SHIMADZU de type FTIR-8400, disponible au laboratoire de génie physique -Université de Tiaret- dont la gamme spectrale est dans l'intervalle  $[4000\text{cm}^{-1} - 400\text{cm}^{-1}]$ . (Figure II.3)

Les échantillons peuvent être préparés selon deux méthodes dépendant de leur nature, solide ou liquide :

Dans le cas des échantillons en poudre, la méthode que nous avons utilisée, des pastilles sont réalisés en ajoutant à environ 0.2 g de KBr, un prélèvement d'environ 0.002 g de l'échantillon. Cette technique peut tout de même produire des phénomènes de diffusion plus importants pour des valeurs élevées de nombre d'onde.

Dans le cas des échantillons liquides, une goutte prélevée est placé entre deux plaques de KBr

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

- Qualitatives : Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé.
- Quantitatives : l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupement chimique responsable de l'absorption [9].





Figure II.3 : Spectroscopie infrarouge FTIR-8400.

## II.2.3. Spectroscopie UV-vis

### II.2.3.1. Description

La spectroscopie UV-visible est une technique très intéressante qui permet, grâce à la loi de Beer-Lambert, la détermination de la concentration d'un échantillon, puisqu'elle est proportionnelle à l'absorbance, en mettant en jeu des photons de longueurs d'ondes comprises entre 200 et 800 nm.

La spectrophotométrie UV-Vis [est la technique de choix pour l'analyse qualitative et quantitative des matériaux en vrac (films et poudres). Cette technique nous renseigne sur la transmission et l'absorption de la lumière, l'estimation du gap optique et la taille des cristallites. Dans certains cas, il peut également nous indiquer l'épaisseur de l'échantillon, même en remontant à ses constantes optiques. Les gammes de longueurs d'onde considérées sont les rayonnements ultraviolets (UV) entre 200 et 400 nm et les rayonnements UV entre 400 et 800 nm du visible (Vis) [10].

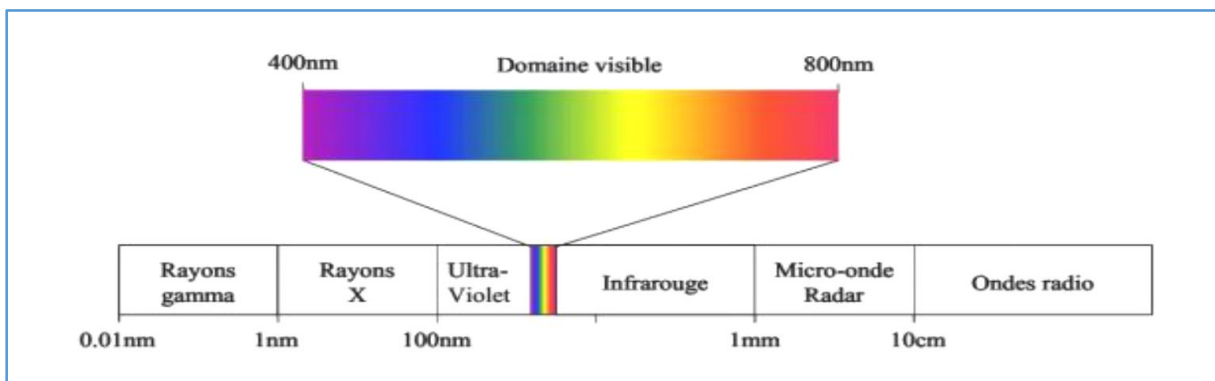


Figure II.4 : Domaine du rayonnement électromagnétique en fonction de la longueur [11].

### II.2.3.2. Principe

Le principe de cette technique repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine du visible, de 350 à 800 nm et de l'ultra-violet entre 200 et 350 nm [12].

A partir des spectres UV-Visible il est possible de déterminer la valeur du largeur de la bande interdite (Gap) et les indices optiques. Les courbes expérimentales de transmission et d'absorption sont enregistrées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible à double faisceau sur la gamme de longueur d'onde allant de 200 jusqu'à 800 nm. Les cellules utilisées sont en quartz. Le spectrophotomètre est piloté par un micro-ordinateur doté d'un logiciel [13].

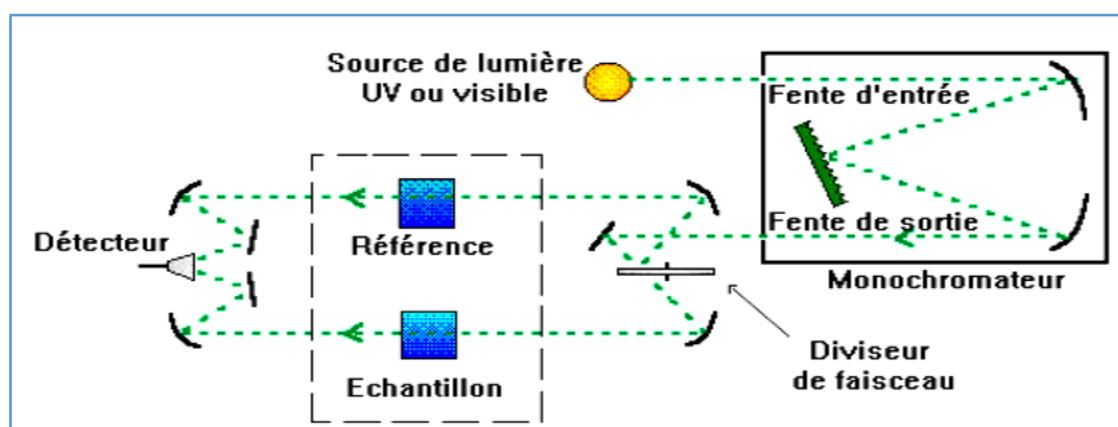


Figure II.5 : Schéma du principe de la spectroscopie UV-Vis [14].

### II.2.3.3. Loi de Beer-Lambert

La loi de Beer- Lambert est une loi additive qui s'applique aux différentes molécules présentes en solution ou pour une même molécule aux différentes formes qu'elle peut prendre. La loi de Beer-Lambert sert à établir une relation entre l'absorbance, l'épaisseur de l'échantillon et la concentration des espèces absorbantes. La relation s'écrit : [15]

$$\text{Log}_{10} (I_0/I) = \epsilon.C.l \quad (\text{II.3})$$

Ou bien sous sa forme actuelle :

$$A = \epsilon.C.l \quad (\text{II.4})$$

Avec :

A : absorbance

$\epsilon$  : Coefficient d'extinction ( $\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{L}$ ).

C : Concentration (mol/L)

l : Epaisseur de la cuve (cm).

$I_0$  : Intensité de l'énergie d'irradiation arrivant sur l'échantillon (Lumière incidente).

I : Intensité de la radiation qui a traversé l'échantillon (Lumière transmise).



**Figure II.6 :** Spectrophotomètre UV-Visible

### II.3. Photocatalyse

La catalyse est l'effet d'une substance appelée catalyseur qui augmente la vitesse à laquelle une réaction chimique est thermodynamiquement possible. La quantité de catalyseur est généralement beaucoup plus faible que les réactifs, elle n'est pas consommée et n'évolue pas en fin de réaction. On peut distinguer différents types de catalyse en fonction de la nature du catalyseur

- La catalyse homogène où le catalyseur et les réactifs sont dans la même phase
- La catalyse hétérogène où le catalyseur et les réactifs forment des phases différentes).

La photocatalyse est un cas particulier de la catalyse hétérogène. Lorsque ce phénomène prend place, les substances chimiques au contact d'un semi-conducteur sont modifiées sous l'action d'une irradiation lumineuse [16].

### II.3.1. Semi-conducteurs actifs en photocatalyse

Plusieurs oxydes métalliques ( $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $SnO_2$ ,  $SrTiO_3$ ) et les chalcogènes métalliques ( $ZnS$ ,  $CdS$ ,  $WS_2$ ) peuvent être utilisés comme photocatalyseurs. Cependant, selon l'exigence thermodynamique, les bandes de valence ( $BV$ ) et de conduction ( $BC$ ) du semi-conducteur doivent être positionnés de manière à ce que le potentiel d'oxydation des radicaux hydroxyles  $OH\cdot/H_2O$  (2,80 V) et le potentiel de réduction des radicaux superoxydes  $O_2/O_2^{\cdot-}$  (-0,28 V), se situent bien dans la bande interdite ( $BI$ ). En d'autres termes, le potentiel redox du trou ( $BV$ ) doit être suffisamment positif pour générer des radicaux hydroxyle et celui de l'électron ( $BC$ ) doit être suffisamment négatif pour générer des radicaux superoxydes [17].

### II.3.2. Principe et mécanisme de la photocatalyse hétérogène

Le principe de la photocatalyse est basé sur la génération de photoélectrons ( $e^-$ ) dans la bande de conduction ( $BC$ ) et de trous ( $h^+$ ) dans la bande de valence ( $BV$ ) du semi-conducteur ( $SC$ ) après exposition à la lumière de longueur d'onde ( $\lambda$ ) supérieure ou égale à l'énergie de la bande interdite ( $E_g$ ). Les charges ( $e^-$ ,  $h^+$ ) migrent à la surface du semi-conducteur où elles agissent comme des sites redox pour détruire les polluants adsorbés [18].

L'activation d'un semi-conducteur se produit par absorption d'un rayonnement d'une énergie supérieure ou identique à son énergie de bande interdite.

La photocatalyse est basée sur des procédés électroniques qui se produisent à la surface des catalyseurs. On peut, schématiser ce processus en trois étapes consécutives.

- **Première étape**

Si le semi-conducteur est irradié avec des photons au moins égaux à l'énergie de la bande interdite, un électron peut passer de la bande de valence à une orbitale vacante de la bande de conduction, ensuite, un trou positif ( $h^+$ ) est généré dans le niveau d'énergie de la bande de valence et un électron ( $e^-$ ) est libéré dans la bande de conduction. Donc cette étape correspond à la production de paires-électron-trou.

- **Deuxième étape**

Cette étape correspond à la séparation des électrons et des trous ou la durée de vie des paires ( $e^-/h^+$ ) est de quelques nanosecondes et leur recombinaison s'accompagne d'un dégagement de chaleur. Par conséquent, en l'absence d'accepteurs et de donneurs d'électrons appropriés, des réactions de recombinaison trou/électron très rapides se produisent. Pour que l'oxydation photocatalytique soit efficace, il faut bien entendu éviter une telle recombinaison. Ceci est faisable par le transfert et le piégeage des charges libres

vers des niveaux d'énergie intermédiaires grâce à des irrégularités de structure ou à travers des molécules adsorbées. Par conséquent, le piégeage des électrons peut se produire au niveau des sites de défauts dans les catalyseurs ou les molécules d'oxygène adsorbées. Dans ce dernier cas, les molécules d'oxygène forment des espèces  $O_2^{\cdot-}$  très réactives. Les diverses réactions au niveau catalytique, illustrant la décomposition des polluants sont récapitulés sur la figure II.17.

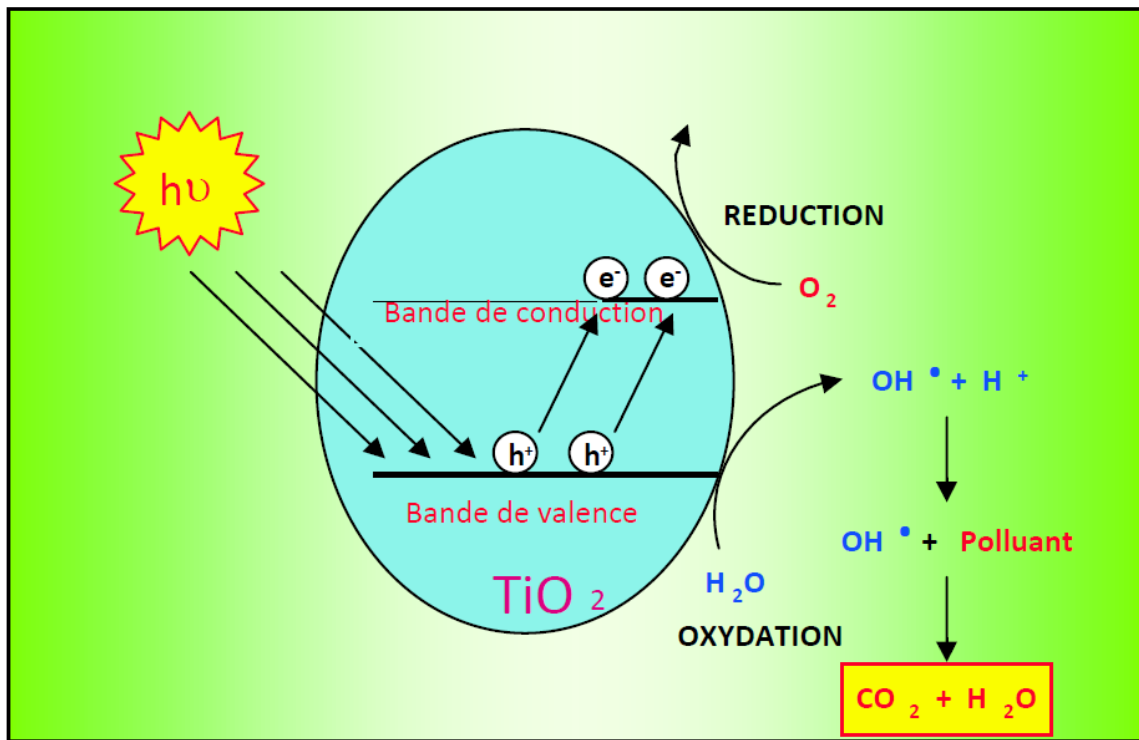
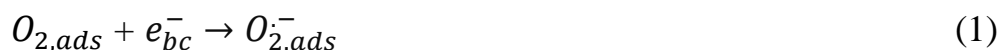


Figure II.7 : Principe de la photocatalyse [19].

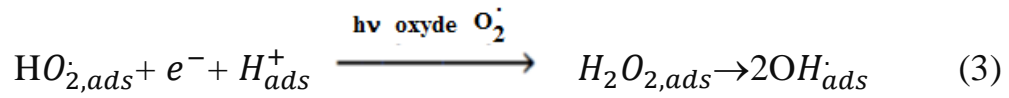
### • Troisième étape

Cette étape implique des réactions d'oxydation et de réduction dans lesquelles les charges générées se déplacent vers la surface du catalyseur et réagissent avec des espèces adsorbées qui peuvent accepter ou donner des électrons. Ceux-ci réagiront avec des accepteurs d'électrons tels que l'oxygène adsorbé pour former des radicaux superoxydes.



Lors de l'adsorption de protons, les radicaux superoxydes vont conduire à la formation de radicaux hydroperoxy, puis le peroxyde d'hydrogène se décompose en radicaux hydroxyles à la surface du catalyseur sous l'action d'un rayonnement, ou réagit avec  $O_2^{\cdot-}$  :





Les trous  $h^{+}$ , en revanche, réagiront avec quelque espèces i peut donner des électrons. Par conséquent, ils génèrent des radicaux hydroxyles  $R^{\circ}$  et oxydent les donneurs d'électrons tels que les anions OH, et les produits organiques R adsorbés etc.



## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A. BOURAIOU, Thèse de doctorat, Elaboration et caractérisation des couches minces CuInSe<sub>2</sub> par électrodéposition, Université de Constantine (2009)
- [2] S. Laassiri, Thèse de doctorat, Synthèse Et Caractérisation Des Oxydes-Mixtes Nanocristallins De Type Hexaaluminate: Propriétés En Mobilité D'oxygène Et En Catalyse D'oxydation, Université Laval Québec, Canada 2014.
- [3] A.A. AYACHI, Thèse de doctorat, Synthèse des nanoparticules d'oxydes métalliques pour des applications photocatalytiques solaires : cas des nanoparticules d'oxyde de fer alpha, Université de Constantine(2015).
- [4] M. Salhi, Thèse de doctorat, Synthèse élaboration et caractérisation des nanocomposites à base de magnésium pour stockage solide d'H<sub>2</sub>., 2015, 122p.
- [5] S. Paumier, (Doctoral dissertation, facteurs determinant l'organisation et la rheologie du systeme argile-eau pour des suspensions de smectites, Ecole Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers (2007).
- [6] D. R. BROWNING, Méthodes spectroscopiques, Edition Masson et Cie, Paris (1974).
- [7] A. Ksouri S.Kaddour, Mémoire de master, Synthèse et caractérisation physicochimique des oxydes, Université de Biskra.
- [8] M. GUEYE. Caractérisation par infrarouge à transformée de Fourier des réaction chimique en trepost-Décharge et précurseurs organosilies : Cas du 3-Aminopropyltruethoxysilane (APTES), Thèse de doctorat : Université de Lorraine, 2016, 263p.
- [9] K. RIDA, Thèse de Doctorat, Synthèse, caractérisation et propriétés catalytiques des oxydes La<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>CrO<sub>3</sub>, Université Mentouri de Constantine (2008).
- [10] A. CHAOUA et K. LITIM, « Synthèse et caractérisation des nanopoudres de ZnO pur par Sol-gel et hydrothermale », Mémoire de Master, Université Larbi Ben M'hidi- Oum El Bouaghi (2020).



