

République Algérienne Démocratique Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة ابن خلدون - تيارت
Université Ibn Khaldoun – Tiaret



Faculté des Sciences de la Matière
كلية علوم المادة
Département de Chimie
قسم الكيمياء

Mémoire

Présenté par :
M^{elle} BOUZEGAOU Maroua

Pour obtenir le diplôme de
Master II
Filière : Chimie
Spécialité : CHIMIE DES MATERIAUX

Sujet :

*Synthèse de nanoparticules $ZnMn_2O_4$ dopées
par Ni : Application a la photocatalyse*

Soutenu le: 03/06/2025
Devant le jury:

Dr DAHO Bouabdellah	Président (MCA)	UNIV .Tiaret
Dr DAHANE Soraya	Examinatrice (MCA)	UNIV .Tiaret
Dr SOUALMI Saida	Encadrante(MCA)	UNIV .Tiaret

Année Universitaire : 2024/2025

Remerciements

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 Dr DAHO Bouabdellah maitre de conférences A a l'université Ibn Khaldoun Tiaret pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant de présider le jury de soutenance de ce mémoire.

Je remercie également Dr DAHANE Soraya maitre de conférences A a l'université Ibn Khaldoun Tiaret d'avoir accepté d'examiner mon travail.

Je voudrais remercier toute l'équipe du Laboratoire Synthèse et Catalyse : Khaldia, Naziha, Nadia et l'équipe du laboratoire de la graduation : Laarbi, Soumia et Fatiha.

Je ne peux pas oublier les personnes qui mon 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 **Ma Mère et mon père**. 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 frères

Younes, Nouredine


A ma sœur Rabha

A mes chères amies

Rachida, Naima, Rabab

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

A tous les professeurs qui m'ont enseigné





Sommaire

SOMMAIRE

Remerciements.....	I
Liste des figures.....	II
Liste des tableaux.....	III
Liste des abréviations	IV
Introduction Générale	1

Chapitre I : Etude bibliographique

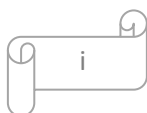
I.1.Introduction.....	4
I.2.Généralité sur les spinelles.....	4
I.2.1. Structure cristallographique.....	4
I.2.2. Propriétés physico-chimiques.....	5
I.2.3. Applications des spinelles.....	5
I.2.3 Synthèse des matériaux de type spinelle.....	6
I.3.Techniques de caractérisation des spinelles.....	6
I.3.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	6
I.3.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	8
I.3.2.1. Principe	8
I.3.2.2. Instrumentation	8
I.3.3. Spectroscopie UV-vis.....	11
I.3.4. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)	12
I.3.4.1. Principe de fonctionnement.....	12
I.3.3. Spectroscopie UV-vis.....	10
I.4. Photocatalyse hétérogène.....	12
I.4.1.Principe de la photocatalyse hétérogène.....	12

Chapitre II : Etude expérimentale et résultats avec discussion

Partie A : Synthèse de nanoparticules ZnMn₂O₄ pur et dopées

par Ni et Cu

II.1. Introduction.....	19
II.2. Matériel et méthodes	19
II.2.1. Produits utilisés.....	20
II.3. Synthèse du spinelle ZMn ₂ O ₄	20



II.4. Caractérisation des nanoparticules des spinelles synthétisée.....	23
II.4.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (FTIR).....	23
II.4.2. Caractérisation par Diffraction des rayons X (DRX).....	30
II.4.3. Détermination du gap optique des spinelles synthétisés.....	34
II.4.4. Caractérisation par microscopie à balayage électronique	40

***Partie B : Application a la photocatalyse pour la dégradation du bleu
de methylene par les spinelles synthétisés***

II.5. Etude de propriétés Photo catalytiques	44
II.5.1. Description du réacteur de la photodégradation	44
II.5.2. Colorant bleu de méthylène.....	45
II.5.2.1. Protocole expérimental de la photocatalyse.....	45
Conclusion.....	52
Conclusion générale	55

Annexes



*Liste des
Figures
et
Tableaux
et
Liste des
Symboles et
Abréviations*

Liste des figures

Figure I.1 : Représentation 3D de la structure du spinelle	5
Figure I.2: Schéma illustrant la loi de Bragg.....	7
Figure I.3 : Diffractomètre de rayons X de marque Rigaku MINIFLEX 600.....	7
Figure I.4 : schéma de principe de spectromètre Infrarouge de Transformé à Fourier.....	9
Figure I.5 : Spectroscopie infrarouge FTIR-8400.....	9
Figure I.6 : Spectromètre UV visible.....	10
Figure I.7 : Schéma de principe de spectroscopie UV-Visible.....	10
Figure I.8 : Schéma du principe de fonctionnement du MEB.....	12
Figure I.9 : principe de la photocatalyse.....	15
Figure II.1: Organigramme de synthèse de nanocomposites ZnMn ₂ O ₄	21
Figure II.2: Organigramme de synthèse de nanocomposites ZnMn ₂ O ₄ dopés	22
Figure II.3 : Spectres d'absorption FTIR des composés ZnMn ₂ O ₄	24
Figure II.4 : Spectres d'absorption FTIR des composés ZnMn ₂ O ₄ dopé par 1%Ni	24
Figure II.5 : Spectres d'absorption FTIR des composés ZnMn ₂ O ₄ dopé par 3%Ni	25
Figure II.6 : Spectres d'absorption FTIR des composés ZnMn ₂ O ₄ dopé par 6%Ni	25
Figure II.7 : Spectres d'absorption FTIR des composés ZnMn ₂ O ₄ dopé par 1%Cu	26
Figure II.8 : Spectres d'absorption FTIR des composés ZnMn ₂ O ₄ dopé par 3%Cu	26
Figure II.9 : Spectres d'absorption FTIR des composés ZnMn ₂ O ₄ dopé par 6%Cu	27
Figure II.10 : Spectres d'absorption FTIR des composés ZnMn ₂ O ₄ dopé par 3%Ni-Cu	27
Figure II.11 : Spectres d'absorption FTIR de l'ensemble des composés ZnMn ₂ O ₄ dopé par Cu	28
Figure II.12 : Spectres d'absorption FTIR de l'ensemble des composés ZnMn ₂ O ₄ dopé par Ni	28
Figure II.13 : Spectres d'absorption FTIR de l'ensemble des composés ZnMn ₂ O ₄ dopé par 3%Ni, 3%Cu et 3% Ni-Cu	30
Figure II.14: Spectre DRX de nanoparticules ZnMn ₂ O ₄	30
Figure II.15 : Diffractogramme DRX de nanoparticules de ZnMn ₂ O ₄ dopé a Ni.....	31
Figure II.16: Diffractogramme DRX de nanoparticules de ZnMn ₂ O ₄ dopé a Cu	31
Figure II.17: Diffractogramme DRX de nanoparticules de ZnMn ₂ O ₄ dopé a 3%CuNi	33
Figure II.18: Courbes de Tauc des NPs ZnMn ₂ O ₄	36
Figure II.19 : Courbes de Tauc des NPs ZnMn ₂ O ₄ dopé par 1%Ni	36
Figure II.20 : Courbes de Tauc des NPs ZnMn ₂ O ₄ dopé par 3%Ni.....	37
Figure II.21: Courbes de Tauc des NPs ZnMn ₂ O ₄ dopé par 6%Ni	37
Figure II.22: Courbes de Tauc des NPs ZnMn ₂ O ₄ dopé par 1%Cu	38
Figure II.23: Courbes de Tauc des NPs ZnMn ₂ O ₄ dopé par 3%Cu	38
Figure II.24: Courbes de Tauc des NPs ZnMn ₂ O ₄ dopé par 6%Cu	39

Figure II.25: Courbes de Tauc des NPs $ZnMn_2O_4$ dopé par 3% Cu-Ni	39
Figure II.26: Images MEB d'échantillon NPs $ZnMn_2O_4$ dopé 3% Cu	41
Figure II.27: NPs $ZnMn_2O_4$ dopé 3% CuNi	42
Figure II.28: Montage de la dégradation de BM	44
Figure II.29: Spectre d'absorption du colorant BM	44
Figure II.30 : Structure chimique de Bleu de méthylène.....	46
Figure II.31 : Dégradation photocatalytique du BM par $ZnMn_2O_4$ dopé 1% Cu synthétisé $m_{BM}=10mgL^{-1}$, $m_{ZnMn_2O_4}= .1g/l$	47
Figure II.32 : Dégradation photocatalytique du BM par $ZnMn_2O_4$ synthétisé $m_{BM}=10mgL^{-1}$, $m_{ZnMn_2O_4}= .1g/L$	48
Figure II.33 Dégradation photocatalytique du BM par $ZnMn_2O_4$ dopé 3% Ni synthétisé $m_{BM}=10mgL^{-1}$, $m_{ZnMn_2O_4}$ dopé 3% Ni = $.1g/L$	48
Figure II.34 Dégradation photocatalytique du BM par $ZnMn_2O_4$ dopé a 3% CuNi synthétisé $m_{BM}=10mgL^{-1}$, $m_{ZnMn_2O_4}$ dopé 3% Ni = $.1g/L$	49
Figure II.35 Dégradation photocatalytique du BM par $ZnMn_2O_4$ dopé a 3% Cu synthétisé $m_{BM}=10mgL^{-1}$, $m_{ZnMn_2O_4}$ dopé 3% Cu = $.1g/L$	49
Figure II.36 Dégradation photocatalytique du BM par $ZnMn_2O_4$ dopé a 1% Ni synthétisé $m_{BM}=10mgL^{-1}$, $m_{ZnMn_2O_4}$ dopé 3% Cu = $.1g/L$	50
Figure II.37 Dégradation photocatalytique du BM par $ZnMn_2O_4$ dopé a 1% Cu synthétisé $m_{BM}=10mgL^{-1}$, $m_{ZnMn_2O_4}$ dopé 1% Cu = $.1g/L$	50
Figure II.38 Evolution du rapport C/Co en fonction du temps.....	51
Figure II.39: Taux de dégradation (%) du colorant par les spinelles non dopé et dopé par Ni, Cu et co dopé par NiCu.....	52

Liste des tableaux

Tableau II.1: Caractéristiques des produits utilisés pour la synthèse de ZMn_2O_4 et leurs dopage	19
Tableau II.2: la taille moyenne des cristallites des spinelles synthétisés	34
Tableau II.3: Le gap optique obtenue par l'équation de Tauc des spinelles synthétisés	39
Tableau II.4: Propriétés du bleu de méthylène.....	44
Tableau II.5: Valeurs de pH_{pzc} des spinelles synthétisés	46
Tableau II.6: Comparaison de la photodégradation du BM avec les deux spinelles synthétisés.....	52

Liste des abréviations

FTIR : infrarouge a transformé de Fourier.

DRX : Diffraction des rayons X.

λ : longueur d'onde.

K Br : bromure de Potassium.

UV : Ultra-violet.

Eg : Energie de bande interdite.

SC : semi-conducteur.

BM : Bleu de méthylène.

MEB Microscopie electronique a balayage

JCPDS : Joint Committee on Powder Diffraction Standard

ASTM : American Society for Testing and Materials

Td: Groupe tétraédrique

Oh:Groupe octaédrique

EDS : *Energy Dispersive Spectroscopy (Spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie)*

EDX : *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (Spectroscopie de dispersion d'énergie des rayons X)*



Introduction

Générale

INTRODUCTION GENERALE

Le progrès technologique nécessite le développement de nouveaux matériaux présentant des propriétés supérieures. Les spinelles, qui servent de catalyseurs dans diverses réactions catalytiques, sont appréciés pour leur coût abordable, la disponibilité de leurs matières premières et leurs remarquables caractéristiques électrochimiques [1,2]. Le spinelle, dont la formule chimique est AB_2O_4 , représente un ensemble de semi-conducteurs à bande interdite étroite. Il se distingue par son paramagnétisme, sa sensibilité à la lumière visible et sa robustesse chimique et thermique [3]. Environ 15 % de la production mondiale totale de colorants est perdu pendant le processus de teinture et est rejeté dans les eaux usées textiles [4,5]. Par de ce fait, les spinelles attirent de plus en plus l'attention en tant que photocatalyseurs performants pour la décomposition des colorants organiques présents dans les eaux résiduaires. Leur propriété d'absorber la lumière visible et de produire des espèces réactives de l'oxygène, associée à leur stabilité et coût modique, les rend prometteurs pour l'épuration des rejets industriels. Parmi les dégradations par les spinelles le colorant bleu de méthylène qui a été utilisé dans cette étude.

L'objectif de ce travail est de synthétiser par la méthode sol-gel le spinelle $ZnMn_2O_4$ qui ne sera dopé par Ni et Cu afin d'améliorer ses propriétés photocatalytiques pour la dégradation des colorants organiques présents dans les eaux usées.

Les spinelle $ZnMn_2O_4$ dopé et non dopés ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie Infrarouge à transformé de Fourier (FTIR), UV-Visible et MEB. En fin, nous avons étudiés l'activité de ces nanoparticules en photocatalyse pour la dégradation du colorant organique (exemple le bleu de méthylène).

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

Le premier chapitre de ce mémoire est consacré à une étude bibliographique. Il commence par une introduction, suivie d'une partie dédiée aux spinelles, où sont abordées leur structure cristallographique, leurs propriétés physico-chimiques, ainsi que leurs principales applications. La synthèse des matériaux de type spinelle y est également discutée, en mettant en évidence les différentes méthodes utilisées pour leur élaboration. Le chapitre se poursuit par une présentation des techniques de caractérisation couramment employées pour l'analyse des

spinelles, telles que la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ainsi que la spectroscopie UV-visible et MEB. Enfin, une dernière partie est consacrée à la photocatalyse hétérogène, en mettant l'accent sur son principe de fonctionnement et son intérêt dans le domaine du traitement des polluants organiques.

Dans le second chapitre nous avons établi essentiellement la partie expérimentale qui comporte l'élaboration et la caractérisation des nanoparticules et la discussion des résultats dans la première partie. Dans la deuxième partie de ce chapitre sont présentés les résultats et la discussion de la photocatalyse du colorant par les spinelles synthétisés

Enfin nous avons terminé ce manuscrit par une conclusion générale qui récapitule les principaux résultats trouvés dans ce travail.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Chandrasekaran, S., Bowen, C., Zhang, P., Li, Z., Yuan, Q., Ren, X., & Deng, L. (2018). Spinel photocatalysts for environmental remediation, hydrogen generation, CO₂ reduction and photoelectrochemical water splitting. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(24), 11078-11104.
- [2] Faungnawakij, K., Shimoda, N., Fukunaga, T., Kikuchi, R., & Eguchi, K. (2008). Cu-based spinel catalysts CuB₂O₄ (B= Fe, Mn, Cr, Ga, Al, Fe_{0.75}Mn_{0.25}) for steam reforming of dimethyl ether. *Applied Catalysis A: General*, 341(1-2), 139-145.
- [3] Laokul, P., Amornkitbamrung, V., Seraphin, S., & Maensiri, S. (2011). Characterization and magnetic properties of nanocrystalline CuFe₂O₄, NiFe₂O₄, ZnFe₂O₄ powders prepared by the Aloe vera extract solution. *Current Applied Physics*, 11(1), 101-108.
- [4] Houas, A., Lachheb, H., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C., & Herrmann, J. M. (2001). Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 31(2), 145-157.
- [5] Ullah, H., Mushtaq, L., Ullah, Z., Bangesh, M. A., & Nawaz, M. (2019). Cost effective green synthesis of NiO nanostructures as highly efficient photocatalysts for degradation of organic dyes. *Micro & Nano Letters*, 14(1), 103-106



Chapitre I

Etude bibliographique

Généralités sur les spinelles et leurs méthodes de caractérisation

I.1.Introduction

Les oxydes métalliques sont des composés inorganiques qui ont été largement étudiés en raison de leur vaste éventail de structures cristallines ainsi que de leurs propriétés physiques et chimiques particulièrement intéressantes. Ils présentent un bon compromis entre propriétés structurales, optiques, mécaniques et électroniques, ce qui les rend particulièrement adaptés à une gamme d'applications plus large, notamment en catalyse, photocatalyse, optoélectronique, ainsi que dans les détecteurs et finitions fonctionnels. [1]. L'investigation du comportement structurel stable et des performances électroniques, magnétiques, et optiques de nouvelles classes de spinelles (une classe importante groupes métalliques d'oxydes), a actuellement retenu un intérêt particulier en vue de leur application dans les divers appareils électroniques. [2, 3]

I.2.Généralités sur les spinelles

Les spinelles sont des oxydes mixtes de formule générale AB_2O_4 , de A un cation divalent (par exemple Zn^{2+} , Co^{2+} et Fe^{2+}) et B un cation trivalent (comme Fe^{3+} , Al^{3+} et Mn^{3+}). Ils sont cristallisés dans un réseau cubique faisant partie du système cristallin cubique à faces centrées (groupe $Fd\bar{3}m$), aussi appelé structure spinelle [4, 5].