[11] H. BENELMADJA, Thèse de Doctorat, Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes purs et dopés, Université Mentouri-Constantine (2011)

[12] F. KERMICHE, Thèse de Doctorat, Elaboration de couches minces ZnO par ablation laser et caractérisation physique, Université Frères Mentouri Constantine (2015).

[13] S. Bouledjoudja , Mémoire de master, Caractérisation structurale et optique de l'oxyde ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> préparé par voie Sol-gel Université de JIJEL(2022)

[14] H. Ibrahim, Y. Ouazine , Utilisation de la spectrophotométrie UV-visible pour l'étude de l'extraction solide-liquide du thym .(2014).





# *Chapitre* III

*Synthèse et caractérisation du  
Spinelle*

### III.1. Introduction

L'oxyde de zinc (ZnO), un semi-conducteur direct à large bande interdite (3,2 eV), a été considéré comme une alternative appropriée à TiO<sub>2</sub> en raison de son énergie de bande interdite similaire à TiO<sub>2</sub> et de son coût inférieur [1]. Lorsque l'irradiation a une énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite du ZnO, les électrons de la bande de valence (VB) sont excités vers la bande de conduction (CB) et forment ainsi des paires électron-trou. Les électrons et les trous photo-induits sont capables d'activer les espèces chimiques environnantes. Cependant, la recombinaison rapide des paires trou-électron photo-induites sont des obstacles majeurs pour augmenter l'efficacité photocatalytique des photocatalyseurs ZnO [2].

Le dopage est considéré comme l'une des approches les plus importantes qui ont été adoptées pour améliorer l'activité photocatalytique du photocatalyseur ZnO grâce à sa réduction d'énergie de bande interdite. Le couplage de ZnO avec d'autres semi-conducteurs est considéré comme l'une des stratégies concernées pour améliorer la réalisation photocatalytique en empêchant la recombinaison des porteurs de charge [3].

Le spinelle ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est connu comme un semi-conducteur efficace qui a une énergie de bande interdite limitée et peut être activé par une irradiation lumineuse visible. Par conséquent, il pourrait être couplé avec un photocatalyseur ZnO pour obtenir des propriétés et une efficacité favorable. Par conséquent, ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est devenu un dopant préférable à coupler avec ZnO pour une utilisation dans des applications photocatalytiques dans la région de la lumière visible. Le dopage de ZnO avec ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> permet la séparation de charge dans nanocomposite ZnO/ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et favorise ainsi son activité photocatalytique [4].

Dans ce contexte nous avons synthétisé le spinelle SrMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et par la suite nous avons fait le dopage de SrMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> par ZnO pour une utilisation dans des applications photocatalytiques.





Dans cette partie, nous présenterons tout d'abord les produits utilisés, la méthode de synthèse des nanoparticules de l'oxyde de zinc et du spinelle SrMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> non dopé et dopé par ZnO (10%, 20% 30%). Par la suite les résultats de caractérisation obtenus par les techniques d'analyses (DRX, FTIR, UV-Vis).

## III.2. Matériel et méthodes

### II.2.1. Produits utilisés

Les produits qui ont été utilisé dans la synthèse du spinelle et de l'oxyde du zinc ainsi que leurs caractéristiques sont regroupées dans le tableau III.1

**Tableau III.1:** Caractéristiques des produits utilisés.

Nom	Nitrate de strontium	Manganèse(II) nitrate hydrate	Acétate de zinc	Ethanol	Hydroxide de Sodium	Acide citrique
Formule chimique	(Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	(Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O)	Zn[OOCCH <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	NaOH	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>
Masse molaire (g/mol)	211.63 g/mol	251.01 g/mol	183,48 g/mol	46.07	40	192,1g/mol
Image						

### III.2.2 Synthèse du spinelle SrMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Le spinelle SrMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est obtenu par la dissolution 1.571g de Nitrate de strontium (Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) dans 40 ml d'éthanol d'un part 4.713 g de nitrate de manganèse (II) hydrate (Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O) dissout dans 110 ml d'éthanol d'une autre part. On mélange. Les deux solutions obtenues précédemment, et on ajoutant goutte à goutte d'une solution éthanolique de l'acide citrique préparée par dissolution de 5.106 g C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> dans 100ml d'eau déminéralisée. En suite la solution est chauffée lentement à 80°C pendant 4 heures sous agitation magnétique. Puis évaporée à 80°C, ce qui a conduit à la formation d'un gel ensuite séché (T=60°C) la poudre obtenu a été calciné à 700°C pendant 4 heures conduisent à la formations du nanocomposites SrMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> comme il est montré sur la figure III.1.

### III.2.3 Synthèse de l'oxyde de zinc par la méthode de coprécipitation (ZnO)

La synthèse de l'oxyde de zinc a été faite selon le protocole suivant :

Une solution aqueuse d'acétate de zinc (250 mL, 0,2 M) et une solution de NaOH (250 ml, 0,5 M) ont été préparées avec de l'eau déminéralisée. La solution de NaOH a été ajoutée goutte à goutte à l'aide d'une burette à la solution d'acétate de zinc à température ambiante sous agitation

vigoureuse, ce qui a entraîné la formation du précipité blanc d'hydroxyde de zinc ( $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ). Le précipité blanc d'hydroxyde de zinc a été séparé par centrifugation pendant 30 min et lavé trois fois avec de l'eau distillée, puis de l'éthanol. Le produit obtenu a été séché à  $60^\circ\text{C}$  dans une atmosphère d'air pendant 24 h pour convertir le  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  en  $\text{ZnO}$  NPsc

### III.2.4 Synthèse de nanocomposites de X% $\text{ZnO}/\text{SrMn}_2\text{O}_4$ (X: 10%, 20% et 30%)

Pour l'élaboration des poudres de nanocomposites  $\text{ZnO}/\text{SrMn}_2\text{O}_4$  le même protocole de synthèse de  $\text{SrMn}_2\text{O}_4$  sauf que les solutions précédentes sont mélangées avec différents taux d'incorporation de  $\text{ZnO}$  (10%,20%,30%). L'organigramme N°3 représente les étapes de synthèse de nanocomposites  $\text{ZnO}/\text{SrMn}_2\text{O}_4$



**Figure III.1:** Préparation de  $\text{SrMn}_2\text{O}_4$  par sol gel.





**Figure III.3:** broyage de la poudre synthétisée dans un mortier



**Figure III.2:** Séchage de la poudre obtenue dans l'étuve



**Figure III.5:** Calcination de la poudre synthétisée dans un four à moufle



**Figure III.4:** les poudres synthétisées et calcinées

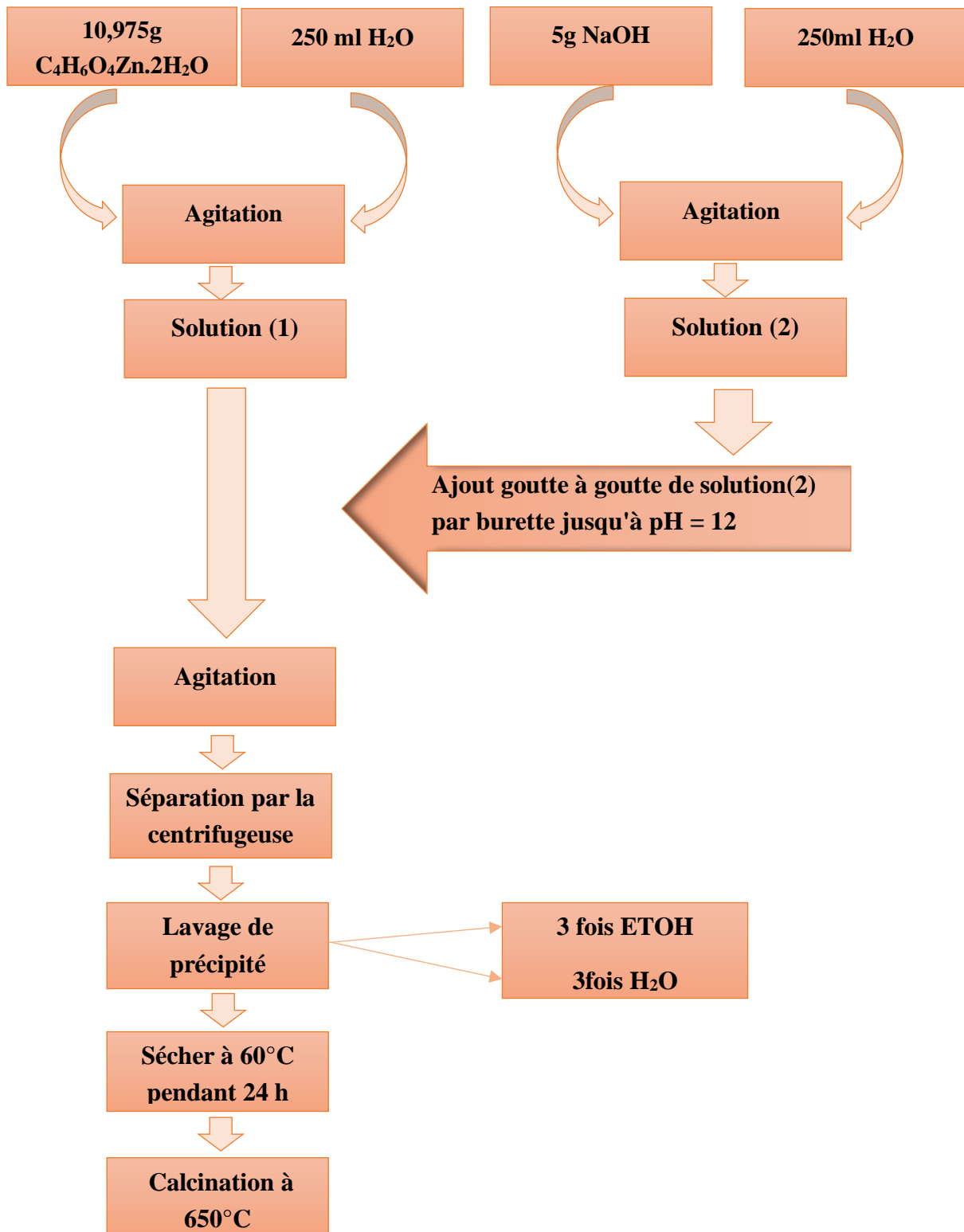


Figure III.6: Organigramme de synthèse de nanocomposites ZnO

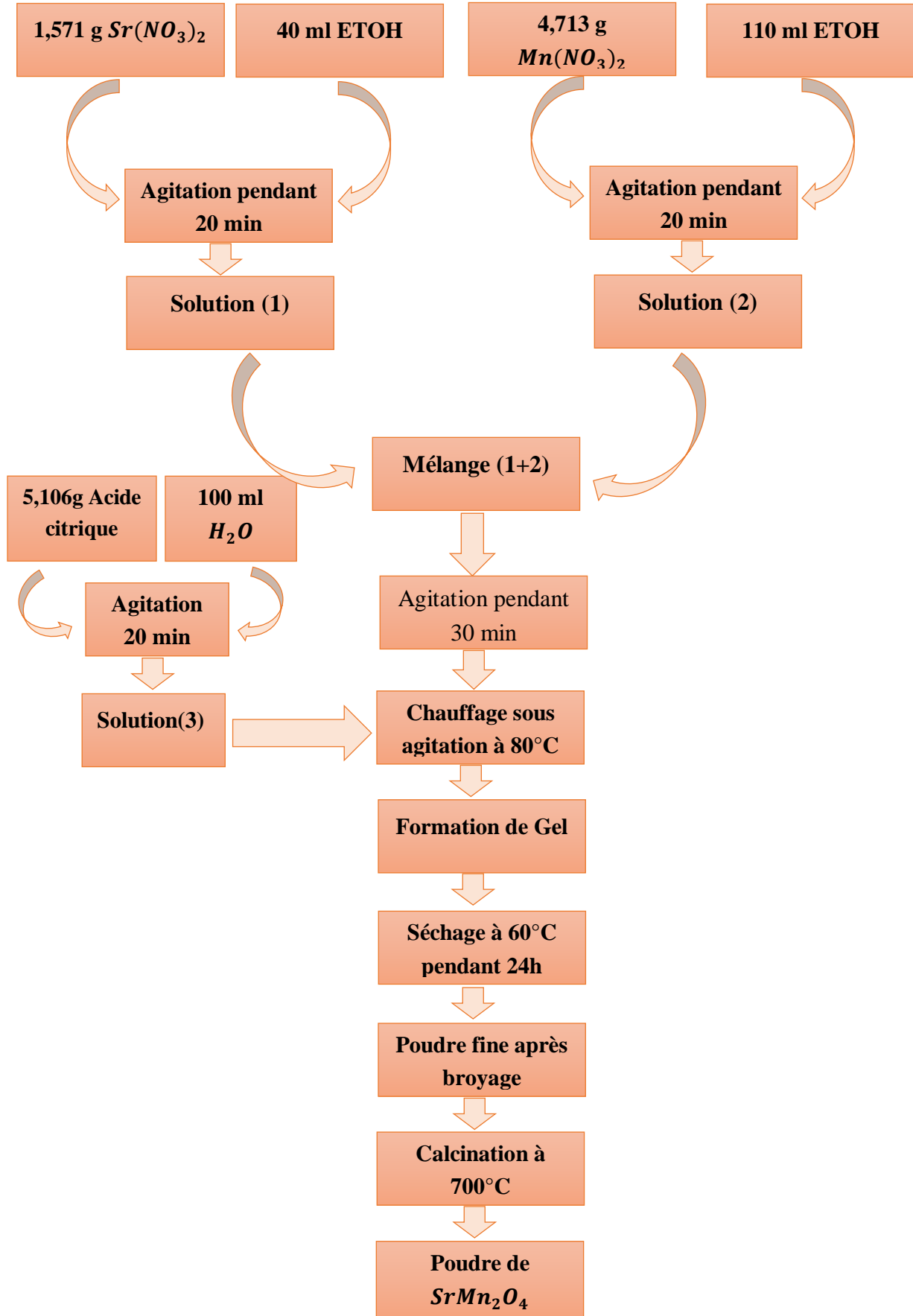


Figure III.7: Organigramme de synthèse de nanocomposites  $SrMn_2O_4$

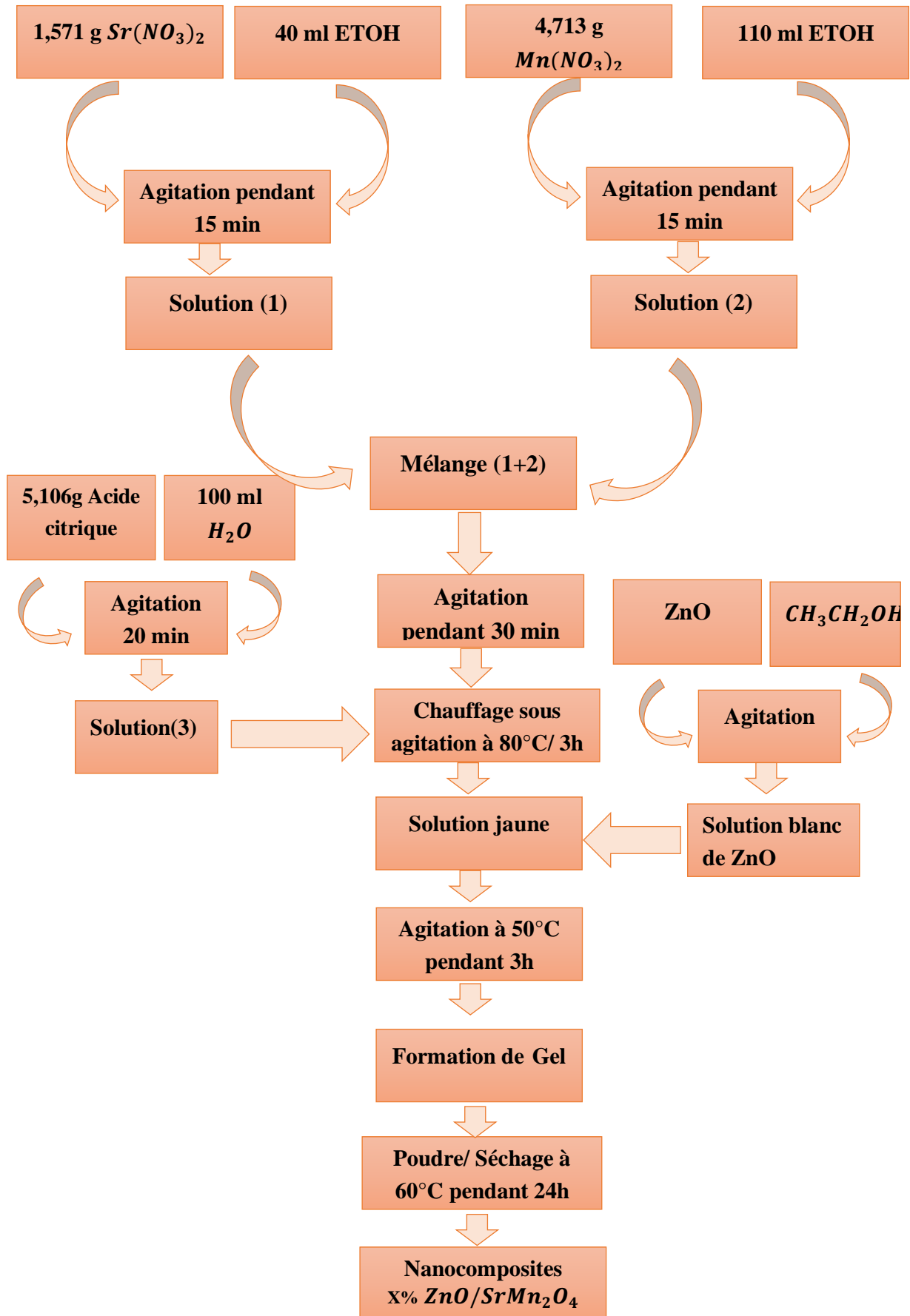


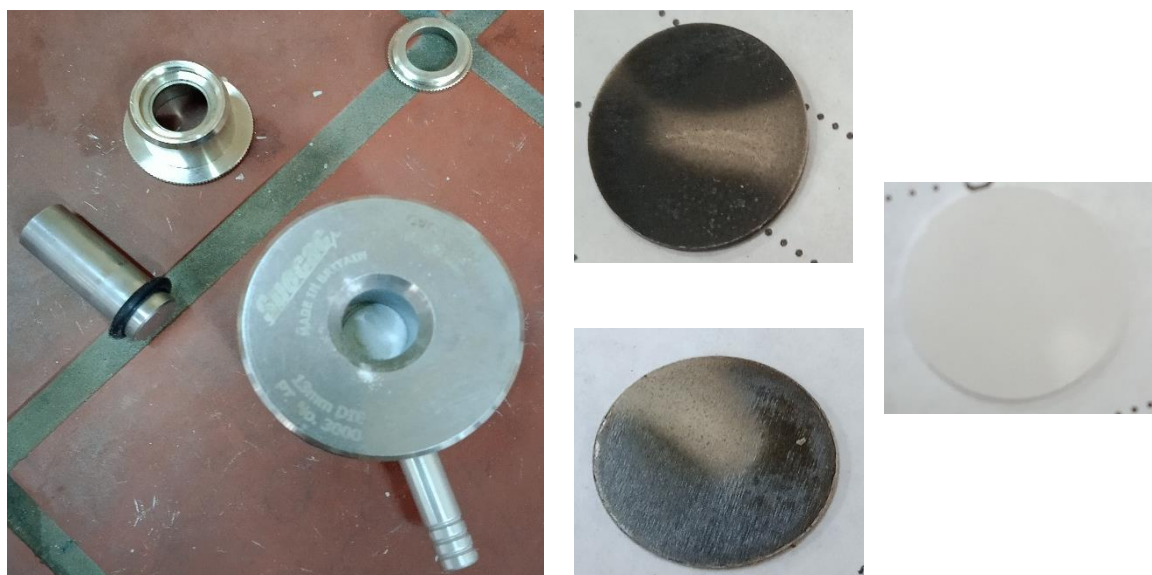
Figure III.8: Organigramme de préparation des nanocomposites ZnO/ SrMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>



### III.3. Caractérisation des nanocomposites

#### III.3.1. Caractérisation par FTIR

Les spectres infrarouges en transmission relatives à l'oxyde  $\text{SrMn}_2\text{O}_4$  ont été obtenus après une calcination à **700 °C/ 4 h**. Ils ont été réalisés sur un spectrophotomètre à transformée de FTIR-8400 de type SHIMADZU, installé au niveau du Laboratoire de recherche de Génie Physique. Les longueurs d'onde étudiées sont comprises entre  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ , pour l'infrarouge moyen. La technique de granulés de KBr a été utilisée (0.002 g de l'échantillon pour 0.2 g de KBr).



**Figure III.9:** Préparation de poudre et des pastilles.

La spectroscopie FTIR permet de prévoir la présence des différentes liaisons dans un composé, les résultats d'analyse sont représentés ci-dessous.

Dans les spectres FTIR des spinelles existent deux principaux pics d'absorption caractéristiques, qui sont liés à des vibrations intrinsèques des liaisons oxygène avec des cations métalliques sur les sites A et B [5]

Selon Roya et coll [6] les deux principales bandes caractéristiques observées vers  $400$  et  $600\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre FTIR correspondent aux modes vibrationnels des groupes octaédriques  $\text{Ni}^{2+} - \text{O}^{2-}$  et tétraédriques  $\text{Mn}^{3+} - \text{O}^{2-}$ , respectivement.

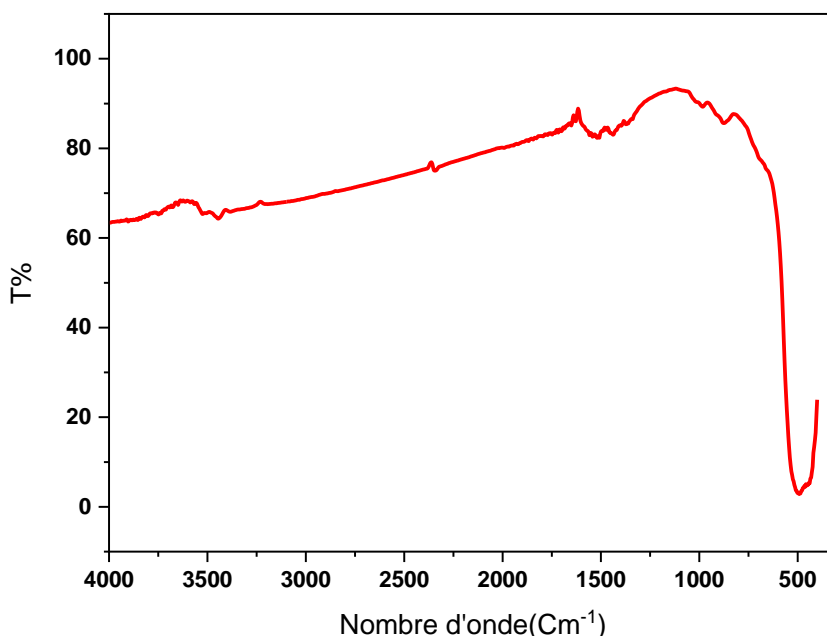
Les figures (III.11- III.14) présentent grand pic autour de  $486\text{ cm}^{-1}$ ,  $497\text{ cm}^{-1}$  et  $506\text{ cm}^{-1}$  qui est lié à la vibration du groupe fonctionnel Mn-O pour la coordination tétraédrique des ions  $\text{MnO}_2$  et des bandes vers  $611\text{ cm}^{-1}$ ,  $615\text{ cm}^{-1}$  et  $628\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations d'étirement

de Sr-O du spinelle  $\text{SrMn}_2\text{O}_4$ . L'apparition de ces deux bandes d'absorption caractéristiques dans le spectre FTIR des nanostructures confirme leur structure spinelle monophasée.

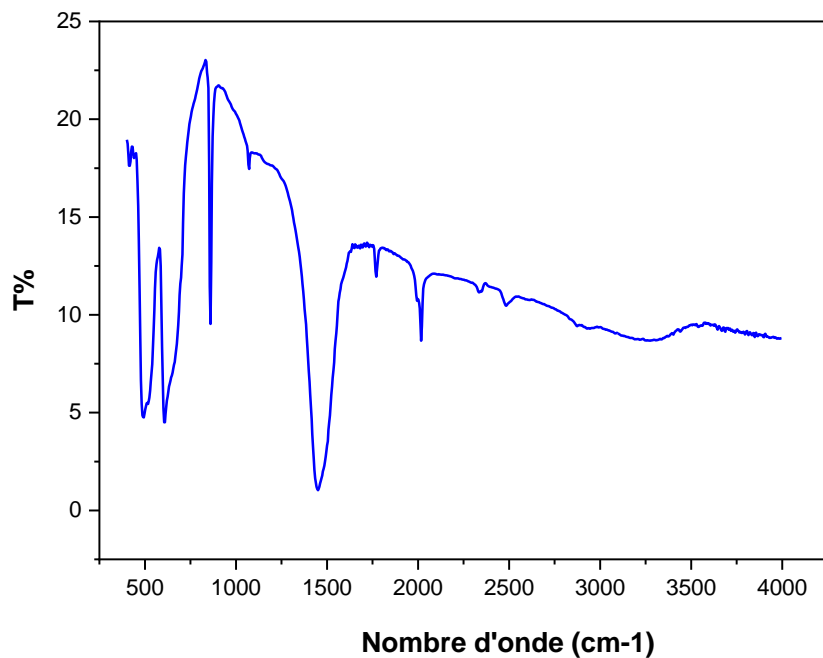
La large bande d'absorption apparue entre  $3000\text{ cm}^{-1}$  et  $3500\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'étirement du groupe O-H provenant des molécules  $\text{H}_2\text{O}$  physi-adsorbées à la surface du matériau.

Le pic observé à  $1460\text{ cm}^{-1}$  est attribué aux carbonates  $\text{CO}_3^{2-}$  espèces libres ou à des vibrations antisymétriques d'allongement O-C-O. Ces espèces  $\text{CO}_3^{2-}$  libres peuvent être associées à des bandes de vibration à  $860\text{ cm}^{-1}$ , qui correspond à la symétrie dans le plan [7]. Le pic observé à  $1460\text{ cm}^{-1}$  peut être attribuée également en raison des vibrations d'étirement N-O antisymétriques résultant du groupe nitrate qui est présent en tant que résidu dans la nanopoudre préparée.

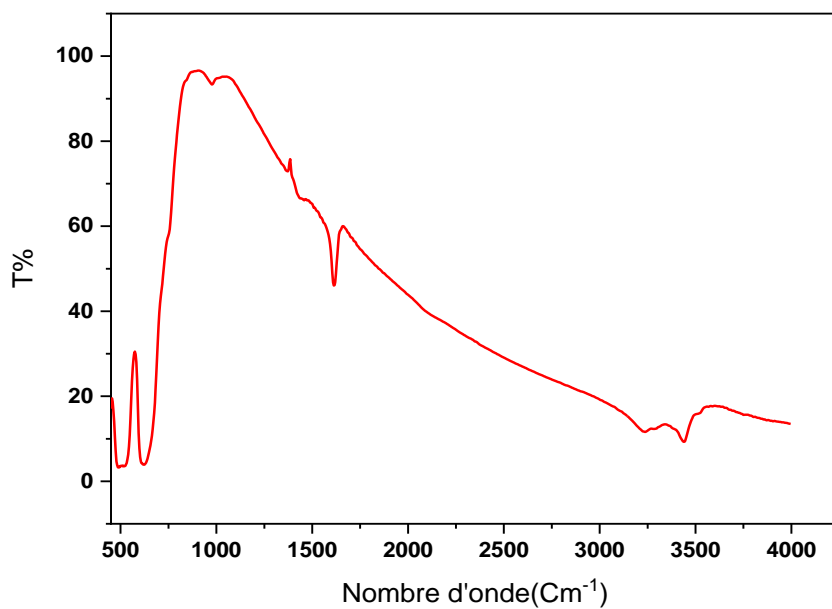
Afin d'éliminer le pic de carbonates qui apparaît à  $1460\text{ cm}^{-1}$  et  $860\text{ cm}^{-1}$  la poudre synthétisée a subi un lavage par HCl (6N) et neutralisation par NaOH (6N) et lavage successive par  $\text{H}_2\text{O}$  distillée suivi d'une sédimentation et test par  $\text{AgNO}_3$ . Les spectres obtenus sont représentés sur les figures ci-dessous :



**Figure III.10:** Spectre FTIR de nanoparticule de ZnO



A

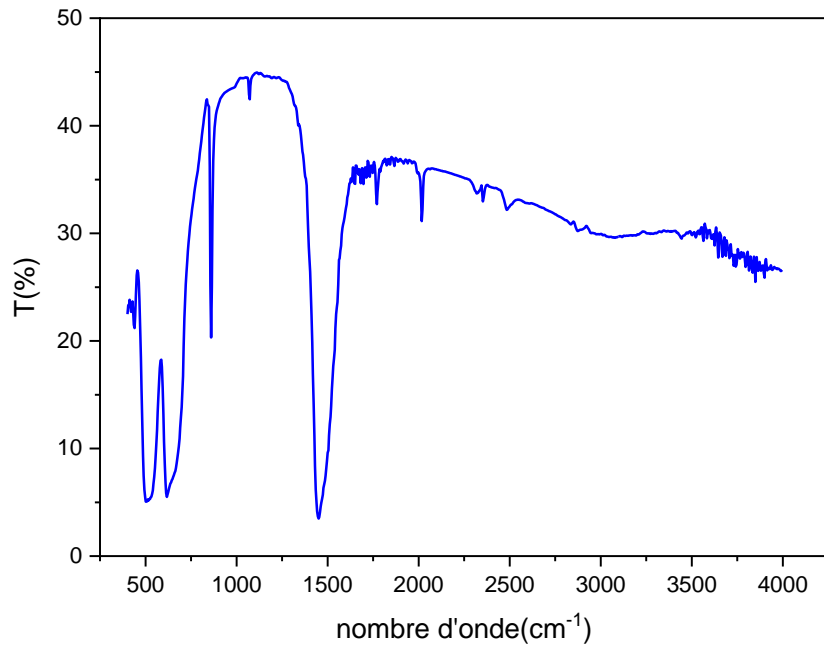


B

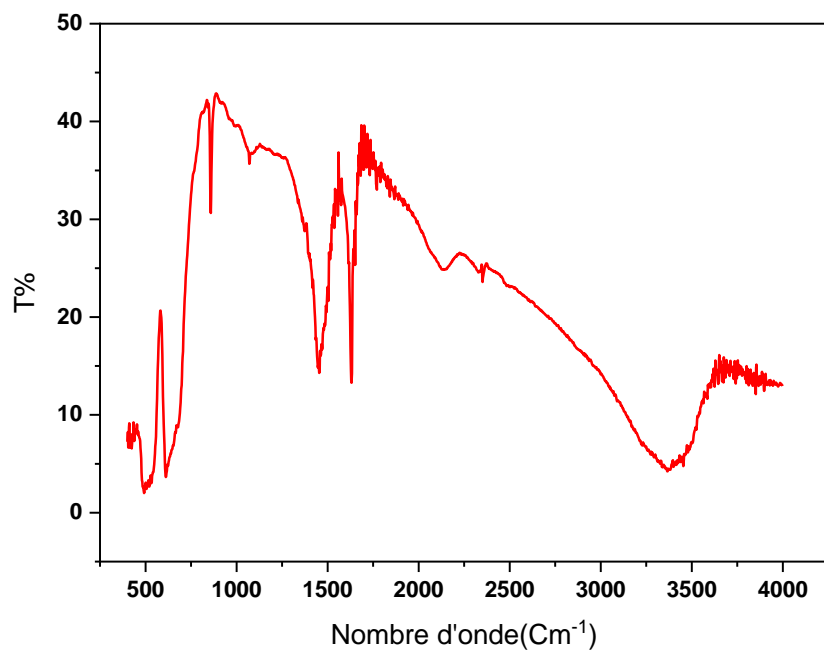
**Figure III.11:** Spectre FTIR de nanoparticule de  $\text{SrMn}_2\text{O}_4$

A : synthétisé à partir de  $\text{SrNO}_3$  et calciné à  $700^\circ\text{C}$ .