I.2.1. Structure cristallographique

Dans cette structure, les anions O^{2-} forment un empilement cubique compact (ccp). Les ions A^{2+} occupent environ 1/8 des sites tétraédriques, tandis que les ions B^{3+} occupent 1/2 des sites octaédriques disponibles dans la maille cristalline [4, 6]. La distribution des cations entre ces sites donne lieu à trois grandes catégories de spinelles :

- Les **spinelles normaux**, où les ions A^{2+} occupent uniquement les sites tétraédriques et les ions B^{3+} les sites octaédriques (ex. : $ZnFe_2O_4$) [4, 6].
- Les **spinelles inversés**, comme Fe_3O_4 , dans lesquels la moitié des cations B^{3+} occupent les sites tétraédriques, tandis que les cations A^{2+} et le reste des B^{3+} partagent les sites octaédriques [5, 6].
- **Spinnelle mixte** : La répartition des cations A et B entre les sites Td et Oh est aléatoire ou partiellement ordonnée, dépendant des conditions de synthèse et de la nature des cations [6].

La flexibilité de cette structure permet l'incorporation d'un grand nombre de cations, ce qui explique l'intérêt technologique de ces matériaux dans divers domaines : catalyse, électronique, photocatalyse, ferrites, stockage d'énergie, etc. [5].

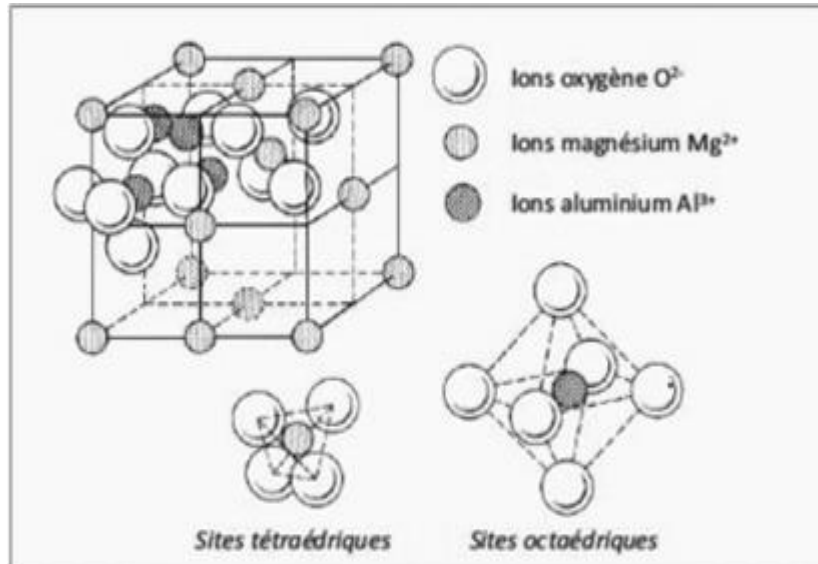


Figure I.1 : Représentation 3D de la structure du spinelle [7].

I.2.2. Propriétés physico-chimiques

Les principales propriétés des spinelles sont les suivantes :

- **Thermo-stabilité** : Leur structure cubique leur confère une stabilité à haute température importante pour les applications catalytiques [8].
- **Conductivité électrique et magnétisme** : Les propriétés électriques (conductrices ou isolantes) et magnétiques (ferromagnétiques, ferrimagnétiques ou antiferromagnétiques) des spinelles sont influencées de façon importante par la nature et la distribution des cations [9].
- **Propriétés optiques** : Certains spinelles possèdent une bande d'absorption dans UV-visible ce qui les rend utilisables comme photocatalyseurs ou comme pigments [10].

I.2.3. Applications des spinelles

Les domaines d'application sont de plus en plus nombreux grâce à la structure et la fonction polyvalente des spinelles :

- **Photocatalyse** : $ZnFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$, et $ZnMn_2O_4$ sont étudiés pour la dégradation de polluants organiques par irradiation UV ou visible [11].

- **Matériaux magnétiques** : Les ferrites de spinelle, NiFe_2O_4 ont d'importantes utilisations dans le domaine des magnétiques doux [12].
- **Capteur de Gaz** : Leur sensibilité sur certaines molécules les rend de bons candidats pour ce type de capteur [13].
- **Capteurs de gaz** : Leurs mouvements réglés à certaines molécules spécifiques font d'eux des candidats privilégiés pour les capteurs de gaz [13].
 - **Stockage d'énergie** : Certaines phases spinelles telles que LiMn_2O_4 sont utilisées comme électrodes dans les batteries lithium-ion [14].
 - **Activité antibactériennes** telle que les spinelles binaires ZnMn_2O_4 [15]

I.2.4 Synthèse des matériaux de type spinelle

Différentes méthodes sont appliquées pour la synthèse des oxydes spinelles, par exemple :

- **Les procédés classiques par voie solide**, nécessitant des températures élevées ($>1000\text{ °C}$).
- **Les procédés sol-gel** permettent un meilleur contrôle sur la taille et la forme des particules à plus basse température [16].
- **Méthodes de copréparation, hydrothermales, ou à micro-ondes.**
- **Synthèse verte** : Les agents utilisés sont d'origine biologique comme des gommes ou extraits végétaux servant de matrices ou de tant qu'agents complexes afin l'impact environnemental [17].

Ces différentes méthodes affectent non seulement la structure et la cristallinité des matériaux créés, mais aussi leurs propriétés fonctionnelles.

I.3. Techniques de caractérisation des spinelles

I.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La technique de Diffraction des Rayons X (DRX) est une méthode de caractérisation des matériaux cristallisés. Elle sert à éclairer la nature et la composition matérielle. Elle sert à éclairer la nature et la composition matérielle.

Selon la loi de Bragg, les rayons X diffractés par les plans cristallins interagissent de manière constructive ou destructive en fonction de l'angle de diffraction, de la longueur d'onde des rayons X et de la distance entre les plans cristallins.

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

n : l'ordre de diffraction (nombre entier)

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

θ : Angle de diffraction

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

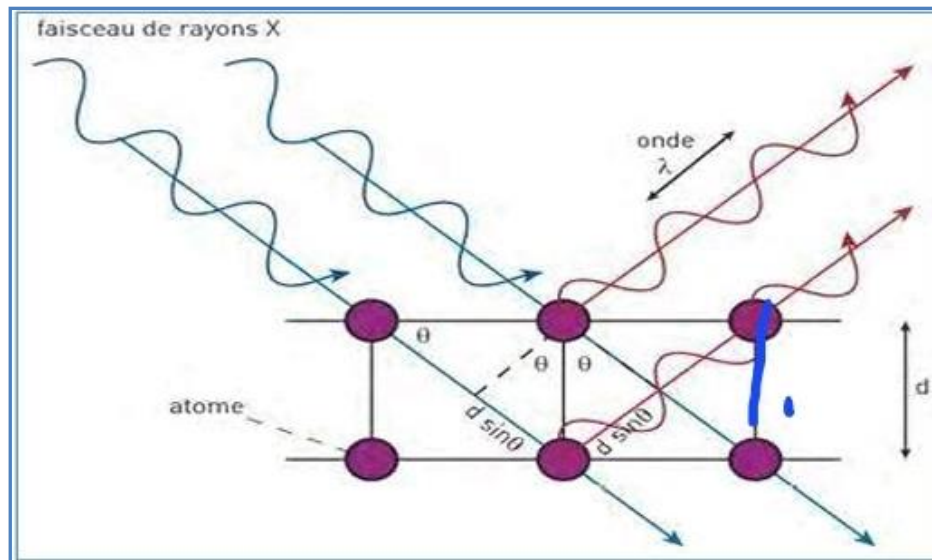


Figure I.2 : Schéma illustrant la loi de Bragg [18].



Figure I.3 : Diffractomètre de rayons X de marque Rigaku MINIFLEX 600.

Le diffractogramme par rayons X est enregistré à partir des données fournies par un détecteur pour chaque échantillon cristallin, des interférences constructives sont détectées sous forme de pics de diffraction, une phase cristalline donnée génère continuellement des pics de diffraction dans certaines directions fixes « c'est-à-dire, à des θhkl et d_{hkl} spécifiques, qui lui sont caractéristiques et spécifiques ». Pour identifier cette phase, les pics obtenus peuvent être comparés à ceux des fichiers de référence disponibles dans les bases de données telles que l'ASTM ou le JCPDS [19].

I.3.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge est une technique de caractérisations de molécules. Il s'agit d'une spectroscopie d'absorption liée à la vibration de l'énergie d'un mouvement de vibration moléculaire [20]. La spectroscopie infrarouge permet la connaissance de la nature de liaisons entre les atomes dans une molécule. Le principe de cette méthode consiste à mesurer la quantité de la lumière absorbée dans un matériau en fonction de la longueur d'onde en présence d'une interaction entre le matériau et radiation électromagnétique.

I.3.2.1. 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 [20]. Le principe spectroscopie infrarouge repose sur l'absorption du rayonnement infrarouge, le faisceau se divise par un séparateur. Les deux faisceaux parcourent des chemins différents, se réfléchissent, et se recombinent dans l'interféromètre. Un échantillon est placé dans un chemin, et les interférences sont analysées par un spectromètre. Un détecteur enregistre les données, qui sont ensuite traitées pour étudier l'échantillon ou mesurer des distances précises (figure I.4). Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration de la plupart des molécules.

I.3.2.2. Instrumentation

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 [4000cm^{-1} - 400 cm^{-1}]. (Figure I.5)

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 [21].

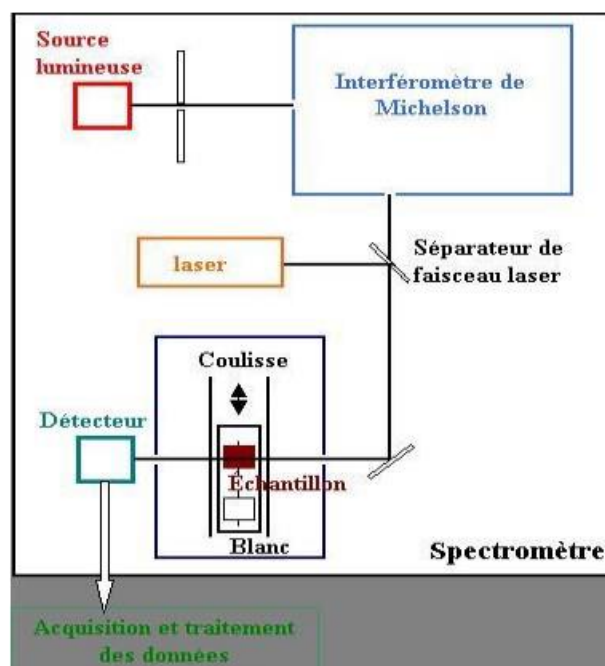


Figure I.4 : schéma de principe de spectromètre Infrarouge de Transformé à Fourier.[22]



Figure I.5 : Spectroscopie infrarouge FTIR-8400.

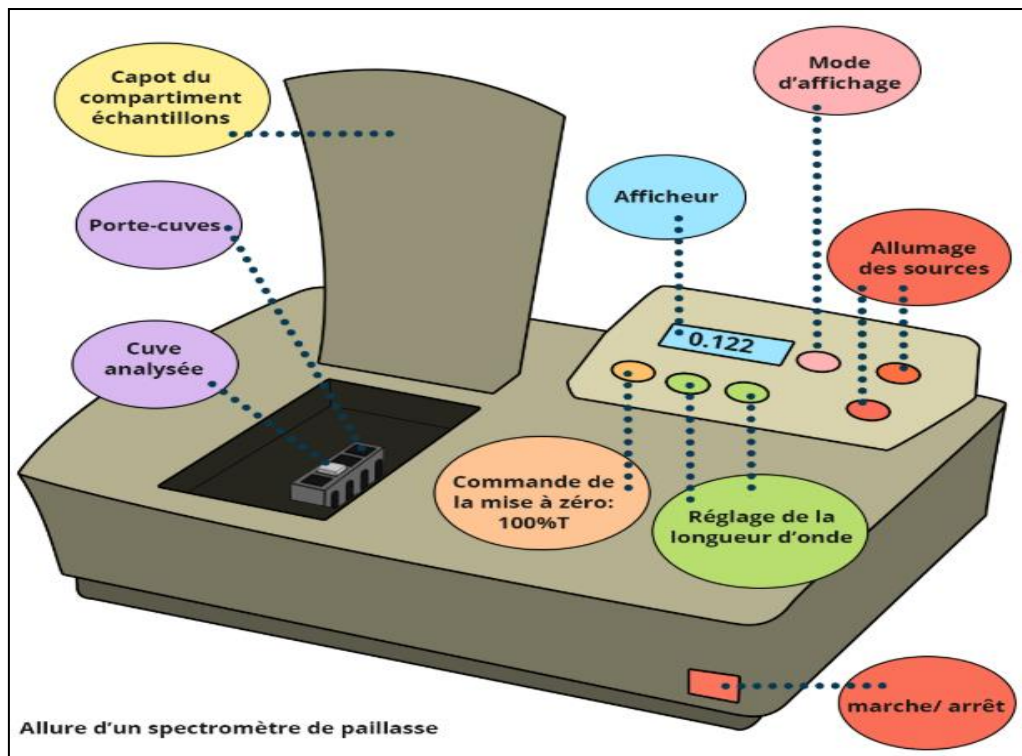


Figure I.6 : Spectromètre UV visible [23]

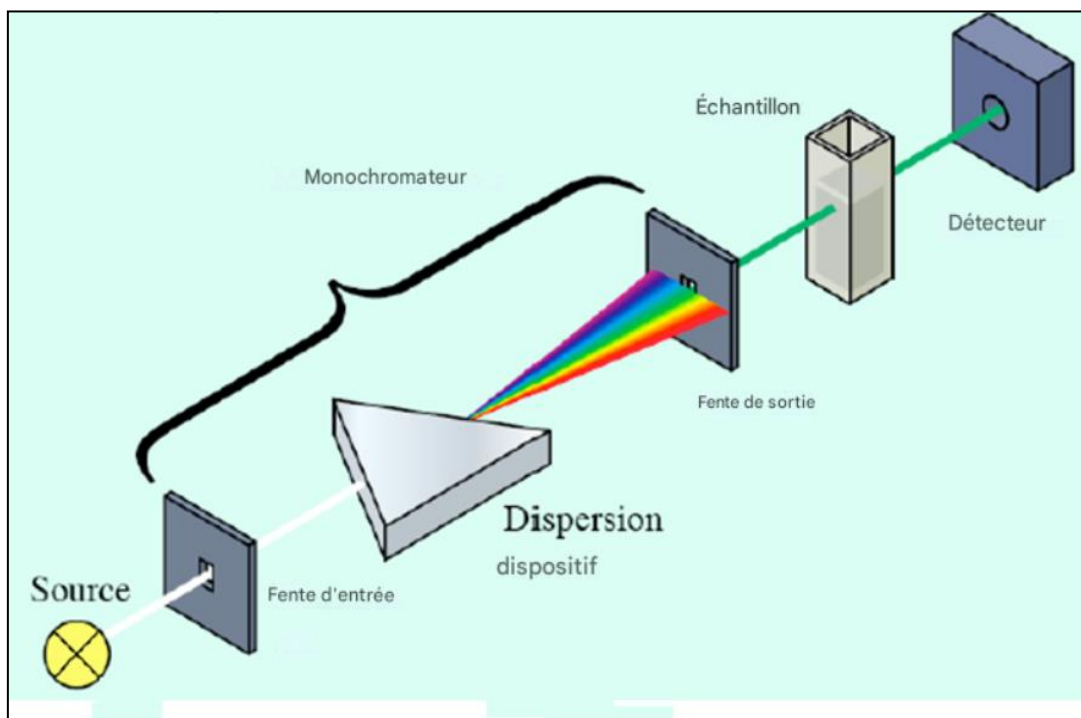


Figure I.7 : Schéma de principe de spectroscopie UV-Visible [24]

I.3.3. Spectroscopie UV-vis

Principe

La spectroscopie UV-visible est une technique d'analyse très utile qui permet, par la loi de Beer-Lambert permet, de déterminer la concentration d'un analyte. Cette méthode repose sur la relation proportionnelle entre l'absorbance et la concentration, et implique l'absorption de photons dont les longueurs d'onde se situent généralement entre 200 et 800 nm." [24]. Cette technique se base sur l'interaction entre la lumière émise et l'échantillon à examiner. Une partie du faisceau incident sera soit absorbée, soit transmise par l'échantillon. Quand une matière capte de la lumière dans le spectre de l'ultraviolet et du visible, cette énergie absorbée entraîne des perturbations dans la configuration électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons captent cette énergie pour passer d'un niveau d'énergie inférieur à un niveau d'énergie supérieur. [21].

Instrumentation

Le spectrophotomètre UV-vis contient les éléments suivants (figure I.7) :

- Source de lumière monochromatique : (visible : Lampe à incandescence à Tungstène et iode) et (UV : lampe à arc à Deutérium ou à Xénon, ou mercure).
- Monochromateur : prisme ou réseau.
- Cuve : pour le visible : en verre et pour l'UV : en quartz.
- Détecteur : photomultiplicateur ou photopiles.