B : synthétisé à partir de  $\text{SrCl}_2$  calciné à  $800^\circ\text{C}$



A

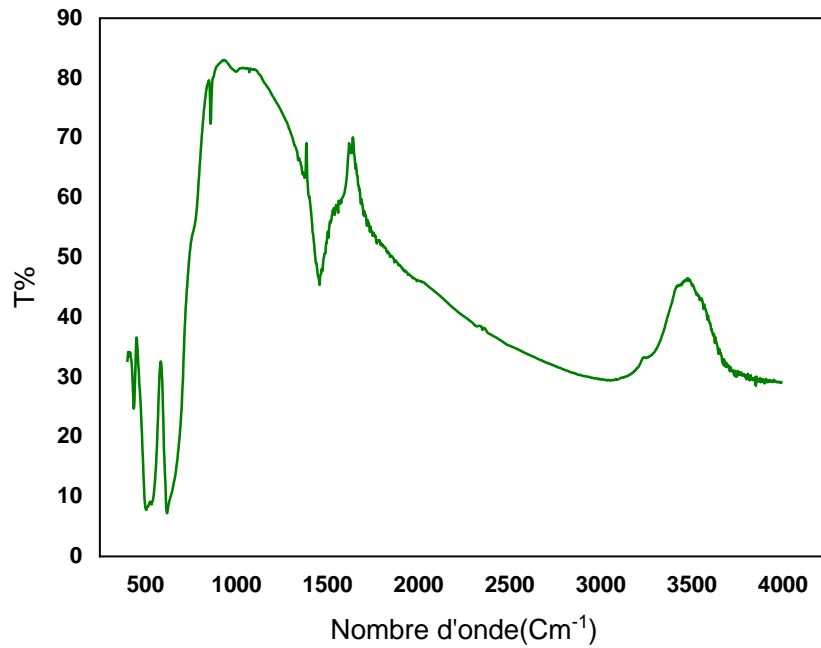


B

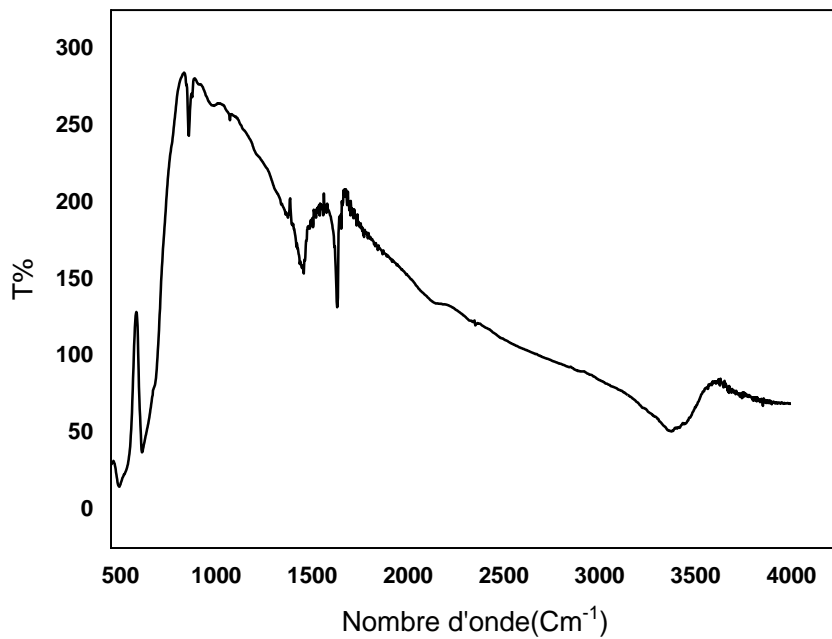
**Figure III.12:** Spectre FTIR de nanocomposite de ZnO (10%)  $\text{SrMn}_2\text{O}_4$ .

A : synthétisé à partir de  $\text{SrNO}_3$  et calciné à  $700^\circ\text{C}$ .

B : synthétisé à partir de  $\text{Sr Cl}_2$  calciné à  $800^\circ\text{C}$



A

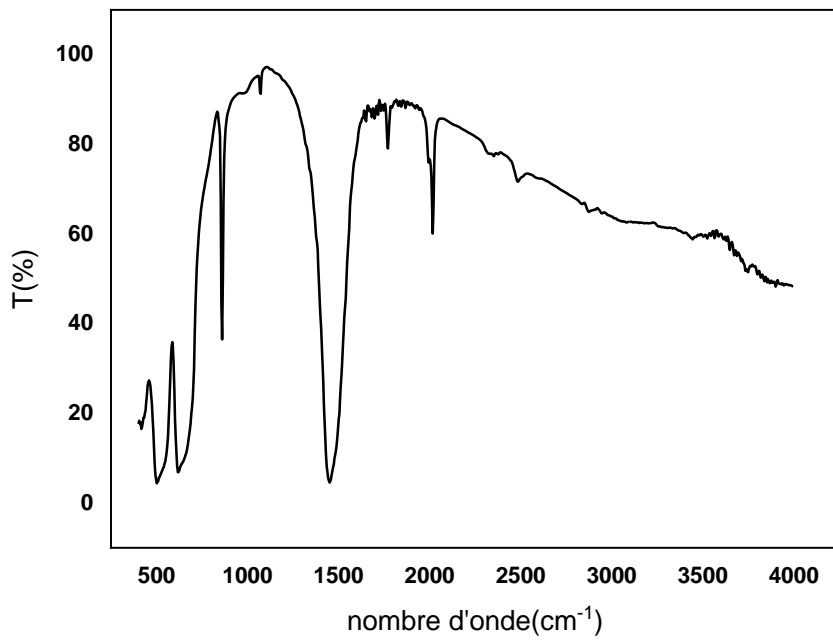


B

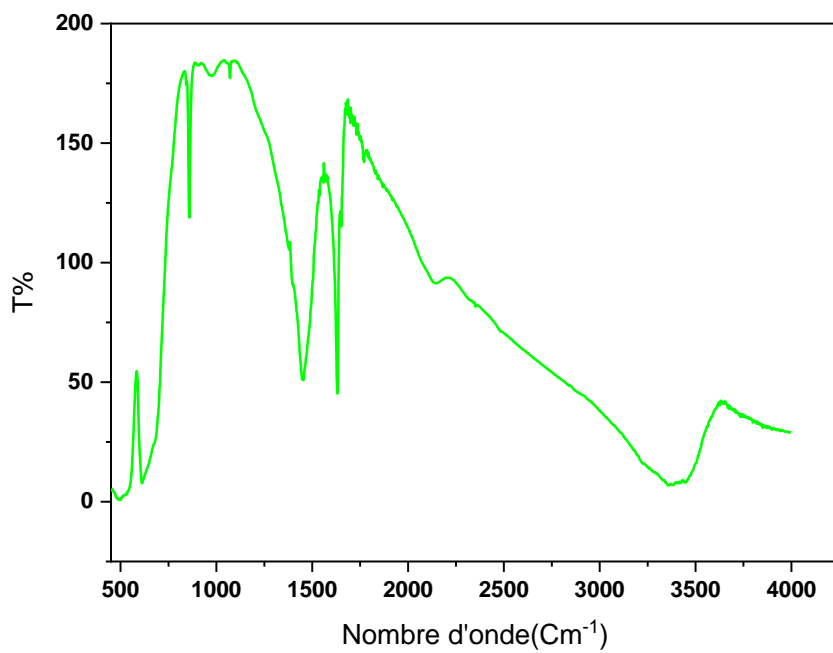
**Figure III.13:** Spectre FTIR de nanocomposite de ZnO (20%) SrMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

A : synthétisé à partir de SrNO<sub>3</sub> et calciné à 700°C.

B : synthétisé à partir de Sr Cl<sub>2</sub> calciné à 800°C



A

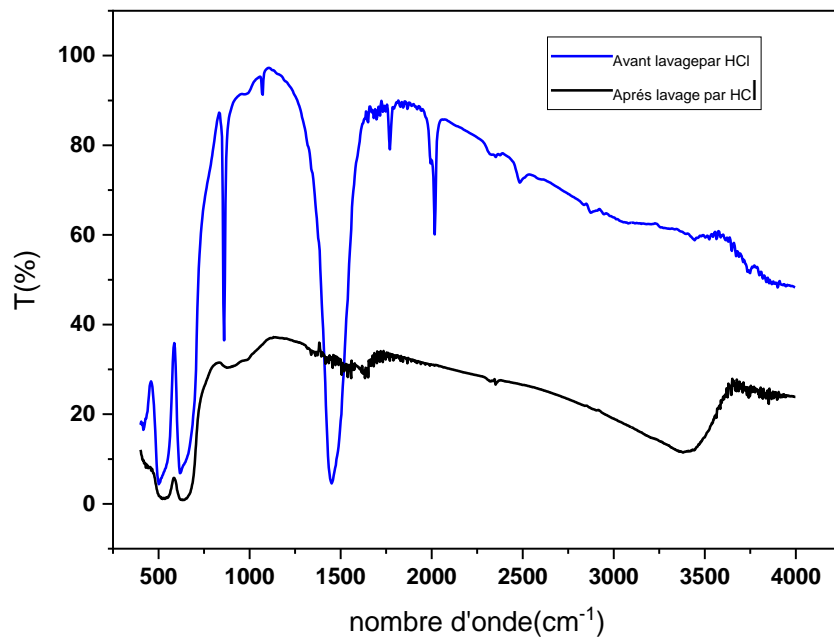


B

**Figure III.14:** Spectre FTIR de nanocomposite de ZnO (30%) SrMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

A : synthétisé à partir de SrNO<sub>3</sub> et calciné à 700°C.

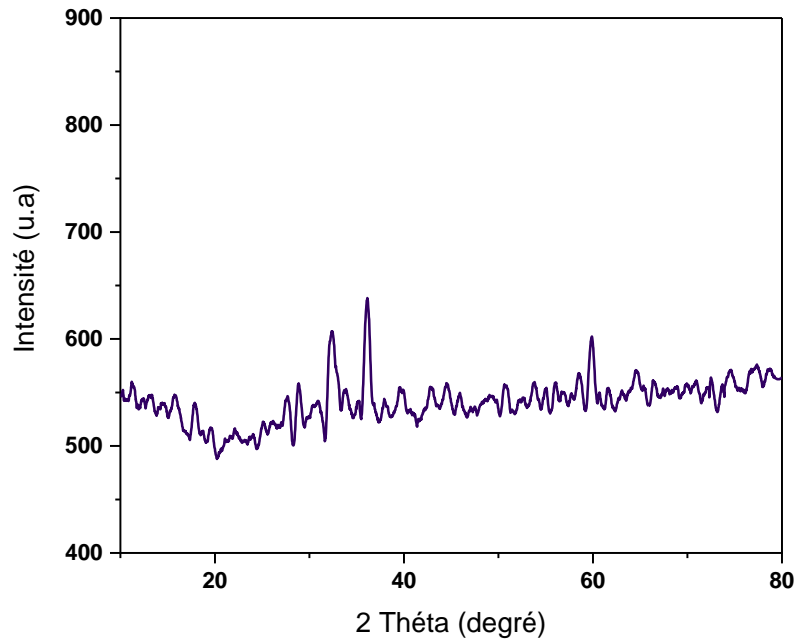
B : synthétisé à partir de Sr Cl<sub>2</sub> calciné à 800°C



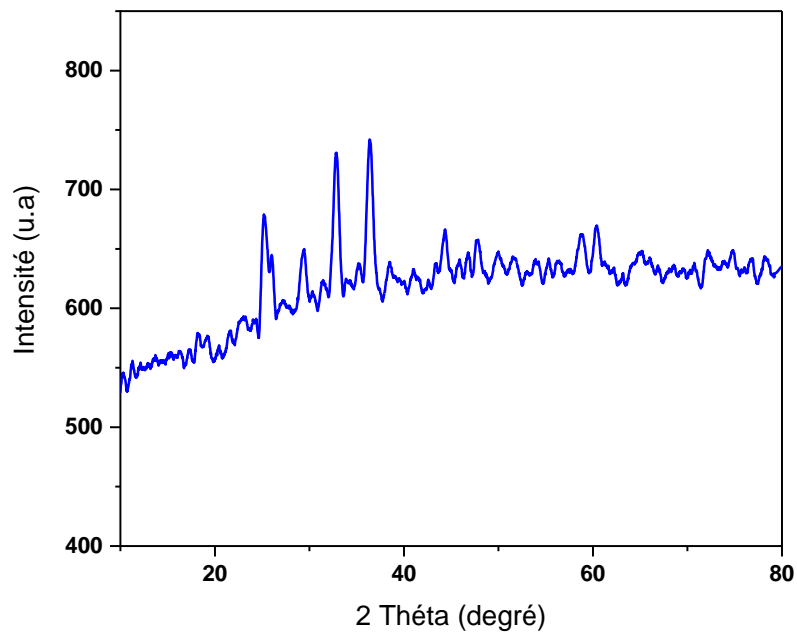
**Figure III.15:** Spectre FTIR de nanocomposite de ZnO (30%)  $\text{SrMn}_2\text{O}_4$  synthétisé à partir de  $\text{SrNO}_3$  et calciné à  $700^\circ\text{C}$ .

### III.3.2. Caractérisation par Diffraction des rayons X

L'identification des phases cristallines des différents échantillons constituant les nanocomposites X% ZnO/ $\text{SrMn}_2\text{O}_4$  (10%, 20 et 30%) calcinées à  $700^\circ\text{C}$  pendant 4 heures par diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre Rigaku MINIFLEX 600 avec une radiation  $\text{Cu.K}\alpha$  ( $\lambda=1.5406$ ) à une vitesse de balayage de  $5^\circ \text{min}^{-1}$  au niveau de laboratoire Synthèse et Catalyse de l'Université Ibn-Khaldoun de Tiaret,

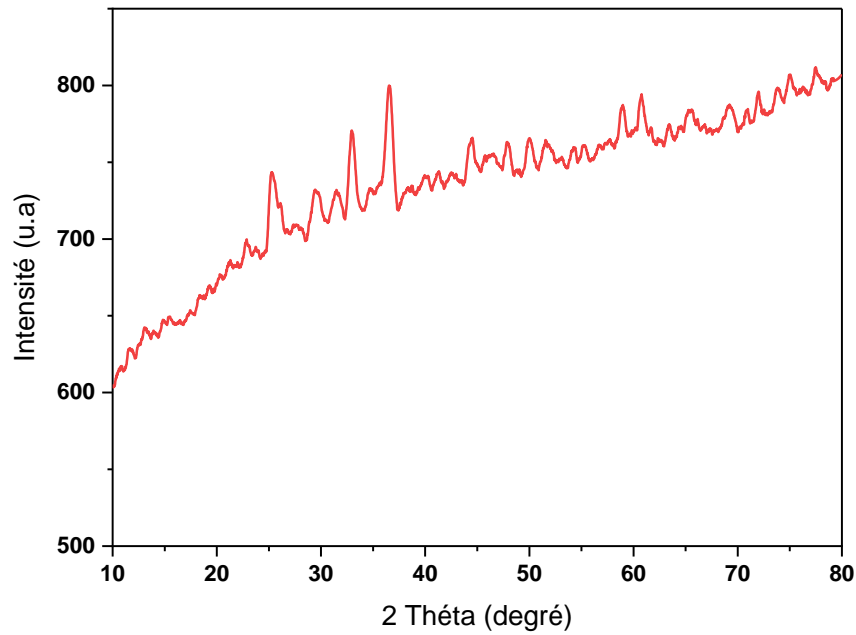


**Figure III.16:** Spectre DRX de nanocomposites SrMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pur

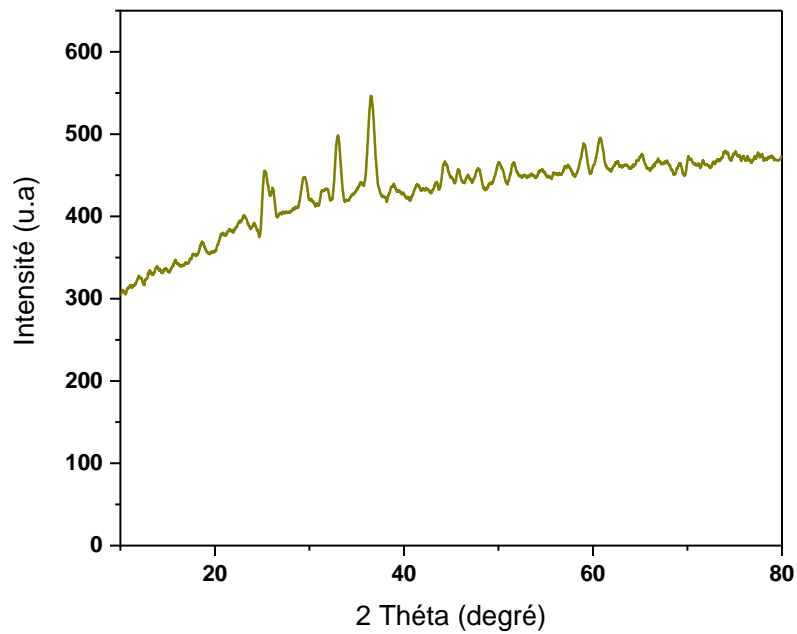


**Figure III.17:** Spectre DRX de nanocomposites SrMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pur et avec l'addition de ZnO (10%) SrMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> calciné à 700°C.