Loi de beer-lambert

Décrit la relation entre la concentration d'une solution et l'absorption de la lumière lorsqu'elle traverse cette solution.

Elle est souvent utilisée en spectrophotométrie pour quantifier la concentration d'une substance dans une solution en mesurant l'absorbance de la lumière à une longueur d'onde spécifique.

La loi énonce que :

$$\text{Log}\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon C l = \varepsilon C \quad (\text{I.1})$$

l : largeur de la cuve de spectroscopie en cm.

ε : coefficient d'adsorption molaire en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

C : concentration de la substance dissoute en mol L^{-1}

I.3.4. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

La microscopie Électronique à Balayage est une technique d'imagerie utilisée pour l'analyse morphologique et topographique des surfaces à l'échelle nanométrique notamment en science.

I.3.4.1. Principe de fonctionnement

La Microscopie Électronique à Balayage (MEB) repose sur l'idée de passer en contrôle la surface d'un échantillon à l'aide d'un faisceau d'électrons de haute énergie (généralement de 0,5 à 30 keV) dans un environnement fortement dépourvu. Quand les électrons incidents entrent en interaction avec les atomes de l'échantillon, ils produisent différents types de signaux tels que des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés, des rayons X spécifiques, ainsi que des électrons Auger. L'étude de ces signaux fournit des renseignements sur la topographie, la composition chimique et dans certaines situations, la structure cristalline de l'échantillon. L'obtention d'images haute résolution de la surface, mettant l'accent sur la morphologie avec un contraste topographique marqué, se fait principalement à l'aide des électrons secondaires [25]. L'exploitation d'électrons rétrodispersés facilite la distinction des matériaux en fonction de leur numéro atomique, assurant ainsi un contraste associé à leur composition. Il est possible d'identifier les éléments chimiques présents dans un échantillon grâce à l'analyse des rayons X générés par fluorescence, en recourant à la technique de spectroscopie par dispersion d'énergie (EDS ou EDX).

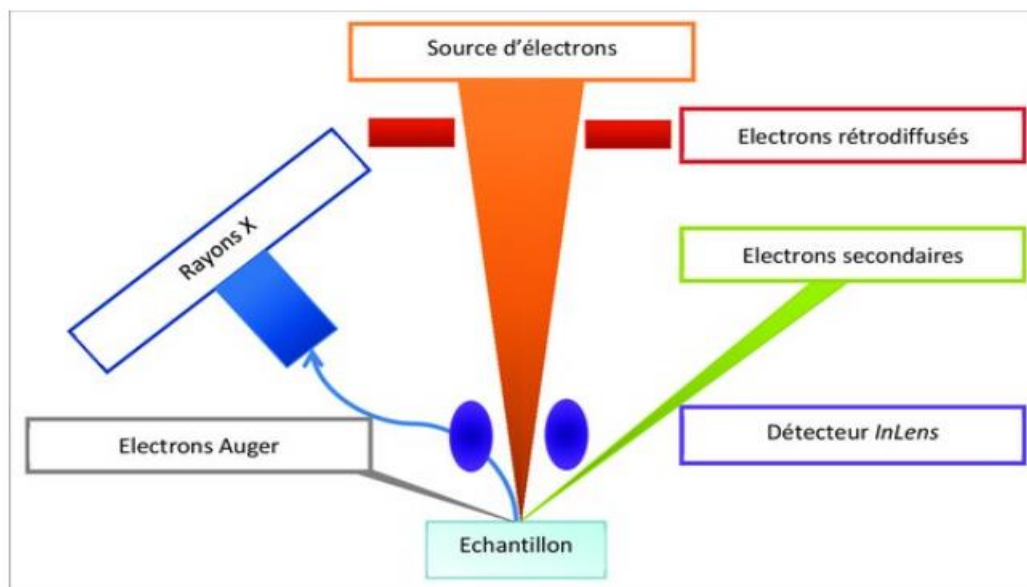


Figure I.8 : Schéma du principe de fonctionnement du MEB [25]

I.4. Photocatalyse hétérogène

Le terme photocatalyse se compose de deux mots « photo » qui se réfère à la lumière la catalyse qui désigne une substance nommée catalyseur qui accélère la vitesse d'une réaction chimique. La photocatalyse est une réaction chimique où la lumière sert à initier des réactions catalytiques sur une surface, généralement un matériau semi-conducteur tel que le dioxyde de titane, également désigné comme catalyseur [26].

On distingue deux catégories de photo catalyseurs : homogènes et hétérogène

1.4.1 Principe de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est basée sur l'emploi de catalyseurs, souvent des semi-conducteurs, qui interagissent avec la lumière pour initier des réactions chimiques. Quand un matériau photocatalytique est soumis à la lumière, il génère des paires d'électrons et de vides dans sa composition. (Le déplacement d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction, laissant derrière lui un vide dans la bande de valence).

En présence de la lumière (généralement UV ou visible selon la nature du matériau), le semi-conducteur absorbe des photons dont est l'énergie supérieur ou égale à son énergie de gap. Cela provoque l'excitation d'un électron (e^-) de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC) laissant derrière lui une lacune électronique ou trou (h^+) dans la bande de valence. La bande de conduction et la bande de valence désignent les niveaux d'énergie des bandes d'électrons pouvant circuler librement (BC) ou très liés aux atomes (BV) dans le réseau de réseau de cristallin du semi-conducteur.

Lorsqu'un semi-conducteur tel que $ZnMn_2O_4$ ou TiO_2 est exposé à une lumière d'énergie suffisante, il génère des paires électron-trou (e^-/h^+). Les trous (h^+) créés à la surface du photocatalyseur peuvent réagir avec les molécules d'eau (H_2O) ou les ions hydroxyle (OH^-) adsorbés dont ils génèrent des radicaux hydroxyles (OH^\bullet). Ces espèces réactives dans la dégradation des polluants organiques sont essentiel. La recombinaison des paires électron-trou (e^-/h^+) peut diminuer la réactivité du processus photocatalytique. Ainsi, l'efficacité générale de la photocatalyse s'appuie sur le rétablissement entretenu entre la formation de radicaux réactifs et la recombinaison des charges [27]

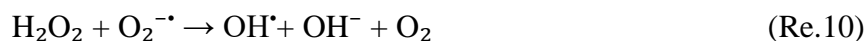


La réaction de réduction de l'oxygène adsorbé à la surface d'un semi-conducteur par un électron de la bande de conduction, notée comme la réaction



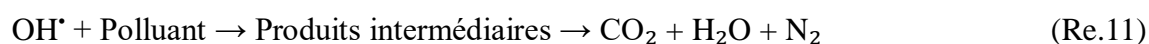
Dans cette réaction, une molécule d'oxygène (O_2) adsorbée sur la face externe du photocatalyseur adsorbe un électron (e^{-}) provenant de la bande de conduction du semi-conducteur et se transforme en un radical superoxyde ($\text{O}_2^{-\bullet}$) adsorbé. Ce radical superoxyde est une espèce de l'oxygène réactive, qui a un effet dans les processus d'oxydation, en particulier pendant la photocatalyse, dans la dégradation des polluants organiques. Les réactions photocatalytiques impliquant la réduction de l'oxygène avec formation de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) numérotées de (Re.5) à (Re.10) :

Les réactions photocatalytiques impliquant la réduction de l'oxygène et la formation de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), numérotées de (Re.5) à (Re.10) :



Ces réactions constituent l'exemple du processus de réduction de l'oxygène par des électrons photo générés, formant des radicaux superoxy ($\text{O}_2^{-\bullet}$), radicaux hydroperox (HO_2^{\bullet}) et peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). Le H_2O_2 formé peut ainsi être réduit en radicaux hydroxyles (OH^{\bullet}), des espèces très réactives impliquées dans la dégradation des polluants organiques lors des mécanismes de photocatalyse.

La réaction correspondant à l'oxydation des polluants organiques par les radicaux hydroxyles (OH^{\bullet}) faisant intervenir sa dégradation ultérieure en produits intermédiaires, puis en dioxyde de carbone (CO_2), eau (H_2O) et azote (N_2) :



Lors de ce processus le radical hydroxyle (OH^{\bullet}), désigné radical oxydant fort, attaque les polluants organiques les décomposant en une chaîne de réactions d'oxydations jusqu'à une substance moins complexe. Cette dégradation progressive donne lieu à des produits finaux inertes : dioxyde de carbone, l'eau et l'azote....

Ce mécanisme constitue l'élément clé des procédés d'oxydation avancée de traitement des eaux usées et de dépollution de l'air, l'efficacité du radical hydroxyle dans la destruction des polluants organiques durables.

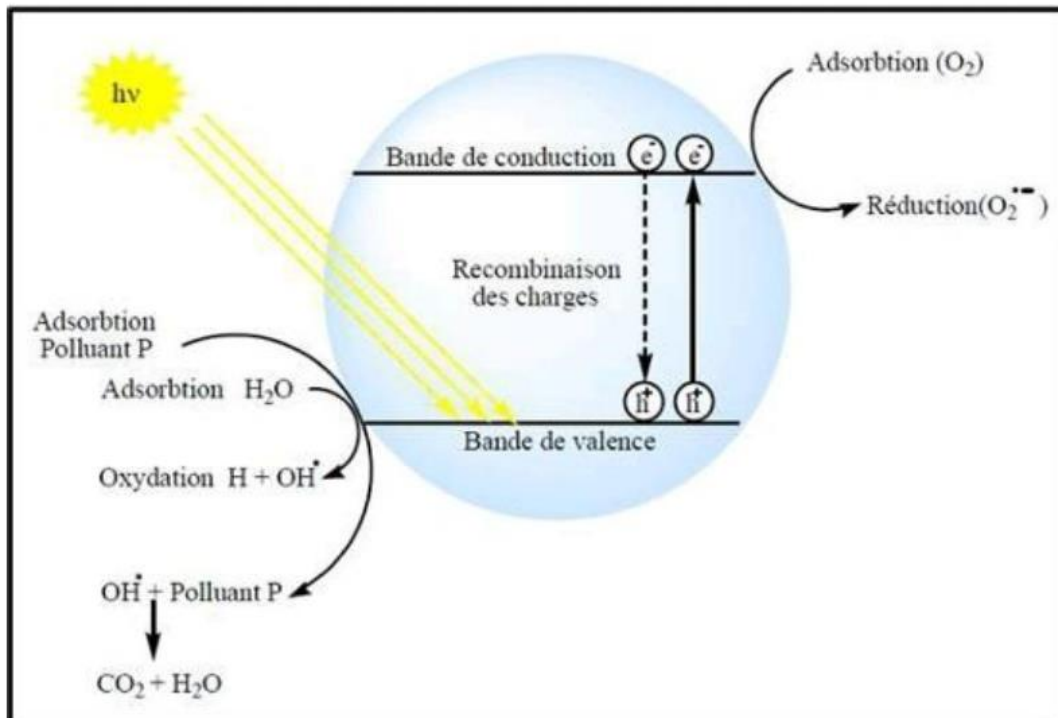


Figure I.9 : principe de la photocatalyse [28]

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Zinatloo-Ajabshir, S., Mortazavi-Derazkola, S., & Salavati-Niasari, M. (2017). Nd_2O_3 nanostructures: Simple synthesis, characterization and its photocatalytic degradation of methylene blue. *Journal of Molecular Liquids*, 234, 430-436.
- [2] McDonnell, K. A., Wadnerkar, N., English, N. J., Rahman, M., & Dowling, D. (2013). Photo-active and optical properties of bismuth ferrite (BiFeO_3): An experimental and theoretical study. *Chemical Physics Letters*, 572, 78-84.
- [3] Goodarz Naseri, M., Saion, E. B., & Kamali, A. (2012). An overview on nanocrystalline ZnFe_2O_4 , MnFe_2O_4 , and CoFe_2O_4 synthesized by a thermal treatment method. *International Scholarly Research Notices*, 2012(1), 604241.
- [4] Geller, S. (1967). Crystal structure of spinels. *Acta Crystallographica*, 22, 589–596. <https://doi.org/10.1107/S0365110X67000978>
- [5] West, A. R. (2022). *Solid state chemistry and its applications*. John Wiley & Sons.
- [6] Müller-Buschbaum, H. K. (1982). Crystal chemistry of spinel-type compounds: Structure, bonding, and properties. *Materials Research Bulletin*, 17(11), 1299–1313. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(82\)90024-2](https://doi.org/10.1016/0025-5408(82)90024-2)
- [7] Quentin, A. (2010). Modifications structurales de spinelles sous irradiation (Doctoral dissertation, Université de Caen).
- [8] Kamb, B. (1968). Structural basis of the olivine-spinel stability relation. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 53(9-10), 1439-1455.
- [9] Goldman, A. (2006). *Modern ferrite technology*. Springer Science & Business Media.
- [10] Perriere, J., Hebert, C., Nistor, M., Millon, E., Ganem, J. J., & Jedrecy, N. (2015). $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ films: from transparent Fe-diluted ZnO wurtzite to magnetic Zn-diluted Fe_3O_4 spinel. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(42), 11239-11249.
- [11] Tang, Y., et al. (2012). Photocatalytic Activity of ZnFe_2O_4 Nanoparticles under Visible Light Irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, 229–230, 282–291.
- [12] Smit, J., & Wijn, H. P. J. (1959). *Ferrites*. Wiley.
- [13] Li, Y., et al. (2018). *Gas Sensors Based on Spinel-Type Metal Oxides: A Review*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 271, 300–324.
- [14] Thackeray, M. M., et al. (1999). *Spinel Electrodes from the LiMn_2O_4 Family for Rechargeable Lithium Battery Applications*. *Journal of The Electrochemical Society*, 146(10), 3649–3654.

- [15] Sadek, H.E.H., Reda, A.E., Khattab, R.M., Hessien, M.A. "The Role of TiO₂ on ZnAl₂O₄ Spinel Prepared by Direct Coagulation Casting Method: Physico-mechanical, Optical, Structural and Antimicrobial Properties." *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2024, 34(3), pp. 1350-1368.
- [16] Brinker, C. J., & Scherer, G. W. (1990). *Sol–Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol–Gel Processing*. Academic Press.
- [17] Ramesh, S., et al. (2020). *Green Synthesis of Spinel Ferrite Nanoparticles Using Plant Extracts: A Review on Characterization and Applications*. *Journal of Molecular Structure*, 1200, 127009.
- [18] 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).
- [19] M. Salhi, Thèse de doctorat, Synthèse élaboration et caractérisation des nanocomposites à base de magnésium pour stockage solide d'H₂., 2015, 122p.
- [20] D. R. BROWNING, Méthodes spectroscopiques, Edition Masson et Cie, Paris (1974).
- [21] Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2007). *Principles of Instrumental Analysis* (6^e éd.). Belmont, CA : Thomson Brooks/Cole.
- [22] Hamdani Hanane «Synthèse et caractérisation des nanoparticules de SrMn₂O₄», Mémoire de Master. Université Ibn Khaldoun –TIARET (2023).
- [23]] AgroParisTech. (s.d.). *Spectroscopie UV-Visible – Théorie illustrée*. ChimActiv., à partir de : <https://chimactiv.agroparistech.fr/fr/bases/spectroscopie-uv/theorie-illustree>
- [24] Denat, F. (2010). *Spectroscopie UV-Visible* [Support de cours]. Université de Bourgogne. Disponible sur : https://licence3-chimie.u-bourgogne.fr/cours_supports/CM_Denat_2010_UVVis.pdf
- [25] Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Joy, D. C., Lyman, C. E., Echlin, P., Lifshin, E., Sawyer, L., & Michael, J. R. (2017). *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis* (4th ed.). Springer. <https://doi.org/10.1007/978-1-4939-6676-9>
- [26] Schéma de principe de spectromètre Infrarouge de Transformé à Fourier<https://www.google.com/url>.
- [27] Pirkanniemi, K., & Sillanpää, M. (2002). Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review. *Chemosphere*, 48(10), 1047-1060.

[28] Aurélie Rosset, (2017) Synthèse et caractérisation de nanoparticules catalytiques pour une application en photocatalyse solaire. Thèse doctorat, Université de Perpignan Via Domitia.



Chapitre I I
Etude expérimentale
et résultats avec
discussion

Partie A : Synthèse de nanoparticules $ZnMn_2O_4$ pur et dopées par Ni et Cu

II.1. Introduction

Dans ce travail, les spinelles $ZnMn_2O_4$ dopés et non dopés ont été synthétisées par une méthode sol-gel..pour une utilisation dans des applications photocatalytiques.

Dans cette partie, nous présentons tout d'abord les produits utilisés, le protocole expérimental pour la synthèse des nanoparticules des spinelles Par la suite nous présentons les résultats de caractérisation obtenus par les techniques d'analyses (DRX, FTIR, UV-Vis et MEB).