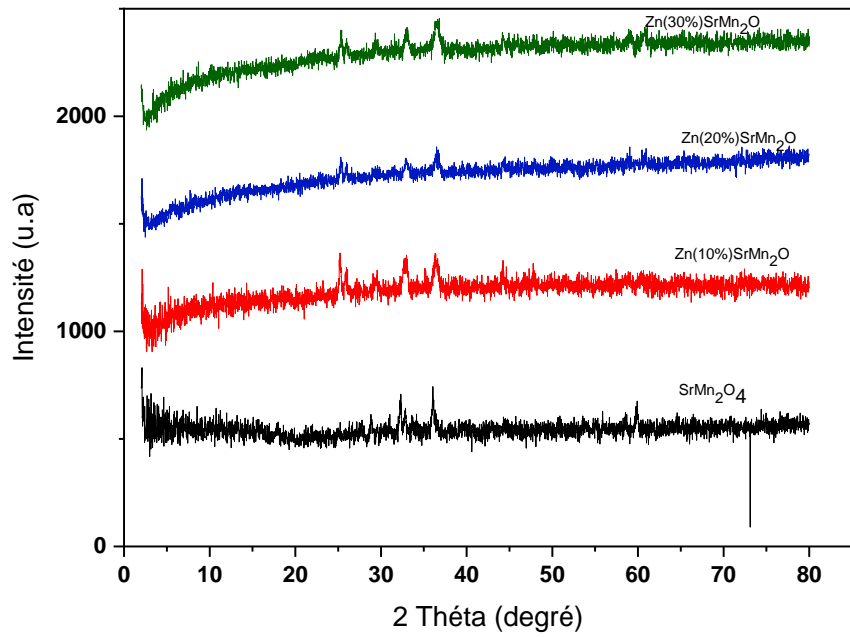




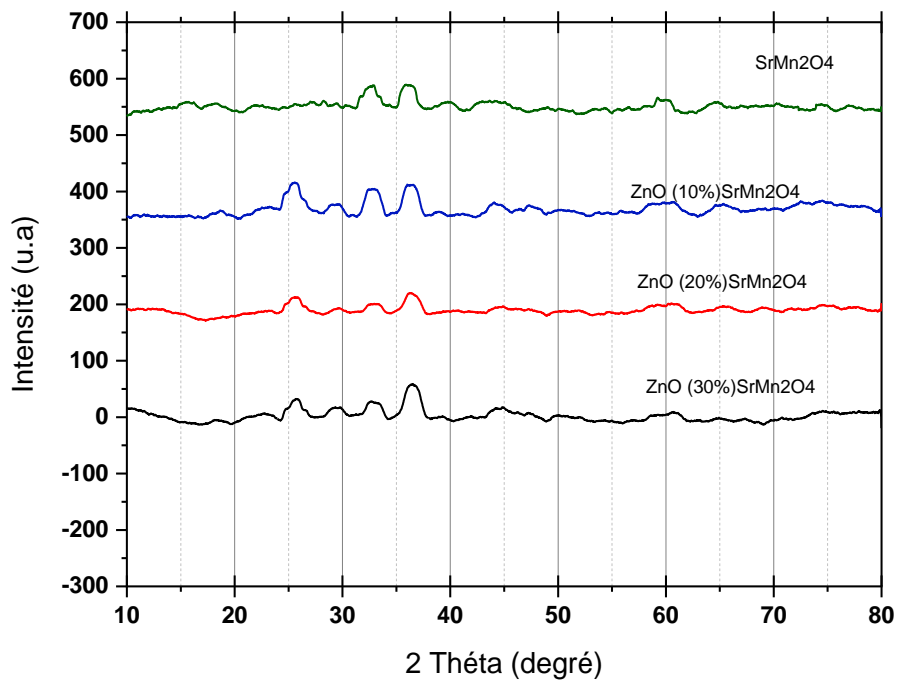
**Figure III.18:** Spectre DRX de nanocomposites SrMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pur et avec l'addition ZnO (20%) SrMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> calciné à 700°C.



**Figure III.19:** Spectre DRX de nanocomposites SrMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pur et avec l'addition ZnO (30%) SrMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> calciné à 700°C.



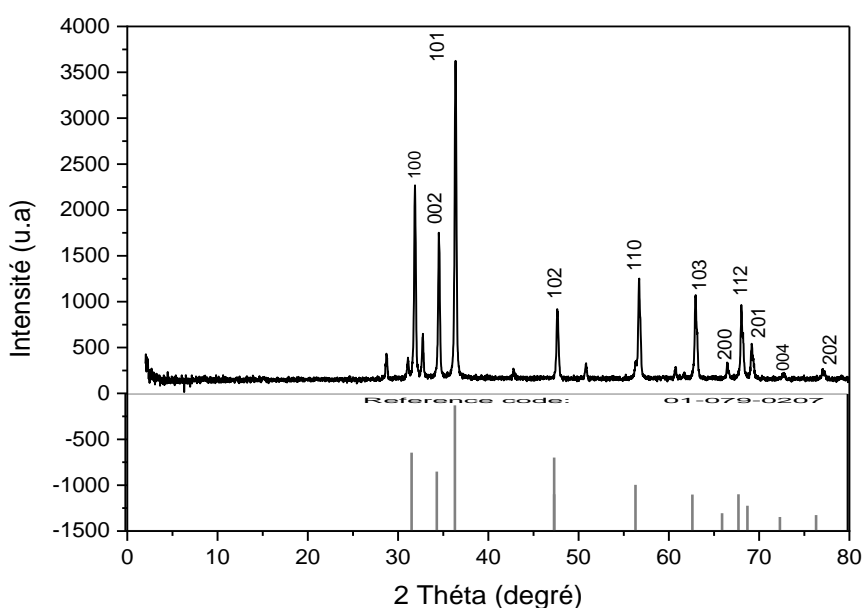
A



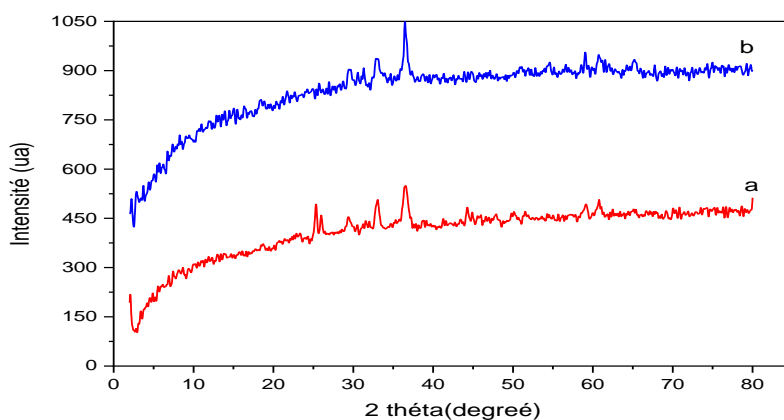
B

**Figure III.20:** Spectre DRX de nanocomposites SrMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pur et avec l'addition ZnO (10%, 20%, 30%) SrMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> calciné à 700°C (A : Avant B ; après lissage « smooth »)

Les diagrammes DRX de la poudre de  $\text{SrMn}_2\text{O}_4$  sont représentés dans les figures ci-dessous. Dans les diagrammes XRD de  $\text{SrMn}_2\text{O}_4$ , on a trouvé que les pics correspondent bien aux données des de la carte JCPDS n°00-024-1133 et la carte JCPDS 00-024-en utilisant le logiciel X'Pert High Score plus (voir l'annexe). Les pics de réflexion des figures : III17, III18, III19, III20, -III21 ont été observés aux valeurs de  $2\theta$  de  $25^\circ$ ,  $60.63^\circ$ ,  $33.39^\circ$ ,  $36.73^\circ$ ,  $45.06^\circ$ ,  $50.48^\circ$ ,  $59.61^\circ$ ,  $61.45^\circ$ . Correspondent aux plans (101), (112), (103), (202), '(220) (204), (321), et (224). La figure III.22 montre le spectre de ZnO qu'on a synthétisé par coprécipitation les pics Dans les diagrammes XRD de l'oxyde de manganèse dopé au Zn, tous les pics correspondent bien aux données de carte JCPDS (01-079-0207).



**Figure III.21:** Spectre DRX de l'oxyde de zinc calciné à  $650^\circ\text{C}$ .



**Figure III.22:** Spectre DRX de nanocomposites pure  $\text{SrMn}_2\text{O}_4$  et de ZnO (30%)  $\text{SrMn}_2\text{O}_4$  calciné à  $700^\circ\text{C}$  (a) en absence (b) en présence du pic de carbonate

La taille des grains composant les poudres des photocatalyseurs. Nous avons calculé la taille moyenne des cristallites de l'ensemble des échantillons élaborés à l'aide de la formule de Debye-Scherrer appliquée à la raie de diffraction la plus intense [8] :

Une illustration graphique de la taille moyenne des cristallites en fonction du taux de dopage de ZnO dans le composite (figure III.24) reflète une diminution des cristallites avec l'augmentation du taux de dopage.

$$D_c = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{Eq. III.1})$$

$K = 0.9$ ,

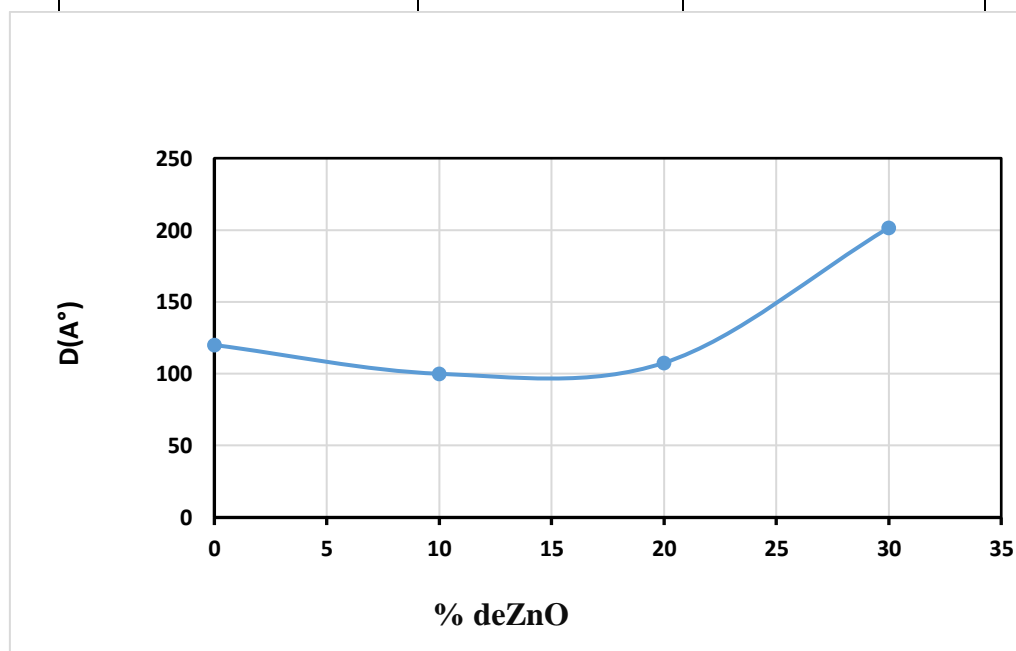
$\lambda = 1.5458 \text{ \AA}$

$\beta$  est la largeur à mi-hauteur

$\theta$  : l'angle de diffraction.

**Tableau III.2:** la taille moyenne des cristallites de XZnO/ SrMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (X : 0 ,10 ,20 ,30 %)

Echantillon	2θ	Taille des grains D (nm)
SrMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> non dopé	36.14	12
ZnO (10%,) SrMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	36.94	10
ZnO (20%,) SrMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	36.87	10,76
ZnO (30%,) SrMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	36.9	20,16



**Figure III.23 :** Tailles des grains des ZnO/SrMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (ZnO 0%,10%,20%,30).

## III.4. Etude de propriétés Photocatalytique

### III.4.1. Réacteur de photodégradation

Le réacteur de photodégradation est composé de flacon de 1L contient en milieu une lampe comme source d'irradiation visible (160W) entourée d'un ensemble de tubes contenant les solutions colorées ainsi qu'une quantité prédéfinie du photocatalyseur. L'agitation des mélanges est assurée par un agitateur magnétique. Le réacteur est muni d'un système de refroidissement comme montre la **figure III.24**

### III.4.2. Colorant utilisé

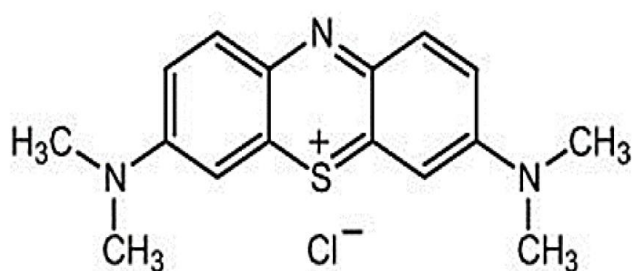
Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à la dégradation d'un colorant, le bleu de méthylène de la famille basique ou cationique [9], aussi appelé chlorure de bis-(diméthylamino)- 3,7 phénazathionium. (Figures III.28-29), en milieu aqueux par photocatalyse hétérogène. Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants [10] et les eaux [11]. La solution de bleu méthylène de concentration  $10^{-4}M$  a été préparée sous agitation magnétique.