II.2. Matériel et méthodes

II.2.1. Produits utilisés

Le tableau II.1 regroupe les produits qui ont été utilisés dans la synthèse des spinelles ainsi que leurs caractéristiques

Tableau II.1: Caractéristiques des produits utilisés pour la synthèse de ZMn_2O_4 et leurs dopage

Nom	Nitrate de zinc hexa hydrate	Nitrate de cuivre(II) trihydraté	Nitrate de manganèse(II) tétrahydraté.	Nitrate de nickel(II) hexahydraté.	l'acide citrique
Formule Chimique	Zn (NO ₃) ₂ 6H ₂ O	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O ₂	Mn(NO ₃) ₂ 4H ₂ O ,	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	C ₆ H ₈ O ₇
Masse molaire (g/mol)	297.47	241.6	251.01	290.81 g/mol.	192,124 g/mol
Marque de produit	Panreac	Biochem	Merck	Sigma -Aldrich	Fisher Chemical

II.3. Synthèse du spinelle $ZnMn_2O_4$

Les spinelles non dopé $ZnMn_2O_4$ et dopés par Ni et Cu ont été synthétisé selon la méthode sol-gel (figures II.1 et II.2)

Initialement, du nitrate de Zinc hexa hydraté $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 0.0052mol a été dissous dans 40ml d'éthanol. Du nitrate de manganèse (II) tétra hydraté $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 0.01mol a été dissous dans 100 ml d'éthanol . Les deux solutions ont été mélangée et agité à température ambiante pendant 30 min, simultanément, l'acide citrique (0.0265mol) dissoute dans 100ml d'eau a été ajoutée. L'acide citrique est utilisé comme agent complexant durant la synthèse. Afin de concentrer la solution du mélange lors de l'étape suivante, elle a été agitée à $80^\circ C$ jusqu'à la formation d'un gel et après une poudre qui a été séché à $70^\circ C$ dans l'étuve pendant 24h et puis calciné à $600^\circ C$ pendant 4 heures conduisent à la formation des nanoparticules $ZnMn_2O_4$ comme il est montré sur **Schéma II.1**.

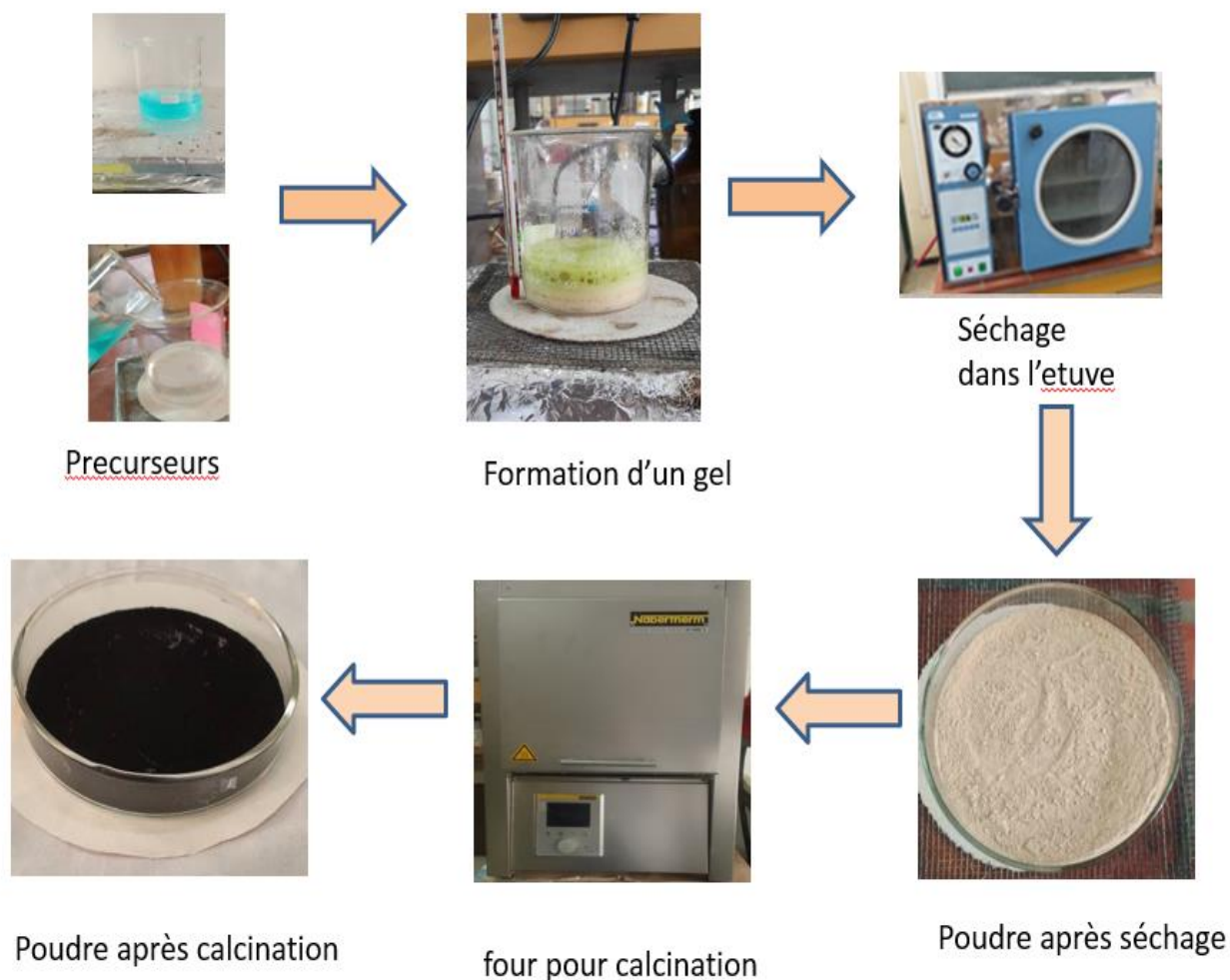


Schéma II.1. Protocole de synthèse des spinelles

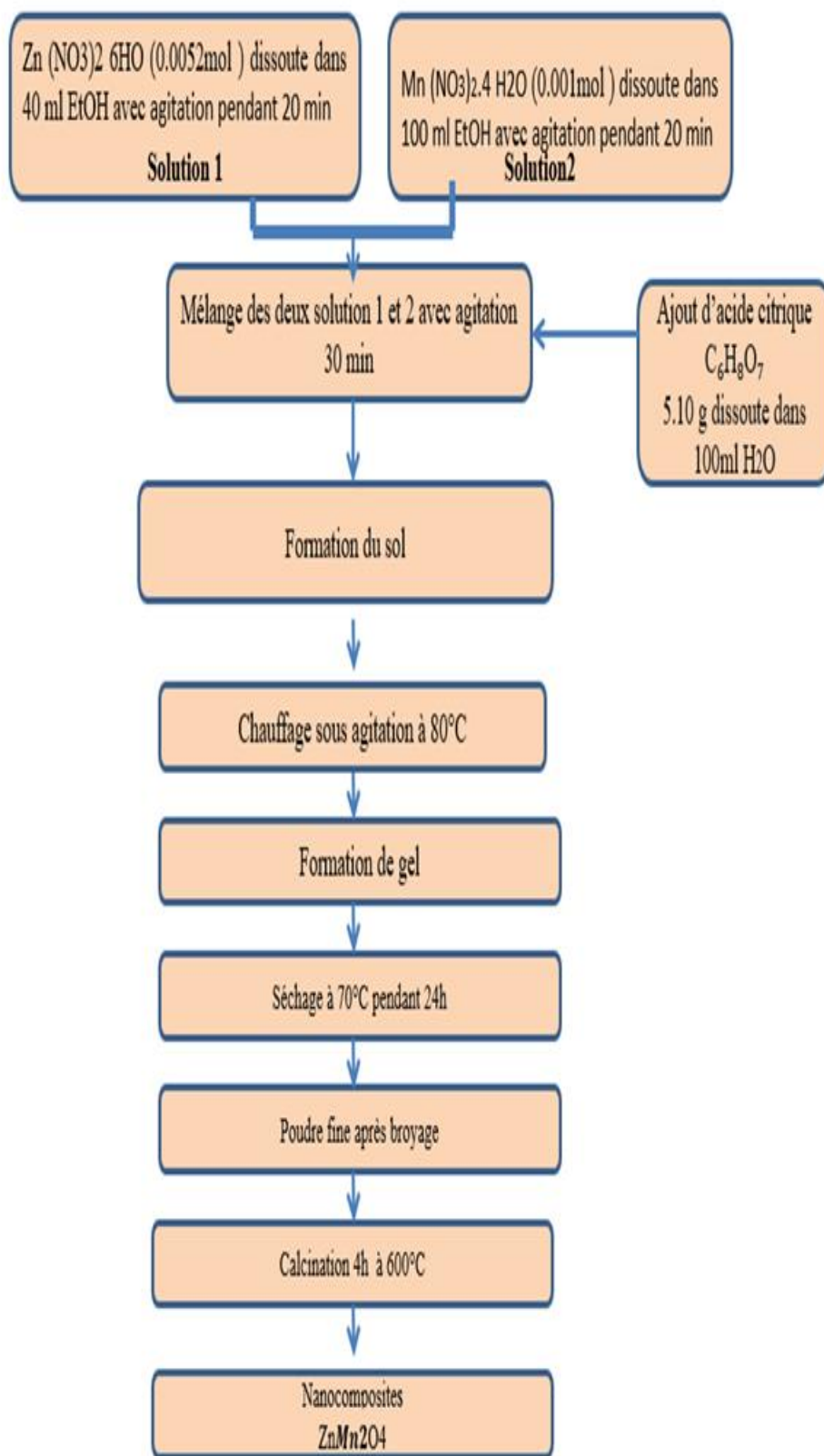


Figure II.1: Organigramme de synthèse de nanocomposites ZnMn₂O₄

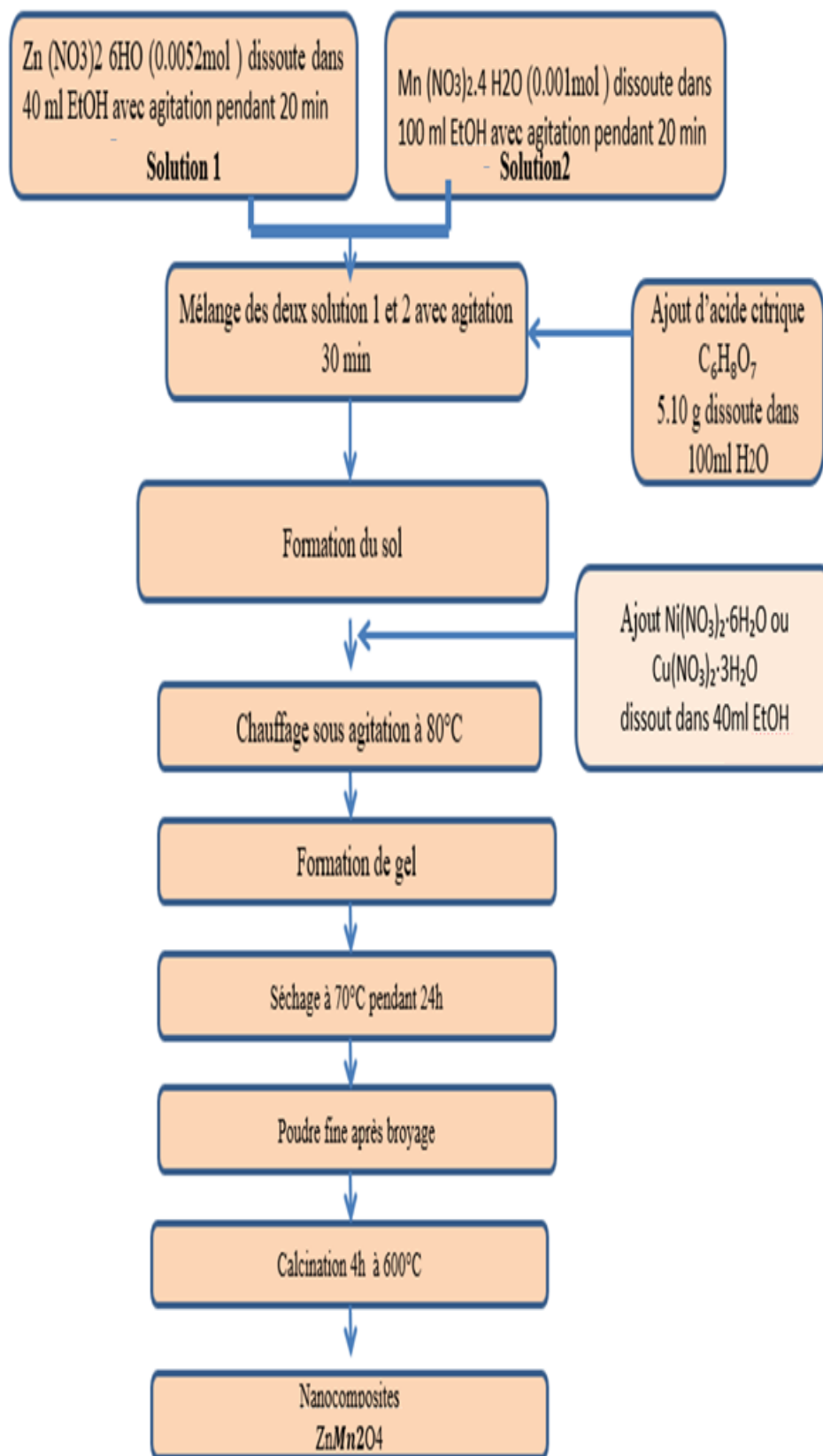


Figure II.2: Organigramme de synthèse de nanocomposites ZnMn₂O₄dopés

II.4. Caractérisation des nanoparticules des spinelles synthétisée

II.4.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (FTIR)

Les spectres infrarouges des spinelles synthétisés ont été réalisés sur un spectrophotomètre à transformée de FTIR-8400 de type SHIMADZU, installé au laboratoire de recherche de Génie Physique. Les longueurs d'onde étudiées sont comprises entre 400-4000 cm^{-1} , pour l'infrarouge moyen. La technique de granulé de KBr a été utilisée (0.002 g de l'échantillon pour 0.2 g de KBr).

Le spectre FTIR (figure II.3- II.10) présente une bande caractéristique dans la région de 450 à 550 cm^{-1} , attribuée aux vibrations d'élongation Zn-O. En parallèle, des bandes situées entre 400 et 600 cm^{-1} sont associées aux vibrations métal-oxygène (M-O), correspondant à la fois aux liaisons Zn-O en site tétraédrique et Mn-O en site octaédrique typiques de la structure spinelle. Ces observations confirment l'incorporation du dopant sans altération majeure de la matrice cristalline.. Roy et coll [1] ont observées vers 400 et 600 cm^{-1} des bandes des groupes octaédriques $\text{Ni}^{2+}-\text{O}^{2-}$ et tétraédriques $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}$, respectivement.

Dans la région entre 3400 et 3200 cm^{-1} il y a un large pic qui est généralement attribué aux vibrations d'élongation O-H (groupes hydroxyles) provenant d'eau adsorbée ou de groupes hydroxyles de surface. Vers 1630 cm^{-1} il y a une bande d'élongation C=O (carbonyle) ou bande de flexion H-O-H de l'eau adsorbée (surtout si elle est accompagnée de la large bande O-H à 3400 cm^{-1}). Aux alentours de 1380 cm^{-1} cette bande peut être associée aux vibrations de déformation symétrique du groupe CH_3 .

On remarque à 995 cm^{-1} une bande qui est due à des vibrations de type $\nu(\text{C}-\text{O})$ de groupes carboxylates provenant de résidus de l'acide citrique ou à une vibration résiduelle du groupe nitrate (NO_3^-) mal décomposé, en lien avec une calcination incomplète des précurseurs nitrés métalliques.