**Figure III.24:** Réacteur de photo dégradation



**Figure III.25:** Solution aqueuse de Bleu de méthylène



**Figure III.26:** Structure chimique de Bleu de méthylène

**Tableau III.3:** Quelques caractéristiques de Bleu de méthylène.

Formule brute	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> ClS
Masse molaire	319,85
Solubilité	50 g·L <sup>-1</sup> à 20°C dans l'eau 10 g L <sup>-1</sup> dans l'alcool
Masse volumique	0,79 g·cm <sup>-3</sup>
pH	5.9
Couleur	bleu
$\lambda_{\max}$ (nm) 665	665

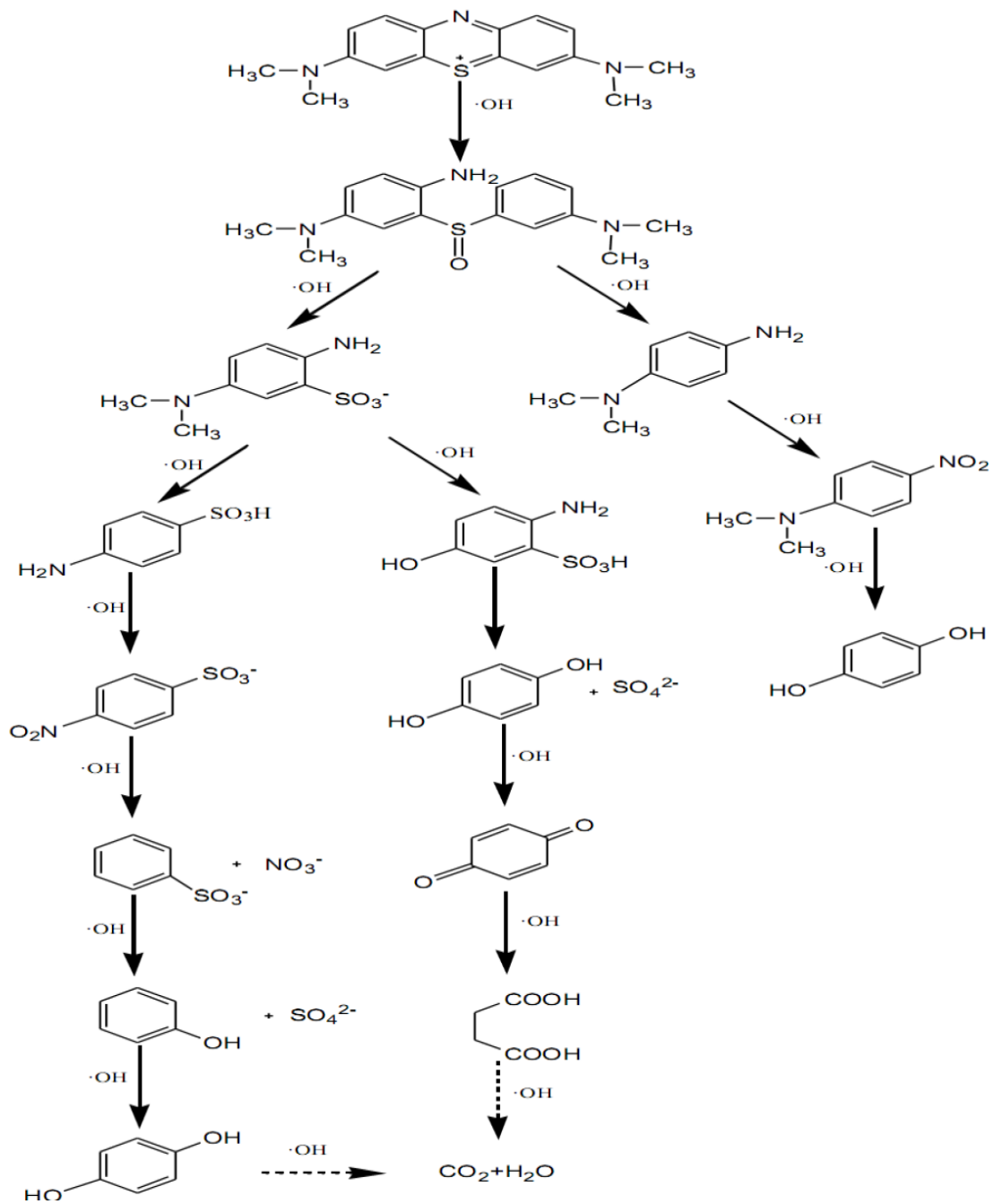


Figure III.27: Mécanisme de dégradation du Bleu de méthylène [12]

### III.4.3. Etudes de l'effet du taux de ZnO sur la dégradation

L'étude de l'activité photocatalytique des poudres d'oxydes sur le bleu de méthylène (BM) a été réalisée grâce à l'analyse des solutions aqueuses avant et après expérimentations à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible.

Les figures III.29, III.30, III.31 montrent la variation temporelle des spectres d'absorbances UV-visible du colorant, bleu de méthylène sous irradiation solaire pendant 5h.

Comme le montre les figures III.29, III.30, III.31, l'intensité des pics d'absorptions du colorant à 665 nm a diminuée progressivement avec l'allongement du temps, indiquant une considérable dégradation du colorant notamment avec le spinelle SrMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dopé à 30% par ZnO.

Le taux de la dégradation est calculé par la relation suivante :

$$D(\%) = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100 \quad (\text{Eq. III.2})$$

A<sub>0</sub> : l'absorbance maximale qui correspond au temps zéro.

A : l'absorbance maximale qui correspond aux différents temps d'irradiation.

Les résultats des figures III.32-35, montrent que le taux de dégradation de BM augmente avec le taux de ZnO dans le spinelle SrMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.



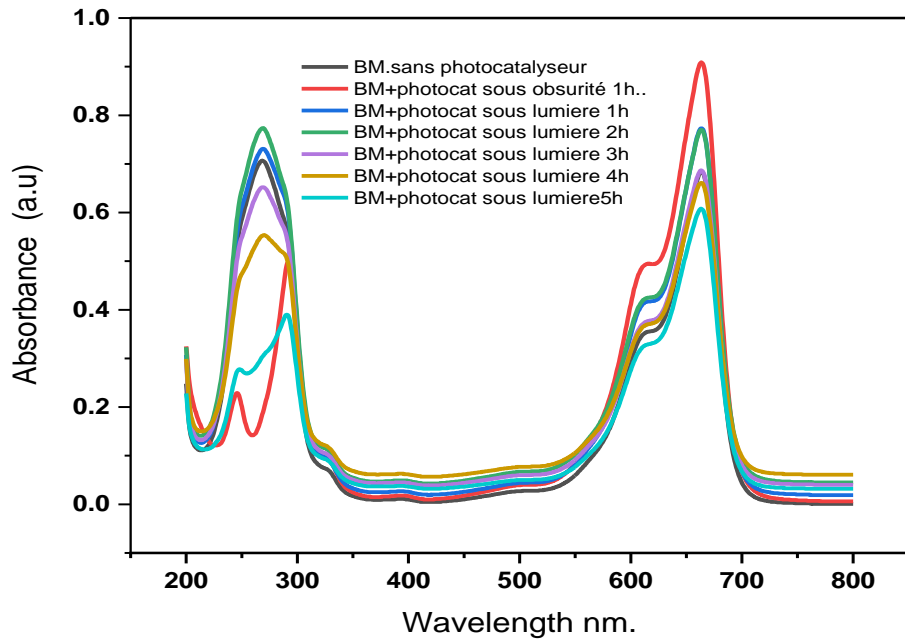


Figure III.28: Etude cinétique ( $\text{SrMn}_2\text{O}_4 + \text{BM}$ )

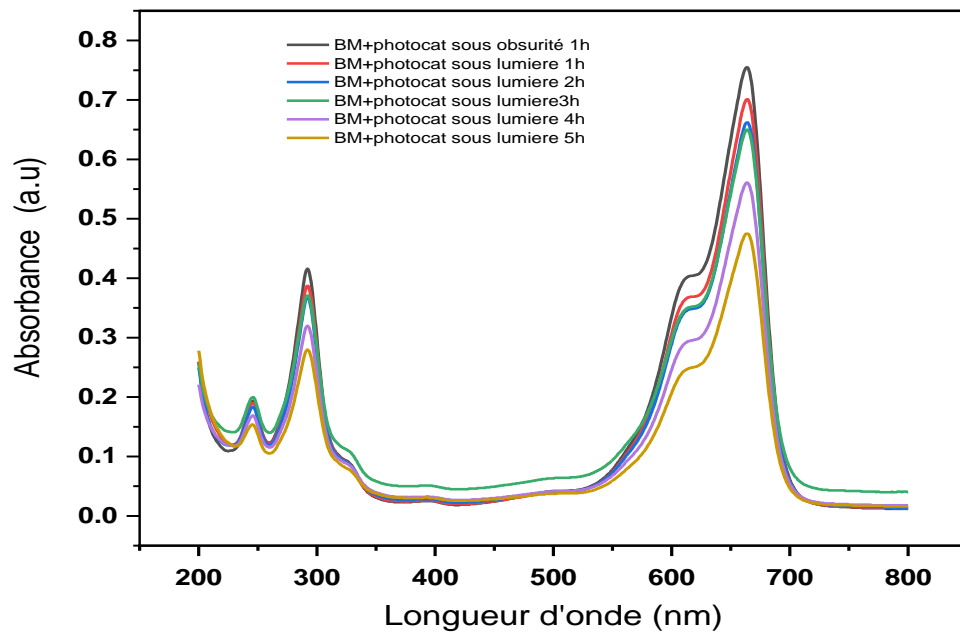


Figure III.29: Etude cinétique ( $\text{Zn (10\%)} \text{SrMn}_2\text{O}_4 + \text{BM}$ )

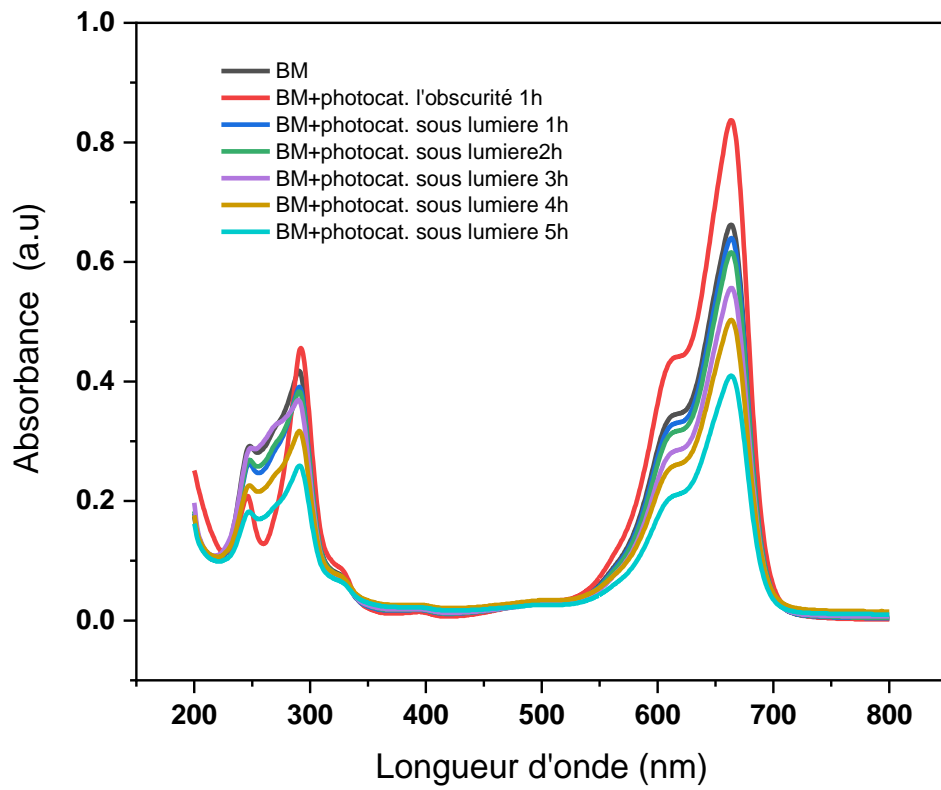


Figure III.30: Etude cinétique (Zn (30%) SrMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + BM)

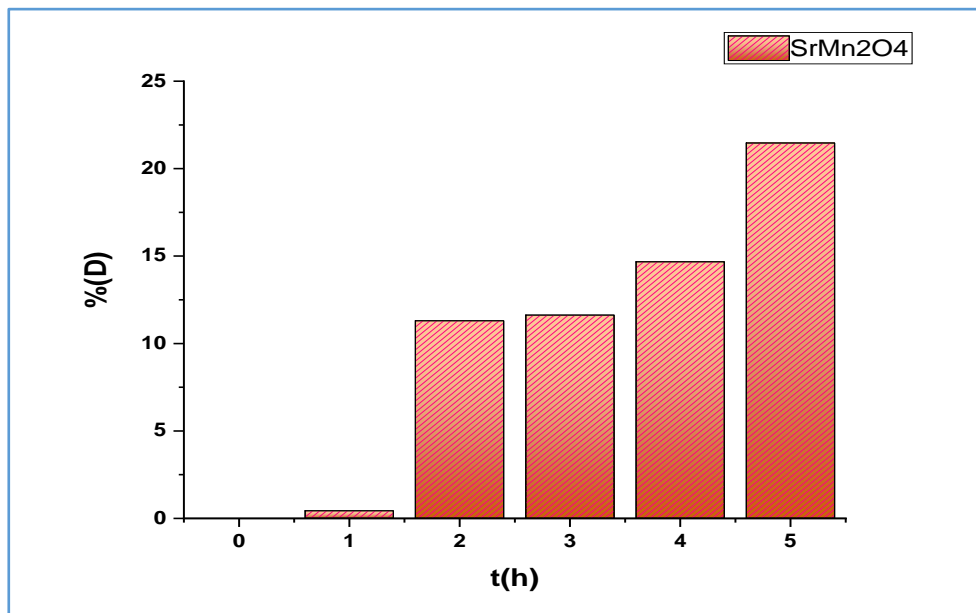


Figure III.31: Dégradation photocatalytique de BM par SrMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

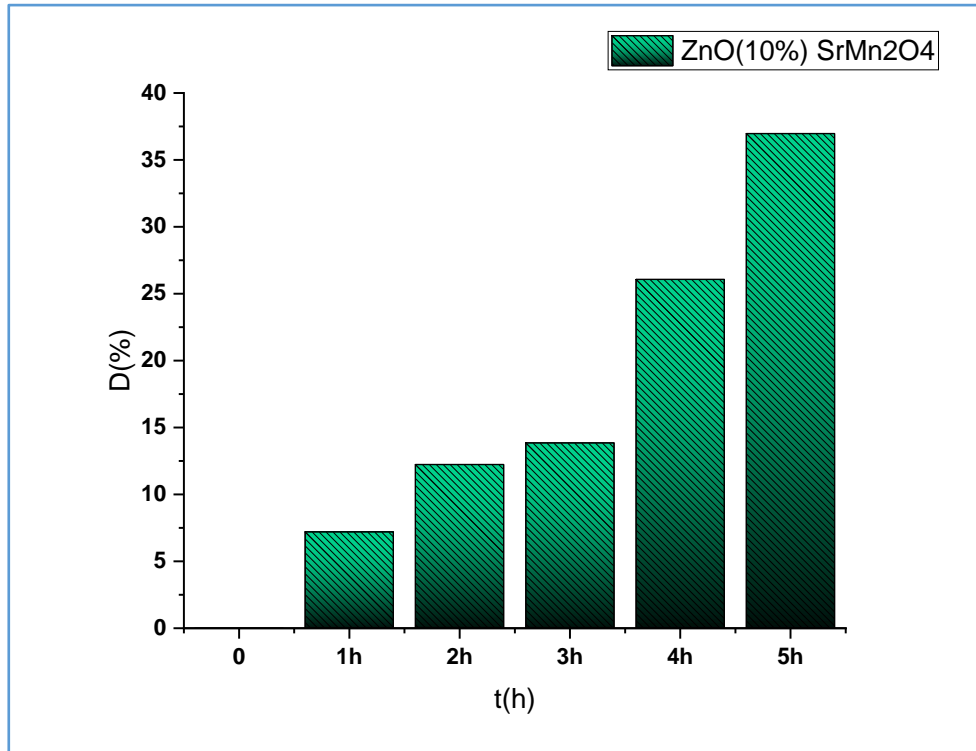


Figure III.32: Dégradation photocatalytique de BM par Zn (10%) SrMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

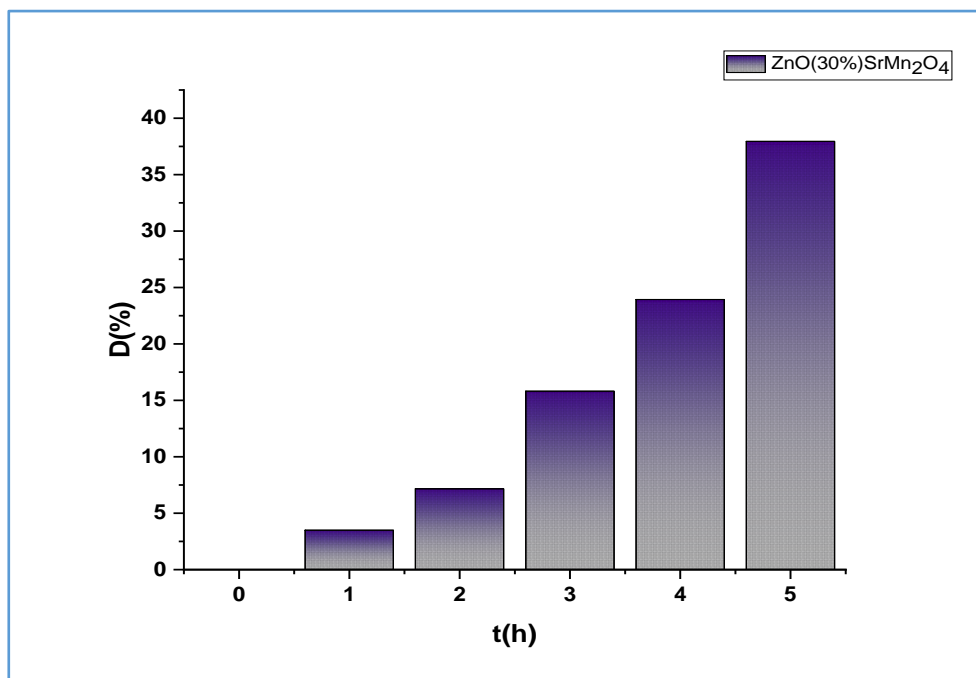
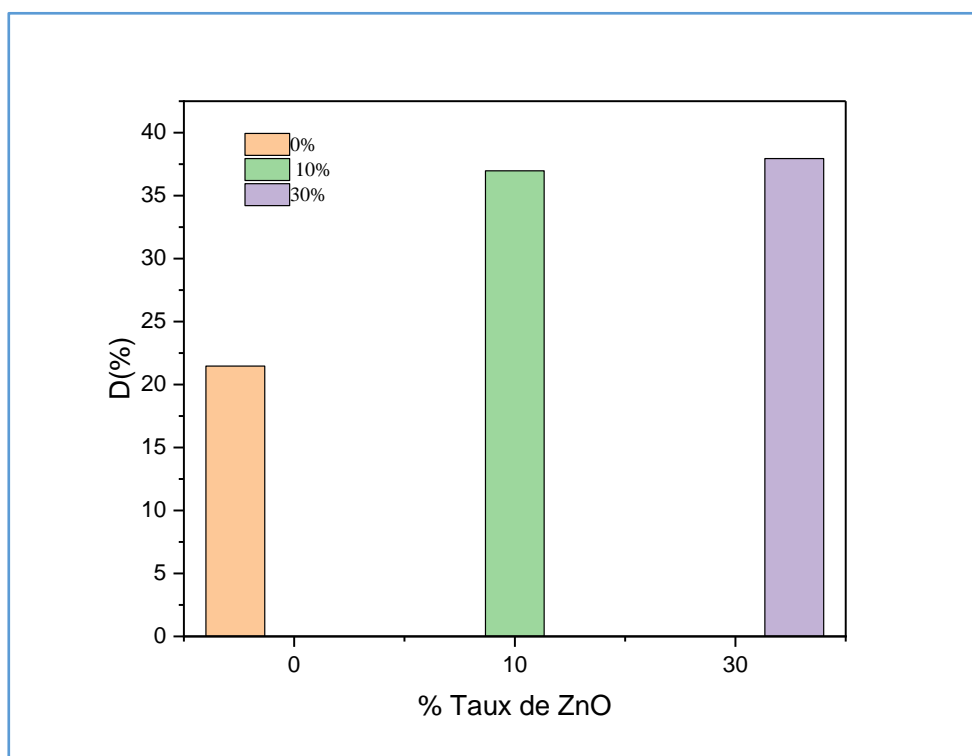


Figure III.33: Dégradation photocatalytique de BM par Zn (30%) SrMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>



**Figure III.34:** Dégradation photocatalytique de BM par X ZnO/ SrMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (X : 0, 10 et 30)

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J.G. Yu, X.X. Yu, Environ. Sci. Technol. 42 (2008) 4902–4907, M.D. Hernandez-Alonso, F. Fresno, S. Suarez, J.M. Coronado, Energy Environ. Sci. 2 (2009) 1231–1257
- [2] A.L. Linsebigler, G.Q. Lu, J.T. Yates, Chem. Rev. 95 (1995) 735–758
- [3] Li X, Liu D, Zhu B, Wang J, Lan J, Coupling of Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> to an optimized ZnO photocatalyst: advantages vs. disadvantages. J Photochem Photobiol A Chem 369: (2019b), 119–132
- [4] M. Alhaddad, R. M. Mohamed, . Synthesis and characterizations of ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnO nanocomposite photocatalyst for enlarged photocatalytic oxidation of ciprofloxacin using visible light irradiation. Applied Nanoscience, , (2020),]
- [5] M. Abbas, B. Parvatheeswara Rao, S.M. Naga, M. Takahashi, C. Kim., Synthesis of high magnetization hydrophilic magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles in single reaction- surfactantless polyol process Ceramics International 39 7605–7611, 2013.
- [6] A. Roy, M. Ghosh, Study on charge storage mechanism in working electrodes fabricated by sol-gel derived spinel NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for supercapacitor application, Applied Surface Science 463, 513–525, (2019).
- [7] M.T. Dieng, B.D. Ngom, P.D. Tall, M. Maaza, Biosynthesis of Zn<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub> from Arachis Hypogaea Shell (Peanut Shell) and Its Conversion to ZnO Nanoparticles American Journal of Nanomaterials, Vol. 7, No. 1, 1-9, (2019).
- [8] G. Bergeret, P. Gallezot, in : G. Ertl, H. Knozinger and J. Weitkamp (eds), Handbook of Heterogeneous Catalysis (Wiley-VCH, Weinheim, 1997), p. 439.
- [9] J. Cenens, R. A. Schoonheydt : Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite, laponite b, and barasym in aqueous suspension Clays and Clay Minerals 3 214-224, (1988)
- [10] H. E. MARR III, J. M. STEWART: The crystal structure of methylene blue. Chemical Communications 131, (1971).
- [11] K. Dutta, S. Mukhopadhyaya, S. Bhattacharjee, B. Chaudhuri: Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction. Journal of Hazardous Materials B84 57– 71, (2001).
- [12] Xi-quan WANG, et al.; MATEC Web of Conferences, ICNFM, 238, 03006 (2018)



*Conclusion*  
*Générale*

## Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et la caractérisation d'un composite former d'un spinelle  $\text{SrMn}_2\text{O}_4$  et  $\text{ZnO}$  par la méthode sol-gel.

Les spinelles  $\text{SrMn}_2\text{O}_4$  pur et le composite de spinelle et  $\text{ZnO}$  (10, 20 et 30 %) ont été synthétisés avec succès par la méthode Sol-gel.

Les poudres ainsi obtenues ont été caractérisées par deux techniques différentes : La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et la diffraction des rayons X.

Les résultats d'analyse par la spectroscopie infrarouge ont montré :

- L'apparition de deux principales bandes d'absorption caractéristiques des spinelles, la première observée vers  $484 \text{ cm}^{-1}$  à  $506 \text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la vibration de la liaison Mn-O pour la coordination tétraédrique des ions  $\text{MnO}_2$ . La deuxième bande apparait vers  $611 \text{ cm}^{-1}$  /  $628 \text{ cm}^{-1}$  conviennent aux vibrations d'étirement de Sr-O du spinelle  $\text{SrMn}_2\text{O}_4$ .
- L'apparition d'un pic à  $1460 \text{ cm}^{-1}$  est attribué aux carbonates  $\text{CO}_3^{2-}$  espèces libres.
- Avec l'augmentation du pourcentage de  $\text{ZnO}$  dans le composite qui a été synthétisé l'intensité des bandes caractéristiques a augmenté.

Les résultats de diffraction des rayons X (DRX) ont montré :

- La présence de la phase spinelle et du  $\text{ZnO}$  pour tous les échantillons.
- La taille des cristallites estimée par la méthode de Debeye Scherrer a diminuée avec le composite de  $\text{SrMn}_2\text{O}_4$  et  $\text{ZnO}$  à 10% et 20% ayant des valeurs (10nm, 10.76nm)

Par ailleurs, l'application des spinelles synthétisés nous a permis de voir que le taux de dégradations est plus considérable avec le composite du spinelle et 30% , 20% de  $\text{ZnO}$  sous la source lumineuse visible.

Comme perspective, ce matériau peut être utilisé pour la formation d'une électrode  $\text{SrMn}_2\text{O}_4$  dans  $\text{LiOH}$  et testé sa capacité spécifique pour l'application dans batteries rechargeables.

# ANNEXES

## SrMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Date: 10/06/2023 Time: 17:34:01

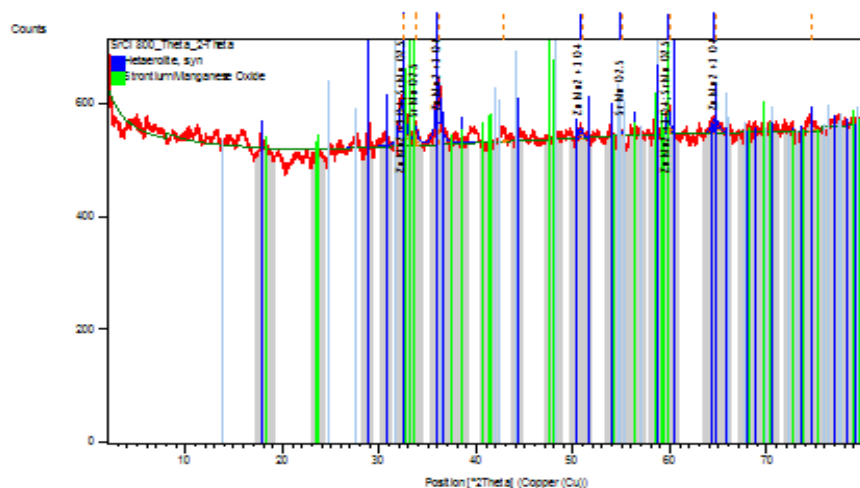
File: SrCl 800\_Theta\_2-Theta

User: Del

### Anchor Scan Parameters

Dataset Name: SrCl 800\_Theta\_2-Theta  
 File name: C:\Users\Dell\Desktop\Hanane Hamdani\28.05.2023\SrCl 800\_Theta\_2-Theta.raw  
 Raw Data Origin: Rigaku-binary (.RAW)  
 Scan Axis: Gonio  
 Start Position [°2Th.]: 2.0100  
 End Position [°2Th.]: 79.9900  
 Step Size [°2Th.]: 0.0200  
 Scan Step Time [s]: 1.0000  
 Scan Type: Pre-set time  
 Offset [°2Th.]: 0.0000  
 Divergence Slit Type: Fixed  
 Divergence Slit Size [°]: 1.0000  
 Specimen Length [mm]: 10.00  
 Receiving Slit Size [mm]: 0.1000  
 Measurement Temperature [°C]: 25.00  
 Anode Material: Cu  
 K-Alpha1 [Å]: 1.54060  
 K-Alpha2 [Å]: 1.54443  
 K-Beta [Å]: 1.39225  
 K-A2 / K-A1 Ratio: 0.50000  
 Generator Settings: 0 mA, 0 kV  
 Diffractometer Number: 0  
 Goniometer Radius [mm]: 240.00  
 Dist. Focus-Diverg. Slit [mm]: 91.00  
 Incident Beam Monochromator: No  
 Spinning: No

### Graphics



### Peak List

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHMLeft [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	TipWidth
32.37 (3)	56 (5)	0.80 (9)	2.76333	74.13	0.9588
32.45 (3)	28 (5)	0.80 (9)	2.76333	37.06	0.9588

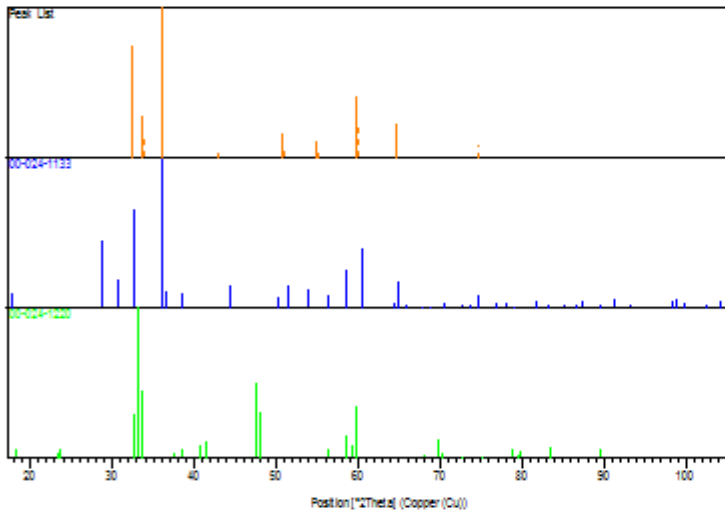


33.71 (5)	22 (6)	0.5 (2)	2.65632	28.90	0.5477	00-
024-1220						
33.80 (5)	11 (6)	0.5 (2)	2.65632	14.45	0.5477	
36.05 (2)	75 (6)	0.55 (7)	2.48969	100.00	0.6617	00-
024-1133						
36.14 (2)	38 (6)	0.55 (7)	2.48969	50.00	0.6617	
42.9 (1)	6 (5)	1 (1)	2.11130	7.85	0.9998	
50.74 (9)	13 (7)	0.4 (3)	1.79769	16.67	0.4456	00-
024-1133						
50.88 (9)	6 (7)	0.4 (3)	1.79769	8.34	0.4456	
54.9 (1)	8 (9)	0.3 (3)	1.67099	11.13	0.3254	00-
024-1220						
55.0 (1)	4 (9)	0.3 (3)	1.67099	5.56	0.3254	
59.79 (4)	31 (7)	0.4 (1)	1.54545	41.61	0.4843	00-
024-1133;00..						
59.96 (4)	16 (7)	0.4 (1)	1.54545	20.81	0.4843	
64.58 (9)	17 (4)	0.8 (2)	1.44192	23.05	1.0114	00-
024-1133						
64.76 (9)	9 (4)	0.8 (2)	1.44192	11.52	1.0114	
74.7 (1)	7 (8)	0.9 (4)	1.27335	8.71	1.0239	

### Pattern List

Visible	Ref.Code	Score	Compound Name	Displ. [°2Th]	Scale Fac.	Chem.
<u>Formula</u>						
*	00-024-1133	9	Zinc Manganese Oxide	-0.407	0.684	Zn Mn2 +3
O4						
*	00-024-1220	4	Strontium Manganes..	0.253	0.658	Sr Mn O2.5

### Graphics



### Document Properties

# Zn (10%) SrMn2O4

Date: 10/06/2023 Time: 23:16:19

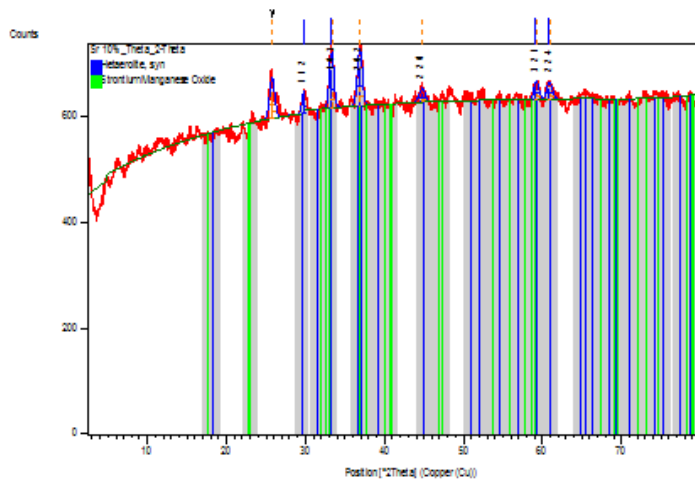
File: Sr 10%\_Theta\_2-Theta

User: Del

## Anchor Scan Parameters

Dataset Name: Sr 10%\_Theta\_2-Theta  
File name: C:\Users\Del\Desktop\Hanane Hamdani\DRX SrMn2O4 28 4 2023\Sr 10%\_Theta\_2-Theta.raw  
Raw Data Origin: Rigaku-binary (.RAW)  
Scan Axis: Gonio  
Start Position [°2Th.]: 2.5100  
End Position [°2Th.]: 79.9900  
Step Size [°2Th.]: 0.0200  
Scan Step Time [s]: 1.0000  
Scan Type: Pre-set time  
Offset [°2Th.]: 0.0000  
Divergence Slit Type: Fixed  
Divergence Slit Size [°]: 1.0000  
Specimen Length [mm]: 10.00  
Receiving Slit Size [mm]: 0.1000  
Measurement Temperature [°C]: 25.00  
Anode Material: Cu  
K-Alpha1 [Å]: 1.54060  
K-Alpha2 [Å]: 1.54443  
K-Beta [Å]: 1.39225  
K-A2 / K-A1 Ratio: 0.50000  
Generator Settings: 0 mA, 0 kV  
Diffractometer Number: 0  
Goniometer Radius [mm]: 240.00  
Dist. Focus-Diverg. Slit [mm]: 91.00  
Incident Beam Monochromator: No  
Spinning: No