La bande à 878 cm^{-1} est, attribué à une vibration de déformation hors plan des groupes carboxylates (COO^-), indiquant la possible persistance de complexes métal-carboxylate dans le matériau final

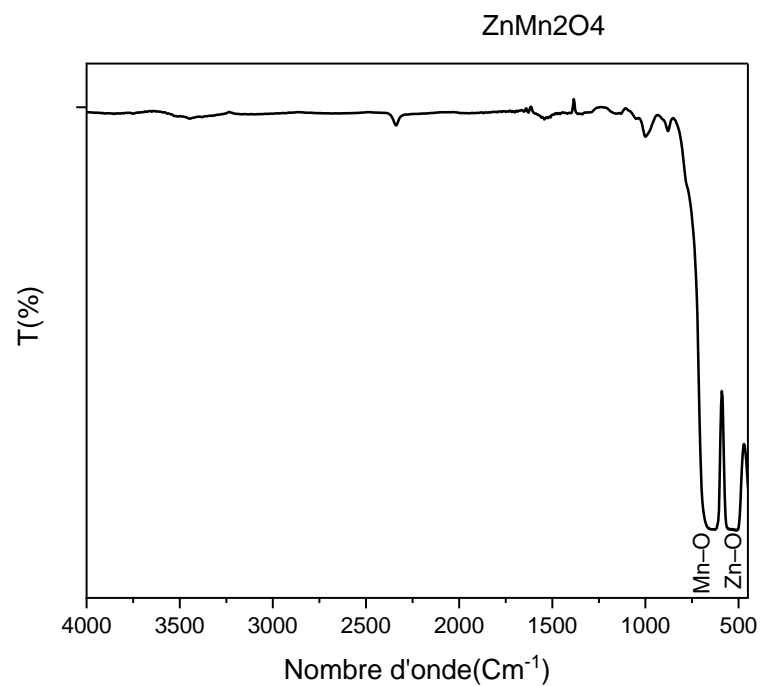


Figure II.3 : Spectres d'absorption FTIR des composés **ZnMn₂O₄**

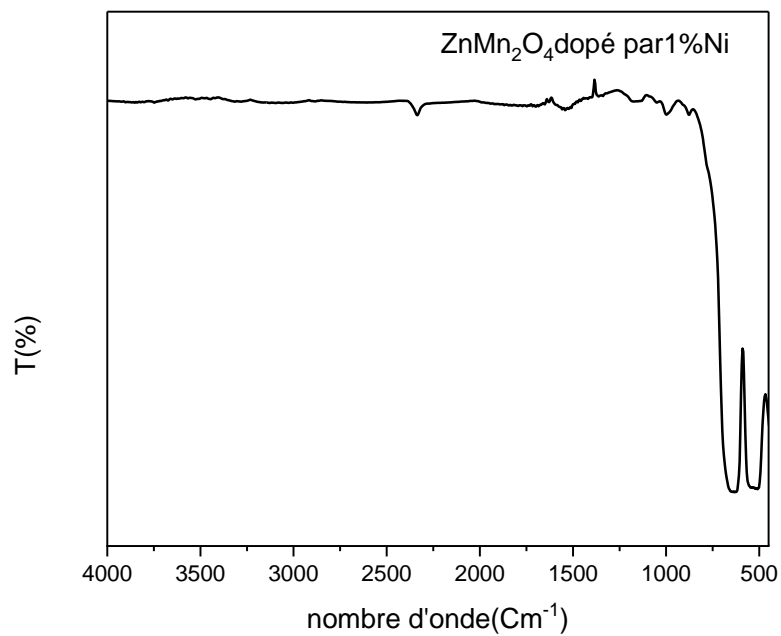


Figure II.4 : Spectres d'absorption FTIR des composés **ZnMn₂O₄** dopé par **1%Ni**

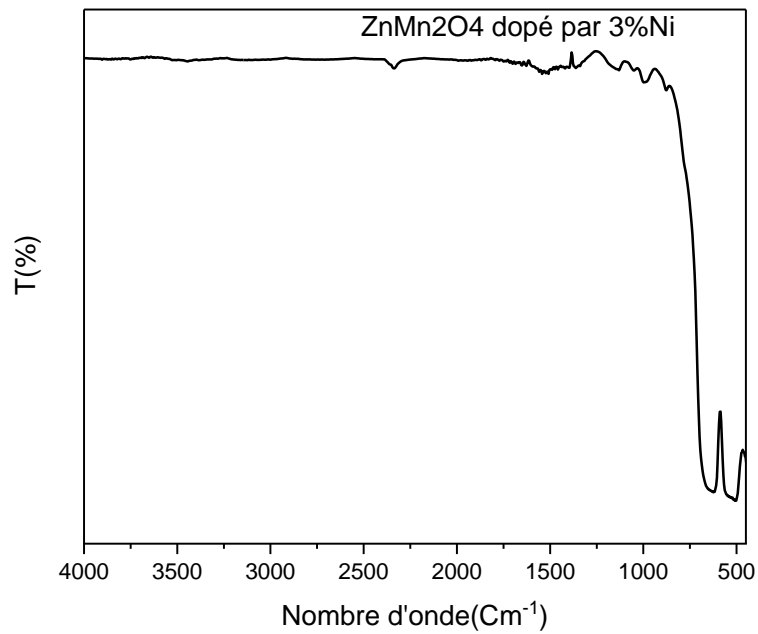


Figure II.5 : Spectres d'absorption FTIR des composés **ZnMn₂O₄** dopé par **3%Ni**

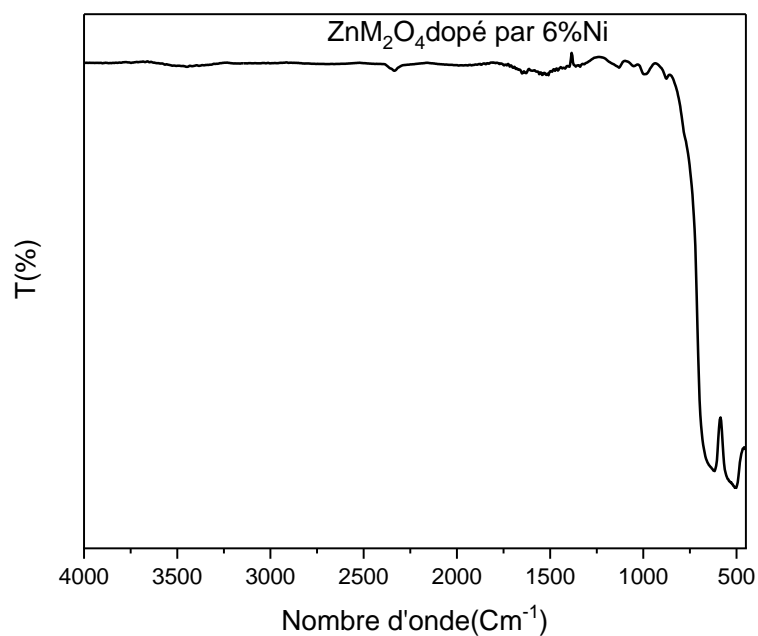


Figure II.6 : Spectres d'absorption FTIR des composés **ZnMn₂O₄** dopé par **6%Ni**

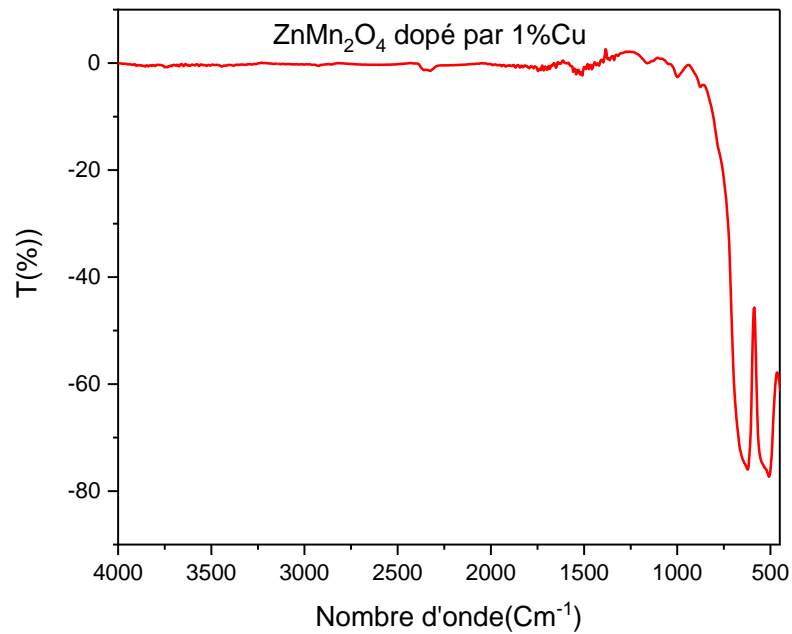


Figure II.7 : Spectres d'absorption FTIR des composés ZnMn_2O_4 dopé par 1%Cu

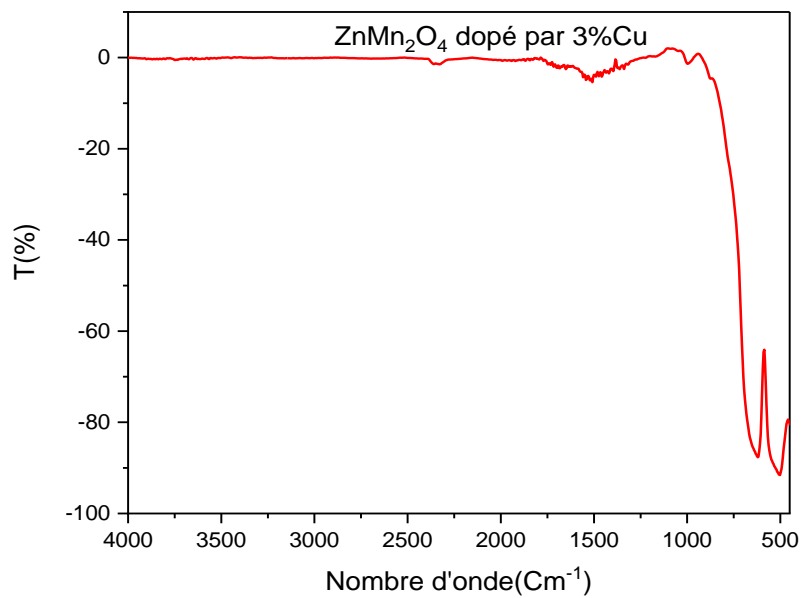


Figure II.8 : Spectres d'absorption FTIR des composés ZnMn_2O_4 dopé par 3%Cu

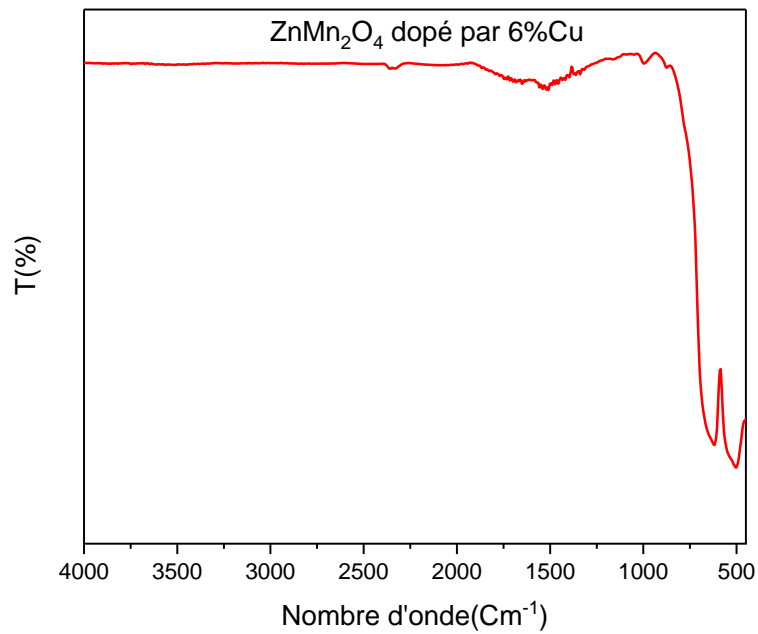


Figure II.9 : Spectres d'absorption FTIR des composés **ZnMn₂O₄** dopé par **6%Cu**

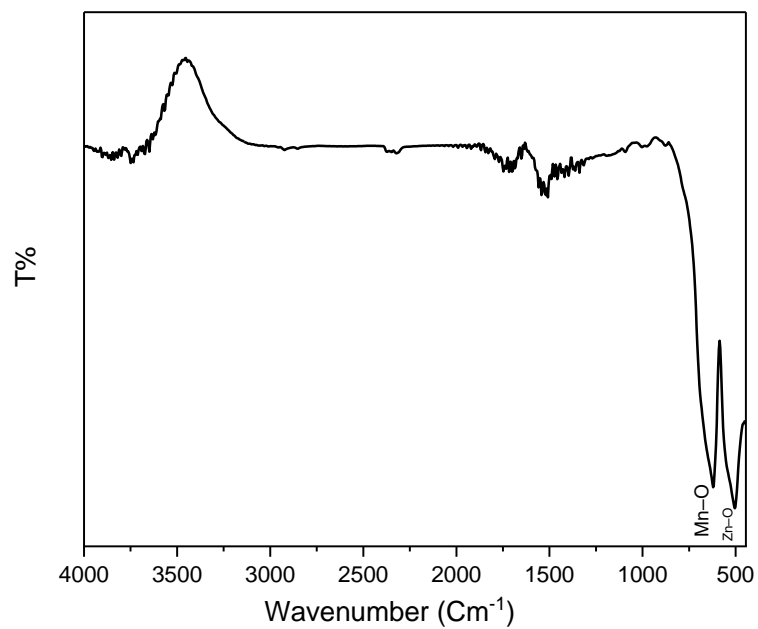


Figure II.10 : Spectres d'absorption FTIR des composés **ZnMn₂O₄** dopé par **3%Ni-Cu**

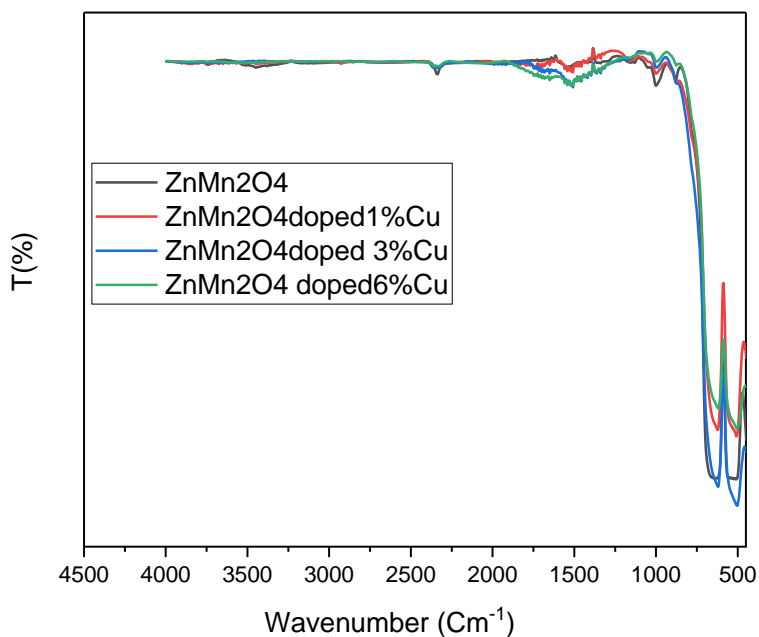


Figure II.11 : Spectres d'absorption FTIR de l'ensemble des composés **ZnMn₂O₄** dopé par **Cu**

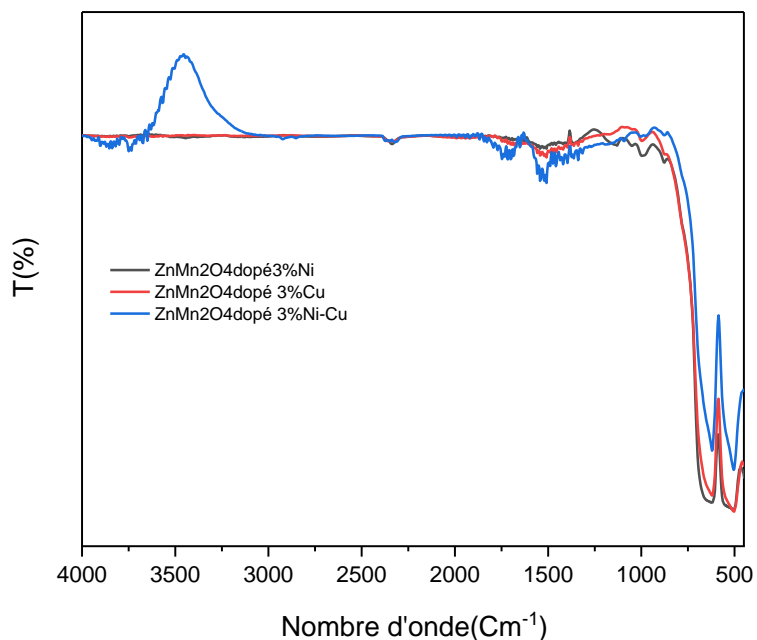


Figure II.12 : Spectres d'absorption FTIR de l'ensemble des composés **ZnMn₂O₄** dopé par **Ni**

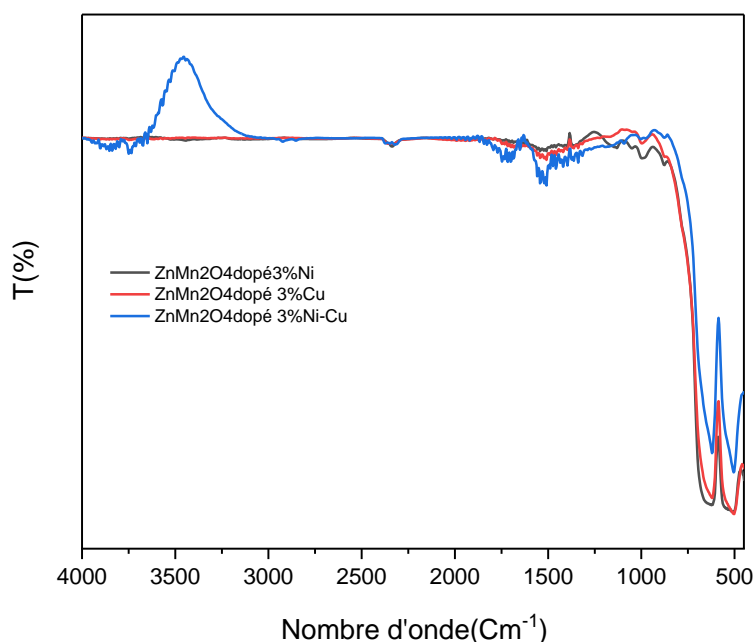


Figure II.13 : Spectres d'absorption FTIR de l'ensemble des composés ZnMn_2O_4 dopé par **3%Ni, 3%Cu et 3% Ni-Cu**

Le dopage par Cu^{2+} (figure II.11- II.12), l'intensité des bandes de FTIR augmente jusqu'à 3 %, donc le cuivre s'intègre au début. Lorsque le dopage atteint 6 % en Cu, l'intensité diminue, ce qui montre que la structure commence à être perturbée ou saturée. C'est probablement lié au fait que le Cu^{2+} a un rayon ionique un peu plus grand (0,73 Å) que le Mn^{3+} (0,65 Å), donc il s'adapte moins bien dans le réseau à forte concentration. Avec le Ni^{2+} , c'est l'inverse : plus on augmente la concentration, plus l'absorption IR devient marquée, surtout à 6 %. Ce qui indique que le nickel s'intègre progressivement et sans trop perturber la structure. Peut-être parce que son rayon ionique (0,69 Å) est très proche de celui du Mn^{3+} (0,65 Å), ce qui lui permet de se substituer plus facilement dans le réseau sans trop de déformation.