## Graphics



## Peak List

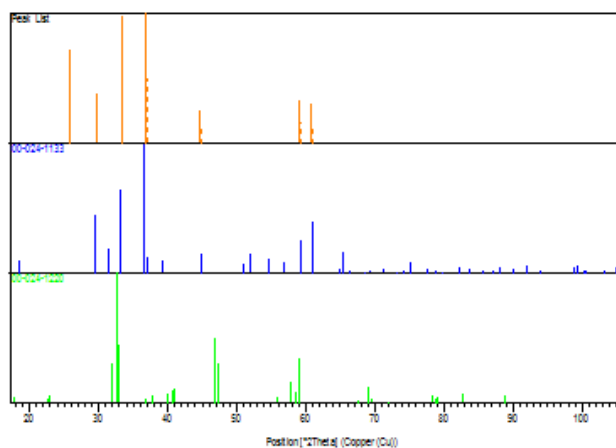
Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHMLeft [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	TipWidth
Matched by					
25.76 (3)	52 (5)	0.73 (8)	3.45605	72.41	0.8707
25.82 (3)	26 (5)	0.73 (8)	3.45605	36.21	0.8707
29.81 (5)	28 (5)	0.6 (1)	2.99489	38.79	0.7527 00-

024-1133						
33.28 (2)	71 (6)	0.67 (6)	2.68986	98.01	0.8043	00-
024-1133;00..						
33.37 (2)	35 (6)	0.67 (6)	2.68986	49.01	0.8043	
36.86 (2)	72 (5)	0.73 (6)	2.43673	100.00	0.8708	00-
024-1133;00..						
36.95 (2)	36 (5)	0.73 (6)	2.43673	50.00	0.8708	
44.73 (9)	18 (4)	0.9 (2)	2.02434	25.00	1.0308	00-
024-1133						
44.85 (9)	9 (4)	0.9 (2)	2.02434	12.50	1.0308	
59.17 (6)	24 (5)	0.7 (2)	1.56016	33.31	0.8292	00-
024-1133;00..						
59.33 (6)	12 (5)	0.7 (2)	1.56016	16.66	0.8292	
60.86 (8)	22 (5)	0.8 (2)	1.52083	30.33	0.9833	00-
024-1133						
61.03 (8)	11 (5)	0.8 (2)	1.52083	15.17	0.9833	

### Pattern List

Visible	Ref.Code	Score	Compound Name	Displ. [°2Th]	Scale Fac.	Chem.
<u>Formula</u>						
*	00-024-1133	No Matc	Zinc Manganese Oxide	0.186	0.000	Zn Mn2 +3
O4						
*	00-024-1220	No Matc	Strontium Manganes..	-0.406	0.000	Sr Mn O2.5

### Graphics



### Document Properties

### Document History

Insert Measurement:

# (20%) SrMn2O4

Date: 10/06/2023 Time: 21:10:39

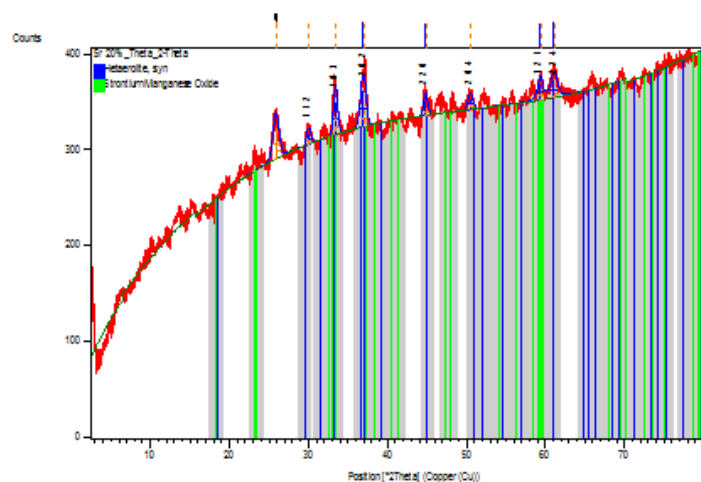
File: Sr 20%\_Theta\_2-Theta

User: Del

## Anchor Scan Parameters

Dataset Name: Sr 20%\_Theta\_2-Theta  
 File name: C:\Users\Del\Desktop\Hanane Hamdani\DRX SrMn2O4 28 4 2023\Sr 20%\_Theta\_2-Theta.raw  
 Raw Data Origin: Rigaku-binary (.RAW)  
 Scan Axis: Gonio  
 Start Position [°2Th.]: 2.5100  
 End Position [°2Th.]: 79.9900  
 Step Size [°2Th.]: 0.0200  
 Scan Step Time [s]: 1.0000  
 Scan Type: Pre-set time  
 Offset [°2Th.]: 0.0000  
 Divergence Slit Type: Fixed  
 Divergence Slit Size [°]: 1.0000  
 Specimen Length [mm]: 10.00  
 Receiving Slit Size [mm]: 0.1000  
 Measurement Temperature [°C]: 25.00  
 Anode Material: Cu  
 K-Alpha1 [Å]: 1.54060  
 K-Alpha2 [Å]: 1.54443  
 K-Beta [Å]: 1.39225  
 K-A2 / K-A1 Ratio: 0.50000  
 Generator Settings: 0 mA, 0 kV  
 Diffractometer Number: 0  
 Goniometer Radius [mm]: 240.00  
 Dist. Focus-Diverg. Slit [mm]: 91.00  
 Incident Beam Monochromator: No  
 Spinning: No

## Graphics



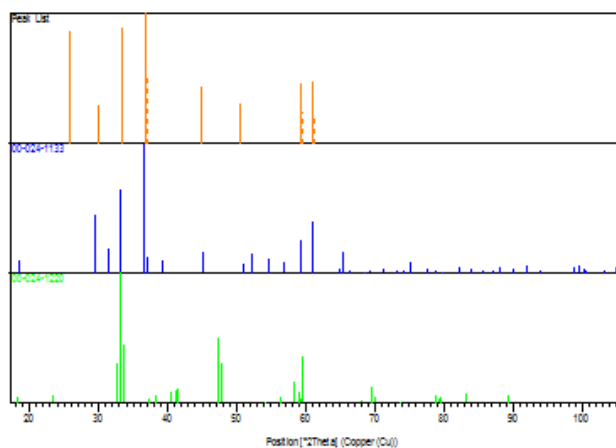
## Peak List

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHMLeft [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	TipWidth
<b>Matched by</b>					
25.86 (4)	32 (3)	0.9 (1)	3.44200	85.87	1.0551
25.93 (4)	16 (3)	0.9 (1)	3.44200	42.93	1.0551
30.00 (8)	11 (4)	0.6 (2)	2.97639	29.68	0.7337 00-

024-1133						
30.07 (8)	6 (4)	0.6 (2)	2.97639	14.84	0.7337	
33.41 (3)	33 (4)	0.62 (8)	2.67973	89.46	0.7465	00-
024-1133;00..						
33.50 (3)	17 (4)	0.62 (8)	2.67973	44.73	0.7465	
36.91 (3)	37 (3)	0.81 (8)	2.43335	100.00	0.9764	00-
024-1133;00..						
37.00 (3)	19 (3)	0.81 (8)	2.43335	50.00	0.9764	
44.79 (6)	16 (4)	0.6 (2)	2.02201	43.13	0.6895	00-
024-1133						
44.90 (6)	8 (4)	0.6 (2)	2.02201	21.57	0.6895	
50.5 (1)	11 (4)	0.7 (3)	1.80675	30.38	0.8428	00-
024-1133						
50.6 (1)	6 (4)	0.7 (3)	1.80675	15.19	0.8428	
59.31 (8)	17 (5)	0.7 (3)	1.55685	47.00	0.7966	00-
024-1133;00..						
59.47 (8)	9 (5)	0.7 (3)	1.55685	23.50	0.7966	
61.04 (8)	18 (3)	1.0 (3)	1.51684	47.62	1.2016	00-
024-1133						
61.21 (8)	9 (3)	1.0 (3)	1.51684	23.81	1.2016	

**Pattern List**

Visible	Ref.Code	Score	Compound Name	Displ. [°2Th]	Scale Fac.	Chem.
<u>Formula</u>						
*	00-024-1133	No Matc	Zinc Manganese Oxide	0.218	0.000	Zn Mn2 +3
O4						
*	00-024-1220	No Matc	Strontium Manganes..	0.123	0.000	Sr Mn O2.5

**Graphics****Document Properties**

# (30%) SrMn2O4

Date: 10/06/2023 Time: 20:03:29

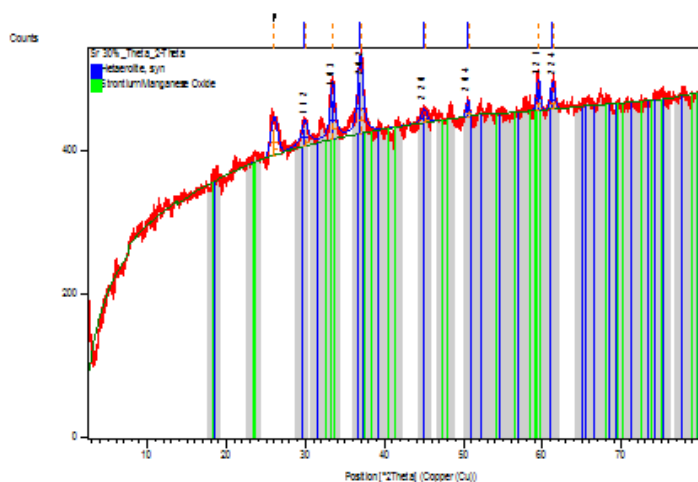
File: Sr 30%\_Theta\_2-Theta

User: Del

## Anchor Scan Parameters

Dataset Name: Sr 30%\_Theta\_2-Theta  
 File name: C:\Users\Del\Desktop\Hanane Hamdani\DRX SrMn2O4 28 4 2023\Sr 30%\_Theta\_2-Theta.raw  
 Raw Data Origin: Rigaku-binary (.RAW)  
 Scan Axis: Gonio  
 Start Position [°2Th.]: 2.5100  
 End Position [°2Th.]: 79.9900  
 Step Size [°2Th.]: 0.0200  
 Scan Step Time [s]: 1.0000  
 Scan Type: Pre-set time  
 Offset [°2Th.]: 0.0000  
 Divergence Slit Type: Fixed  
 Divergence Slit Size [°]: 1.0000  
 Specimen Length [mm]: 10.00  
 Receiving Slit Size [mm]: 0.1000  
 Measurement Temperature [°C]: 25.00  
 Anode Material: Cu  
 K-Alpha1 [Å]: 1.54060  
 K-Alpha2 [Å]: 1.54443  
 K-Beta [Å]: 1.39225  
 K-A2 / K-A1 Ratio: 0.50000  
 Generator Settings: 0 mA, 0 kV  
 Diffractometer Number: 0  
 Goniometer Radius [mm]: 240.00  
 Dist. Focus-Diverg. Slit [mm]: 91.00  
 Incident Beam Monochromator: No  
 Spinning: No

## Graphics



## Peak List

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHMLeft [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	TipWidth
Matched by					
26.02 (4)	36 (4)	1.0 (1)	3.42191	49.90	1.1880
26.08 (4)	18 (4)	1.0 (1)	3.42191	24.95	1.1880
29.89 (7)	23 (4)	1.0 (3)	2.98658	32.20	1.1461 00-

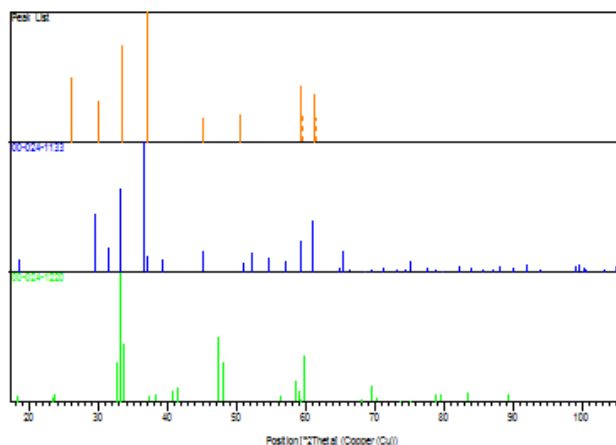
1 Of 10

024-1133						
29.97 (7)	12 (4)	1.0 (3)	2.98658	16.10	1.1461	
33.42 (3)	54 (5)	0.7 (1)	2.67919	74.68	0.7945	00-
024-1133;00..						
33.50 (3)	27 (5)	0.7 (1)	2.67919	37.34	0.7945	
36.92 (2)	72 (4)	0.85 (7)	2.43240	100.00	1.0157	00-
024-1133;00..						
37.02 (2)	36 (4)	0.85 (7)	2.43240	50.00	1.0157	
45.0 (1)	13 (4)	0.9 (3)	2.01347	18.12	1.0653	00-
024-1133						
45.1 (1)	7 (4)	0.9 (3)	2.01347	9.06	1.0653	
50.50 (6)	16 (6)	0.4 (2)	1.80579	21.69	0.5035	00-
024-1133						
50.63 (6)	8 (6)	0.4 (2)	1.80579	10.85	0.5035	
59.44 (4)	31 (5)	0.5 (1)	1.55378	42.93	0.6166	00-
024-1133;00..						
59.60 (4)	15 (5)	0.5 (1)	1.55378	21.47	0.6166	
61.25 (5)	27 (5)	0.6 (1)	1.51202	37.39	0.7567	00-
024-1133						
61.42 (5)	13 (5)	0.6 (1)	1.51202	18.70	0.7567	

### Pattern List

Visible	Ref.Code	Score	Compound Name	Displ. [°2Th]	Scale Fac.	Chem.
<u>Formula</u>						
*	00-024-1133	No Matc	Zinc Manganese Oxide	0.247	0.000	Zn Mn2 +3
O4						
*	00-024-1220	No Matc	Strontium Manganes..	0.185	0.000	Sr Mn O2.5

### Graphics



### Document Properties

## Résumé

Les oxydes X% ZnO /SrMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (X : 0, 10, 20 et 30%) de type spinelles ont été préparés par la méthode sol-gel et appliqué en photocatalyse pour la dégradation de bleu de méthylène. Les résultats de spectroscopie Infrarouge montrent que les échantillons présentent de deux principales bandes d'absorption caractéristiques des spinelles, et que l'augmentation de l'intensité des bandes est influencée par l'ajout de ZnO. Les caractéristiques structurales ont été examinées par diffraction des rayons X démontrent que les échantillons ont une structure cubique spinelle. Les spinelles synthétisés ont une efficacité photocatalytique notamment le composite X% ZnO/ /SrMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (X : 30%).

## Abstract

X% ZnO /SrMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> oxides (X: 0, 10, 20 and 30%) of spinel type were prepared by the sol-gel method and applied in photocatalysis for the degradation of methylene blue. The infrared spectroscopy results show that the samples exhibit two main absorption bands characteristic of spinels, and that the increase in band intensity is influenced by ZnO doping. The structural characteristics was examined by X-ray diffraction they demonstrating that the samples have a cubic spinel structure. The spinel synthesized has photocatalytic efficiency in particular with ZnO /SrMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(X: 30%).

## ملخص

تحضير أكاسيد X% ZnO /SrMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (X= 0, 10, 20, 30%) من نوع الاسبينال بطريقة Sol-Gel و تم تطبيقها في التحفيز الضوئي لتحلل الميثيلين الأزرق . تظهر نتائج التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء ان العينات تقدم نطاق امتصاص رئيسيين مميزين للاسبينال, و ان الزيادة في شدة العصابات تتأثر بتعاطي المنشطات ZnO