En ajoutant des dopants comme Cu ou Ni ou leur combinaison Cu–Ni au ZnMn_2O_4 (figure II.13), il n'y a pas de nouvelles bandes distinctes. On remarque un changement à peine perceptible dans l'intensité et l'élargissement des bandes. Ces observations suggèrent que les ions dopants s'incorporent dans la matrice spinelle affectant les interactions locales sans modifier significativement la structure globale.

II.4.2. Caractérisation par Diffraction des rayons X (DRX)

L'identification des phases cristallines des échantillons synthétisés et calcinés pendant 4 heures par diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre Rigaku MINIFLEX 600 avec une radiation Cu. K α ($\lambda=1.5406$) à une vitesse de balayage de 5° min^{-1} au niveau de laboratoire Synthèse et Catalyse de l'Université Ibn-Khaldoun de Tiaret

La figure II.14 présente le spectre DRX de nanoparticules ZnMn_2O_4 , on a trouvé que le résultat du raffinement montre une excellente concordance entre les données mesurées, ce qui se traduit par une valeur satisfaisante du facteur Rwp (Rwp = 6.4 %) (voir annexe 1). Les pics de diffraction sont parfaitement indexés à la phase ZnMn_2O_4 de type spinelle inverse (structure hétérolite), référencée de la carte la carte **JCPDS n° 96-901-2843**. Aucun pic étranger n'a été détecté, indiquant que le matériau est monophasé et hautement cristallisé. La courbe de différence (verte) montre des résidus faibles, confirmant la fiabilité du modèle ajusté. Les pics de réflexion ont été observés aux valeurs de 2θ de 18.224° , 29.39° , 31.23° , 33.09° , 36.40° , 50.58° , 52.11° , 54.41° , 59.1° , 60.82° , 65.16° Correspondent aux plans (011), (112), (020), (013), (121), (220), (015), (132), (231), (224), (040).

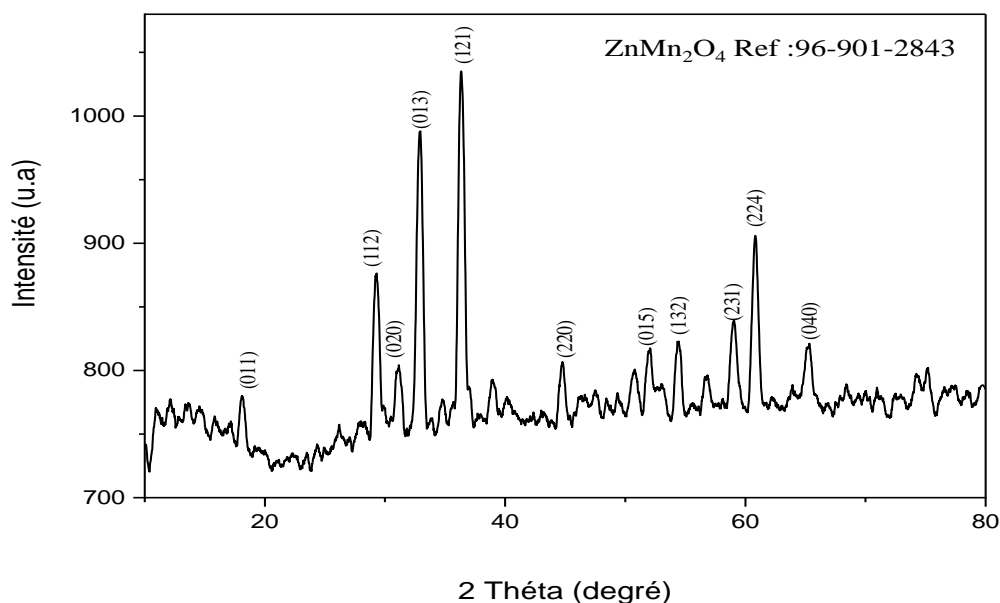


Figure II.14: Spectre DRX de nanoparticules ZnMn_2O_4

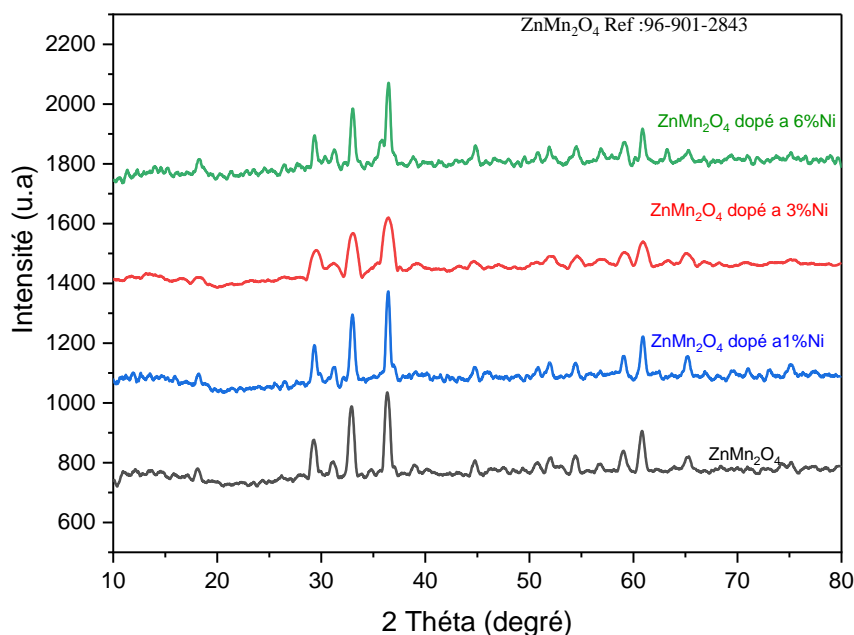


Figure II. 15 : Diffractogramme DRX de nanoparticules de ZnMn₂O₄ dopé à Ni

Les pics des échantillons dopés (vert, rouge, bleu) figure II 15 sont légèrement décalés par rapport à la référence (noir), avec un décalage plus prononcé à 6% Ni (vert). Le Ni²⁺ (rayon ionique ~0.69 Å), plus petit que Zn²⁺ (0.74 Å), peut remplacer Zn ou Mn, provoquant une légère contraction du paramètre de maille, ce qui déplace les pics vers des angles 2θ plus élevés.

Le diffractogramme (figure II.15) indique une légère diminution de l'intensité des pics avec l'augmentation du dopage : référence (noir) > 1% Ni (bleu) > 3% Ni (rouge) > 6% Ni (vert) cela peut désigner une dégradation de la cristallinité ou des défauts introduits par le Ni. D'autre part les pics s'élargissent légèrement avec l'augmentation de la concentration en Ni (plus visible à 6% Ni), suggérant une perturbation croissante du réseau cristallin. Aucune phase secondaire évidente (pas de pics supplémentaires marqués) n'est détectée, indiquant que le Ni est bien intégré dans la structure jusqu'à 6%.

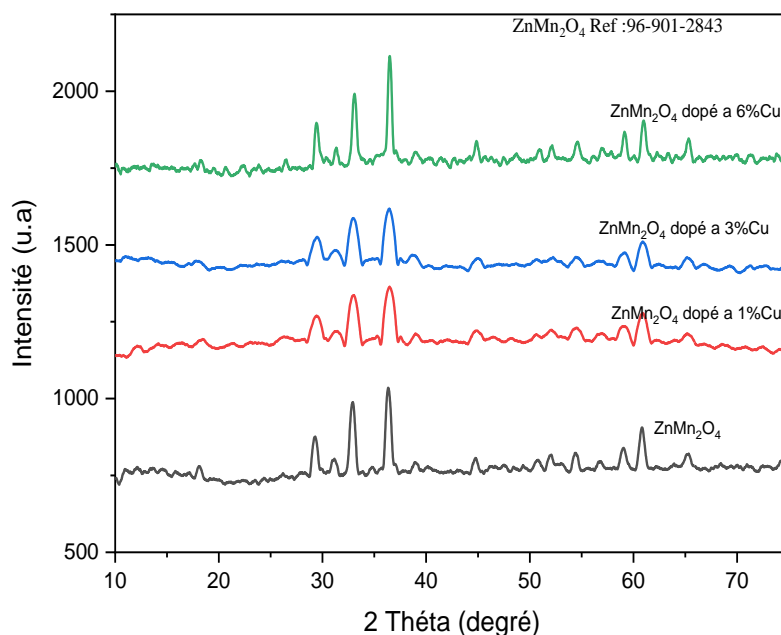


Figure II. 16 : DiffractogrammeDRX de nanoparticules de $ZnMn_2O_4$ dopé à Cu

La figure II. 16 : montre qu'avec l'augmentation du dopage en Cu (de 1 % à 6 %), les positions et intensités des pics évoluent : Les pics pour 6 % de Cu (vert) montrent les changements les plus marqués en intensité et de légers décalages par rapport à la référence, suggérant des modifications significatives de la structure ou de la maille dues à un dopage élevé. Le pic pour 3 % de Cu (bleu) montre un changement intermédiaire, avec des changements d'intensité et de position pas aussi prononcés que pour 6 % de Cu. Pour le dopage à 1 % de Cu (rouge) il y a un plus petit changement qui est très proche à celui de $ZnMn_2O_4$. L'élargissement ou le déplacement du pic avec l'augmentation de la teneur en Cu peut indiquer des changements dans la taille des cristallites, la contrainte de la maille ou l'incorporation de Cu dans la structure $ZnMn_2O_4$.

L'intensité des pics à 6 % de dopage, Ni et Cu produisent des pics d'intensité similaire (environ 2000 u.a.), mais le Ni montre des pics plus nets et mieux définis à des pourcentages inférieurs (1 % et 3 %) par rapport au Cu. L'augmentation de l'intensité avec le pourcentage de dopage est plus progressive pour le Cu, tandis que pour le Ni, on observe une augmentation plus marquée entre 3 % et 6 %. Les positions des pics (en termes de 2 Theta) sont similaires pour les deux dopages, indiquant que Ni et Cu influencent la structure de $ZnMn_2O_4$ de manière comparable, mais avec des différences dans l'intensité et la netteté.

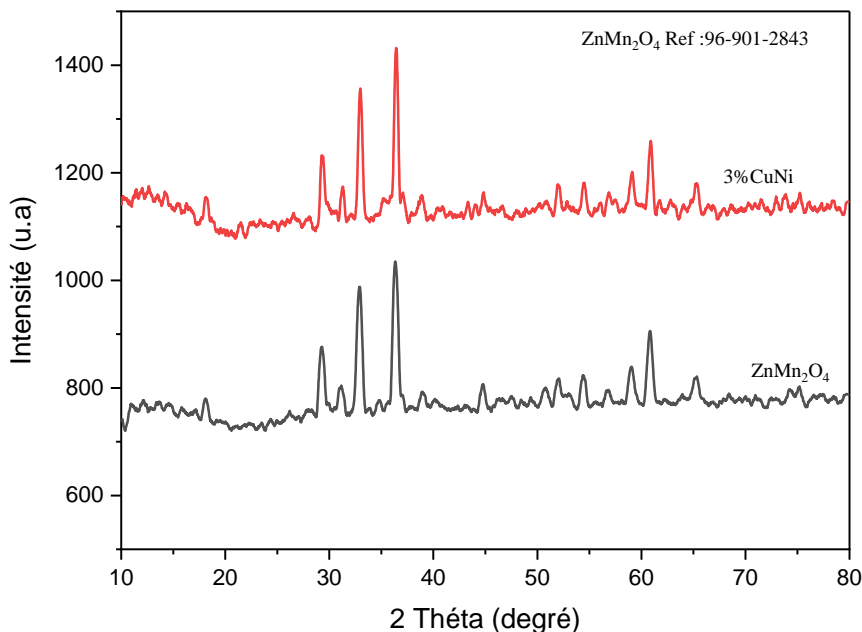


Figure II.17: Diffractogramme DRX de nanoparticules de $ZnMn_2O_4$ dopé a 3%CuNi

La figure II.17 présente les diffractogrammes de rayons X de deux échantillons : $ZnMn_2O_4$ non dopé et dopé à 3 % avec Cu-Ni. On observe des différences notables dans l'intensité des pics ainsi que de légers décalages de position, suggérant que le dopage avec Cu-Ni pourrait améliorer la cristallinité ou induire une modification de la structure cristalline du réseau $ZnMn_2O_4$."

Nous avons calculé la taille moyenne des cristallites des grains des spinelles synthétisés à l'aide de la formule de Debye-Scherrer appliquée à la raie de diffraction la plus intense [2] :

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

$K=0.9$

$\lambda =1.548\text{\AA}$

β est la largeur à mi-hauteur

θ : the diffraction angle

Tableau II.2: la taille moyenne des cristallites des spinelles synthétisés

Echantillon	Taille des cristallites D (nm)
ZnMn ₂ O ₄	24.82
ZnMn ₂ O ₄ dopé par 1%Ni	28.37
ZnMn ₂ O ₄ dopé par 3%Ni	29.18
ZnMn ₂ O ₄ dopé par 6Ni	24.54
ZnMn ₂ O ₄ dopé par 1%Cu	32.82
ZnMn ₂ O ₄ dopé par 3%Cu	30.21
ZnMn ₂ O ₄ dopé par 6%Cu	32.20
ZnMn ₂ O ₄ dopé par 3Cu-Ni	35.49

L'étude de l'effet du dopage sur la taille des cristallites de ZnMn₂O₄ a révélé des comportements distincts en fonction de la nature et de la concentration des dopants. Le dopage par le nickel (Ni²⁺) entraîne une augmentation de la taille des cristallites aux faibles concentrations (1% et 3%), (tableau II.2) atteignant respectivement 28.37 nm et 29.18 nm, avant de diminuer à 24.54 nm à 6% de Ni, suggérant qu'une concentration élevée de Ni²⁺ perturbe la croissance cristalline. Le dopage au cuivre (Cu) seul conduit à une augmentation continue de la taille des cristallites, indépendamment du pourcentage utilisé, indiquant que le Cu²⁺ tend à stabiliser et à favoriser la croissance cristalline.

En ce qui concerne le dopage au cuivre (Cu²⁺), une augmentation globale de la taille des cristallites est observée, avec des valeurs supérieures à celles du matériau pur, indiquant que le Cu²⁺ tend à stabiliser et à favoriser la croissance cristalline.

Par ailleurs, le co-dopage Cu-Ni (à 3%) présente l'effet le plus marqué, atteignant une taille de cristallite de 35.49 nm, ce qui témoigne d'une cristallinité améliorée et d'une qualité structurale supérieure du matériau.

II.4.3. Détermination du gap optique des spinelles synthétisés

Le gap optique est une caractéristique physique qui correspond à la différence d'énergie entre la bande de valence et de la bande de conduction.

La détermination de l'énergie de la bande interdite a été effectuée en utilisant une méthode de réflectance, basée sur la théorie de Tauc [3].

Le calcul de E_g a été effectué en utilisant l'équation de Tauc.

$$\alpha h\nu = \alpha_0(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{II.2})$$

Où : α_0 est une constante,

E_g est l'énergie de gap et α est le coefficient d'absorption donné par :

$$\alpha = 2.303 A/d \quad (\text{II.3})$$

Où : (d) est l'épaisseur de l'échantillon (de notre cas d de la cuve est : 1 cm)

(A) est l'absorbance

($h\nu$) est l'énergie du photon d'où :

$$h\nu \text{ (eV)} = 1240 / (\lambda) \quad (\text{II.4})$$

λ : Longueurd'onde incidente (nm)

On trace un graphe de $(\alpha h\nu)^2$ par rapport à $(h\nu)$ (Figures II.18 -II.25) les courbes de Tauc) on obtient une ligne droite dont l'intersection avec l'axe des abscisses permet de déterminer la largeur de la bande interdite (le gap optique du semi-conducteur). Les valeurs du gap optique sont déterminées pour chaque échantillon en extrapolant la courbe jusqu'à $(\alpha h\nu) = 0$

Nos valeurs de gap optique, (figure II.18) respectivement de 2,61 eV (tableau II.3) et ceux de la littérature 2,49 eV [4], sont suffisamment proches pour être considérées comme concordantes. L'écart de 0,12 eV reste dans la plage des variations expérimentales usuelles. Les longueurs d'onde d'absorption correspondantes (475 nm contre 498 nm dans la littérature [4]) sont également cohérentes, indiquant une absorption dans la région bleu-violet du spectre visible

Les figures II.18 à II.25 présentent les courbes de Tauc des nanoparticules de ZnMn_2O_4 , non dopées et dopées au cuivre et de nickel. Pour le dopage par le cuivre, le gap optique diminue de 2,61 eV (ZnMn_2O_4) à 1,77 eV (ZnMn_2O_4 , dopé à 1 % Cu) et 1,58 eV (ZnMn_2O_4 , dopé à 3 % Cu). Pour le dopage par le nickel, le gap optique diminue de 2,61 eV (ZnMn_2O_4) à 1,96 eV (ZnMn_2O_4 , dopé à 1 % Ni), 2,10 eV (ZnMn_2O_4 , dopé à 3 % Ni) et 2,27 eV (ZnMn_2O_4 , dopé à 6% Ni). Ces résultats sont en accord avec la littérature [5], qui rapporte que l'incorporation de dopants dans les oxydes métalliques peut modifier significativement leur bande interdite, généralement en la réduisant. Le dopage au cuivre introduit en effet des états électroniques intermédiaires dans la bande interdite, ce qui résulte en une réduction du gap optique. Cette réduction est attribuée à l'interaction entre des électrons 3d du cuivre avec la structure électronique de l'oxyde hôte (un oxyde métallique qui sert de matrice dans laquelle on peut introduire des dopants pour modifier ou améliorer certaines propriétés). Ce phénomène est bien documenté dans divers oxydes de métaux de transition tels que ZnO, CuO et d'autres [6].

La diminution du gap optique est attribuée à l'introduction de défauts, à la présence d'états électroniques intermédiaires dans la bande interdite, ainsi qu'aux interactions entre les

ions Cu et Mn. Ces effets modifient la structure électronique de l'oxyde hôte et facilitent les transitions électroniques à plus faible énergie.

Nos résultats sont en accord avec les tendances observées pour ZnO, TiO₂ [7], et d'autres spinelles dopés au Cu [8], bien que la réduction du gap soit plus prononcée dans ZnMn₂O₄, probablement en raison de la chimie du Mn.

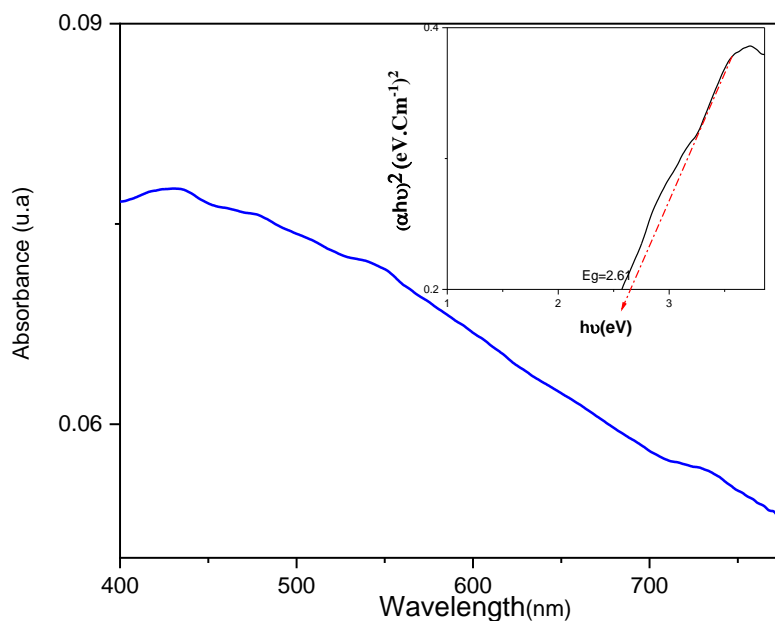


Figure II.18 : Courbes de Tauc des NPs ZnMn₂O₄

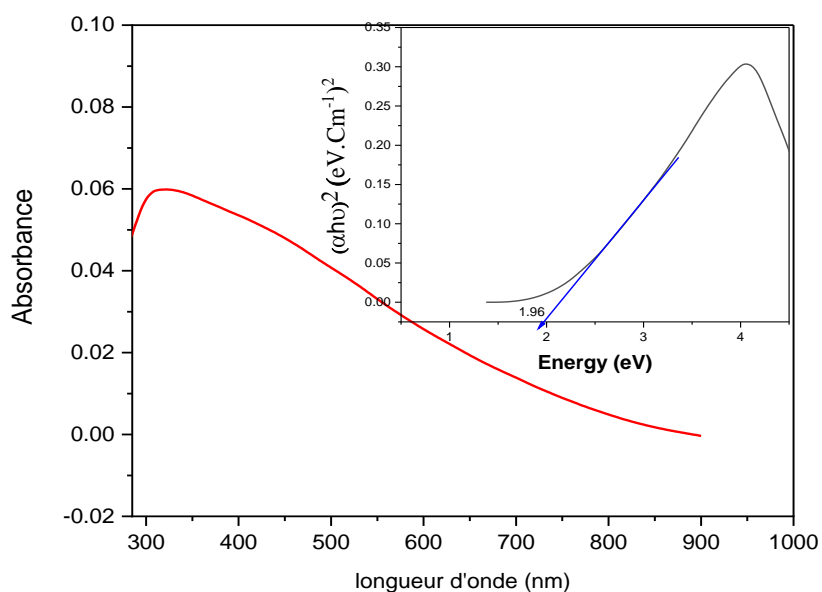


Figure II.19 : Courbes de Tauc des NPs ZnMn₂O₄ dopé par 1%Ni

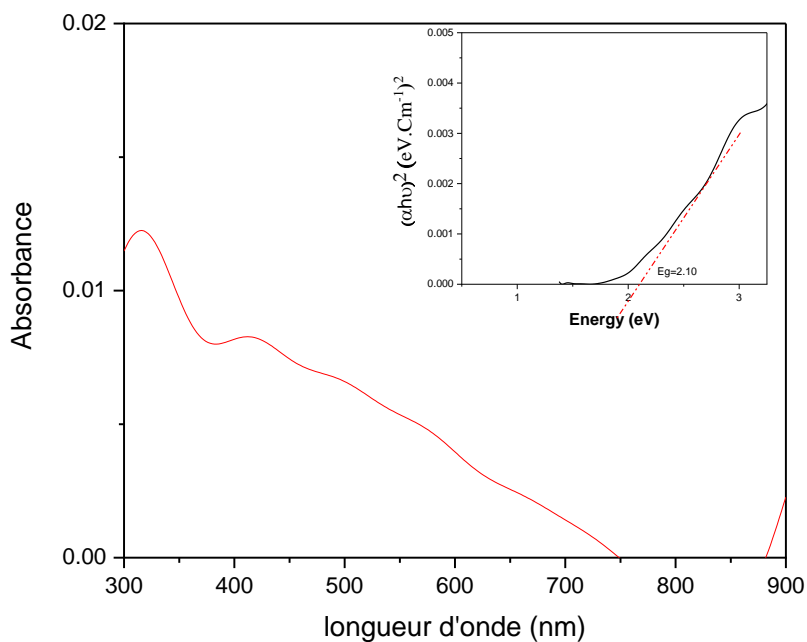


Figure II.20 : Courbes de Tauc des NPs $ZnMn_2O_4$ dopé par 3%Ni

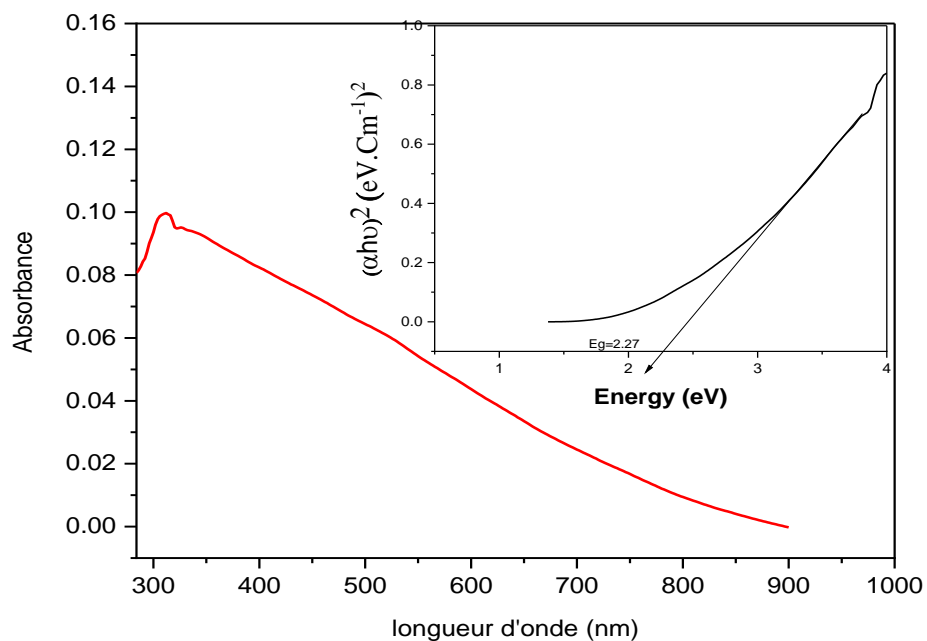


Figure II.21: Courbes de Tauc des NPs $ZnMn_2O_4$ dopé par 6%Ni

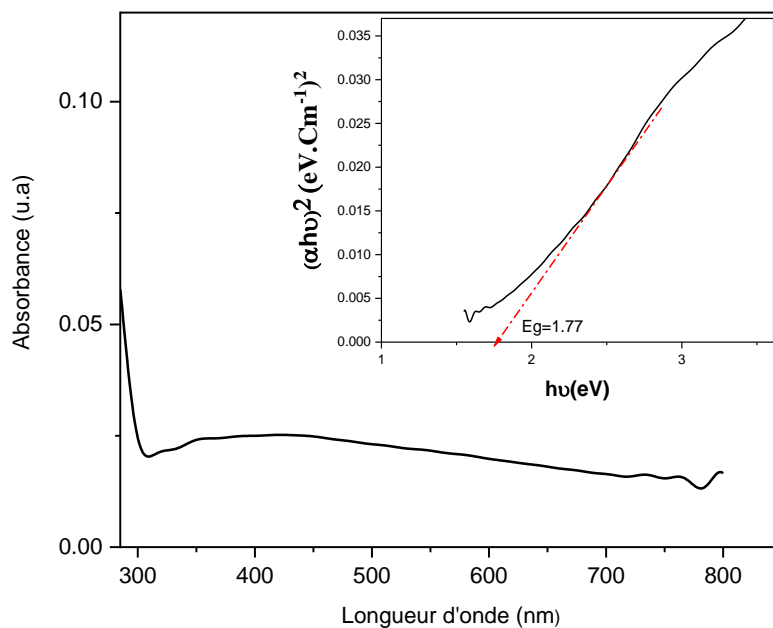


Figure II.22: Courbes de Tauc des NPs $ZnMn_2O_4$ dopé par 1%Cu

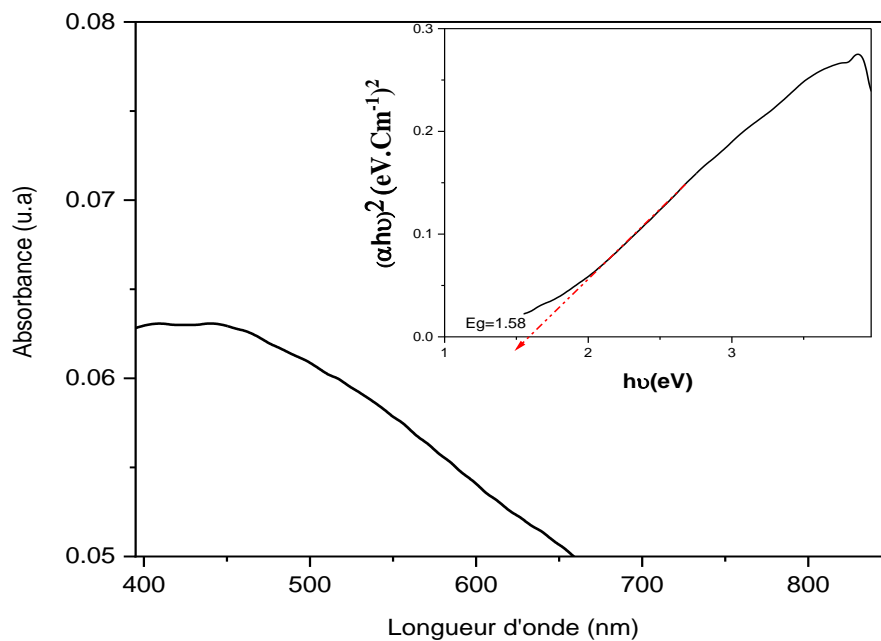


Figure II.23: Courbes de Tauc des NPs $ZnMn_2O_4$ dopé par 3%Cu

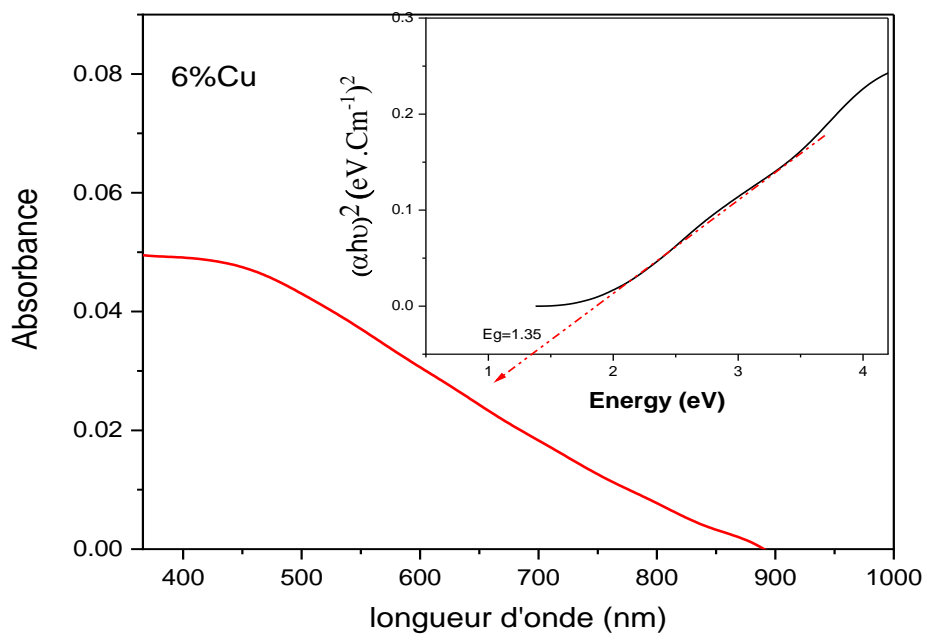


Figure II.24: Courbes de Tauc des NPs ZnMn_2O_4 dopé par 6%Cu

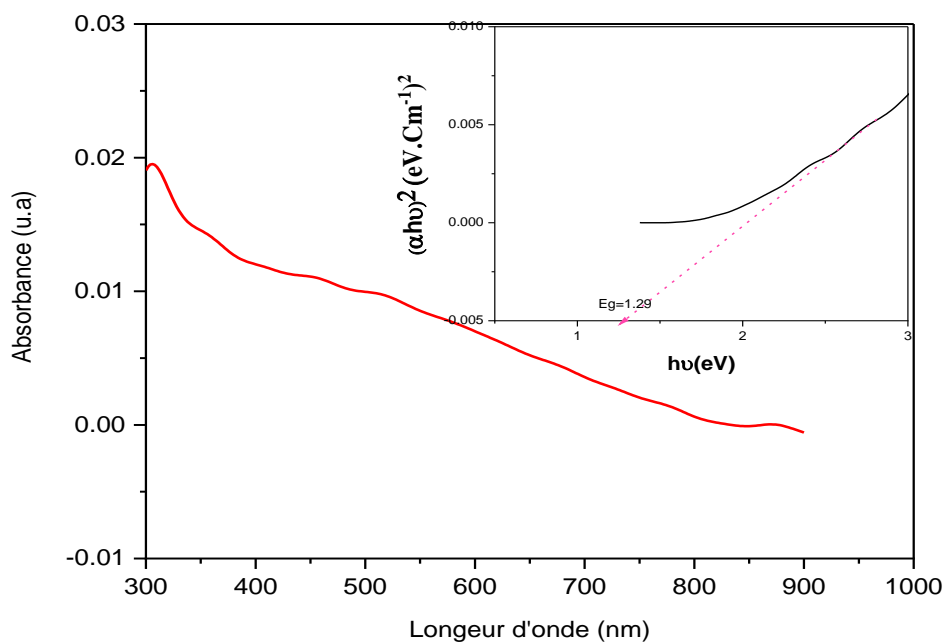


Figure II.25: Courbes de Tauc des NPs ZnMn_2O_4 dopé par 3%Cu-Ni

Tableau II.3: Le gap optique obtenue par l'équation de Tauc des spinelles synthétisés

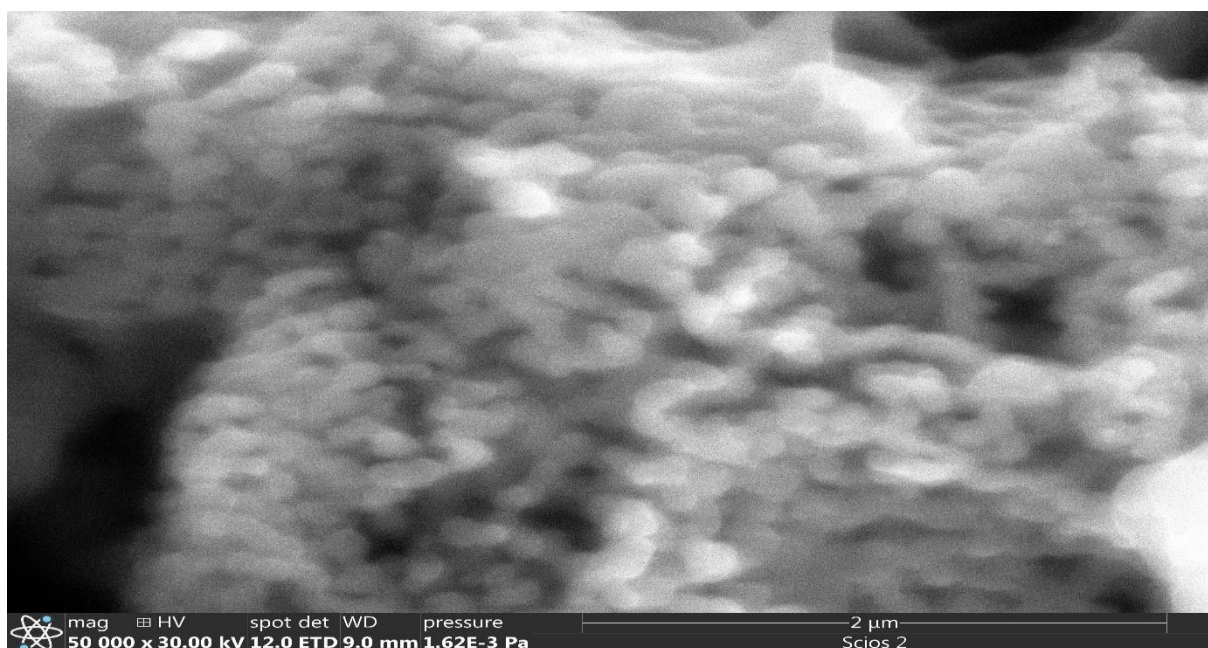
Echantillon	Gap optique
ZnMn ₂ O ₄	2.61
ZnMn ₂ O ₄ dopé par 1%Ni	1.96
ZnMn ₂ O ₄ dopé par 3%Ni	2.10
ZnMn ₂ O ₄ dopé par 6Ni	2.27
ZnMn ₂ O ₄ dopé par 1%Cu	1.77
ZnMn ₂ O ₄ dopé par 3%Cu	1.58
ZnMn ₂ O ₄ dopé par 6%Cu	1.35
ZnMn ₂ O ₄ dopé par 3Cu-Ni	1.29

II.4.4. Caractérisation par microscopie à balayage électronique MEB

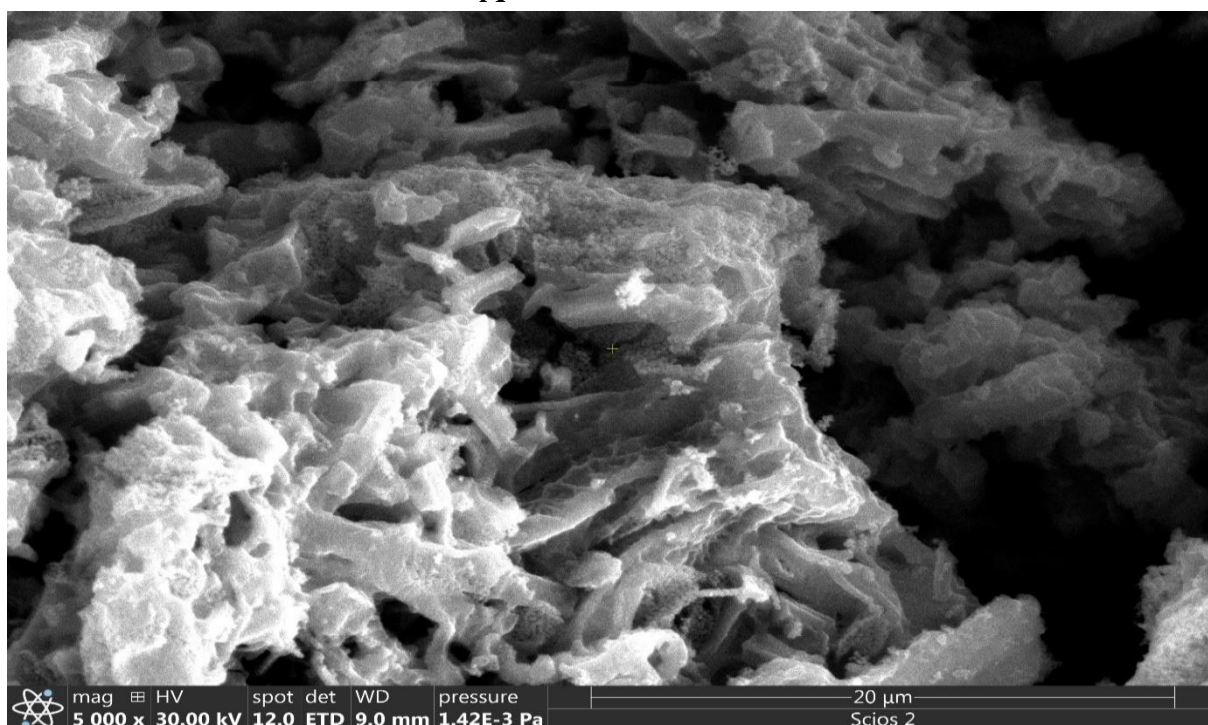
L'image (Figure II.26) de microscopie électronique à balayage (MEB) de nanoparticules (NPs) de ZnMn₂O₄ dopées à 3 % Cu avec des pores de tailles variées, allant d'environ 50 à 200 nm, basée sur l'échelle de 2 µm. La distribution des particules semble aléatoire, avec des agrégats denses dans certaines zones et des espaces plus ouverts dans d'autres, suggérant une porosité élevée. La morphologie observée est celle d'une structure tridimensionnelle complexe, avec des particules sphéroïdales ou irrégulières qui s'agglomèrent pour former des clusters poreux. Cette porosité élevée est typique des matériaux synthétisés pour des applications nécessitant une grande surface spécifique, comme les capteurs de gaz ou les électrodes de batteries.

La structure plus poreuse et agrégée, pourrait être dû à l'effet du dopage au Cu qui peut modifier la croissance cristalline et favoriser une agrégation plus prononcée, comme observé dans des études sur des nanoparticules de ZnO dopées au Cu, où le dopage altère la morphologie et la taille des particules [9]. Le Cu pourrait se substituer aux ions Zn²⁺ ou Mn³⁺ en raison de rayons ioniques similaires (Cu²⁺ : 73 pm, Zn²⁺ : 74 pm, Mn³⁺ : 65 pm), entraînant des défauts cristallins qui favorisent une structure poreuse.

Wang et al [9] ont montré que l'incorporation de Cu dans des oxydes mixtes CuO/Mn₃O₄/ZnO conduit à des structures agrégées avec une porosité élevée, similaire à ce qui est observé dans ce travail. Cela pourrait être dû à des interactions interfaciales fortes entre les différentes phases (CuO, Mn₃O₄, ZnO), qui dans notre cas pourraient se traduire par des interactions entre le Cu dopé et le réseau ZnMn₂O₄.

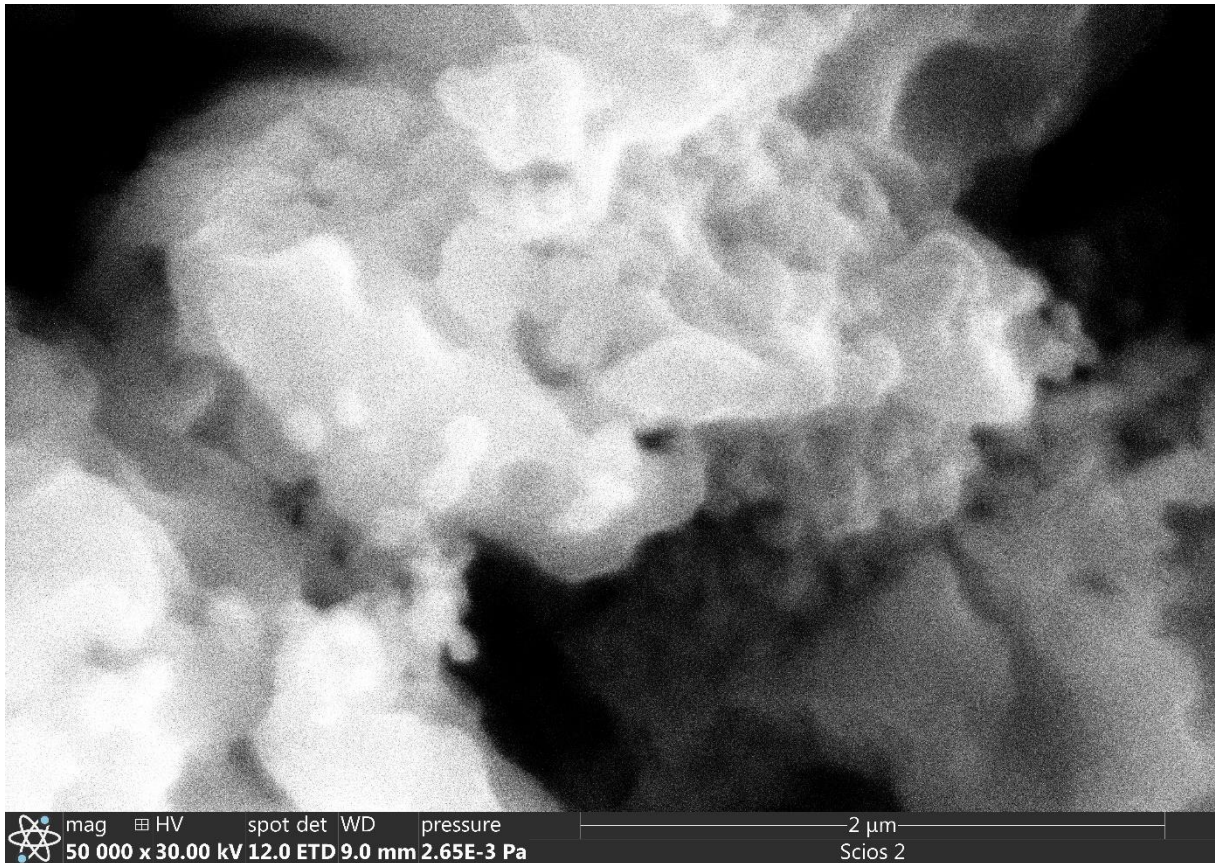


A

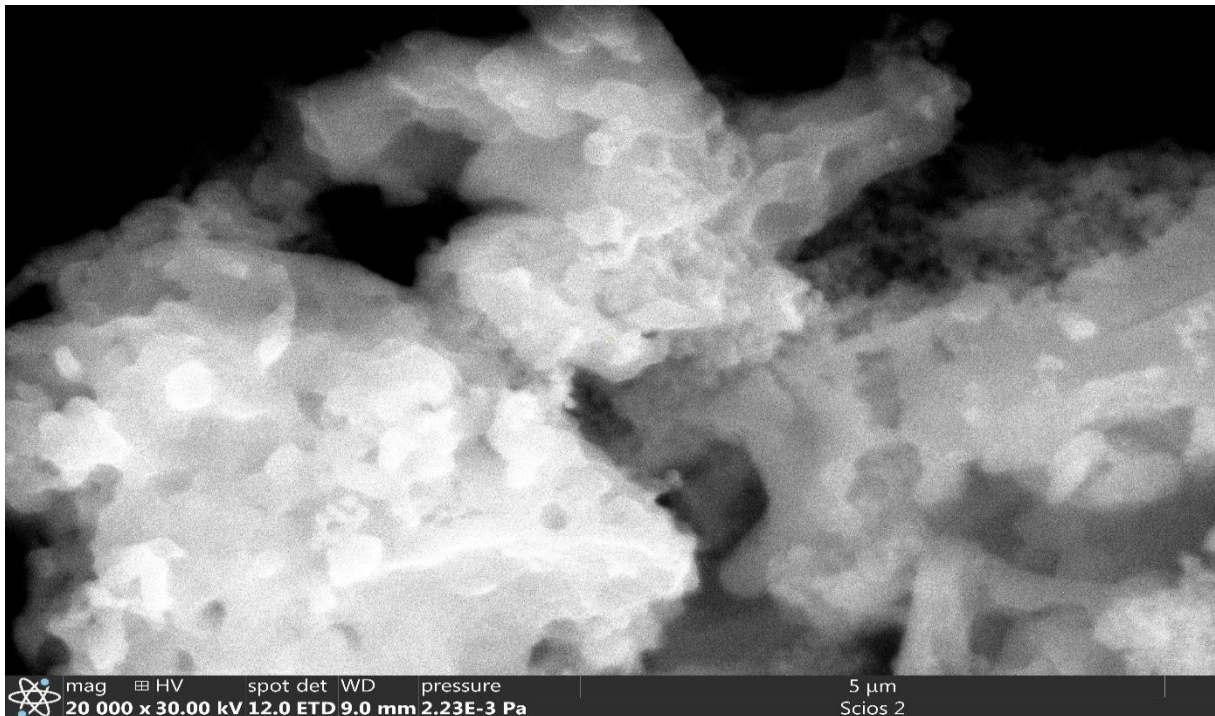


B

Figure II.26: Images MEB d'échantillon NPs ZnMn₂O₄ dopé 3%Cu



C



D

Figure II.27: NPs ZnMn₂O₄ dopé 3%CuNi

La figure II.27 montre l'image de microscopie électronique à balayage (MEB) de nanoparticules (NPs) de ZnMn_2O_4 dopées à 3 % CuNi, ou on remarque que la porosité semble plus uniforme, mais les contours des agrégats sont moins définis. Le co-dopage avec Cu-Ni pourrait modifier la croissance cristalline, entraînant une texture plus homogène mais moins structurée, comme observé dans des études sur des oxydes dopés avec Ni et Cu.

Le Ni (rayon ionique Ni^{2+} : 69 pm) a un rayon proche de Cu^{2+} (73 pm), Zn^{2+} (74 pm) et Mn^{3+} (65 pm), ce qui permet une substitution dans le réseau cristallin de ZnMn_2O_4 . Une étude sur ZnMn_2O_4 dopé au Ni [10] montre que le Ni favorise une morphologie plus sphéroïdale et homogène, tandis que le Cu introduit des irrégularités [11]. Le co-dopage CuNi semble combiner ces effets : une porosité uniforme (due au Ni) mais une texture diffuse (due au Cu).

Des travaux sur des oxydes comme ZnO co-dopés Cu/Ni [12] indiquent que le Ni améliore la stabilité structurale, tandis que le Cu augmente les défauts, ce qui pourrait expliquer la porosité uniforme mais la texture floue observée.

Partie B : Application à la photocatalyse pour la dégradation du bleu de méthylène par les spinelles synthétisés

II.5. Etude de propriétés Photo catalytiques

II.5.1. Description du réacteur de la photodégradation

Le réacteur de photodégradation est composé d'un récipient contenant la solution colorée ainsi qu'une quantité prédéfinie du photocatalyseur. Une lampe comme source d'irradiation visible (30W) est placée au-dessus du récipient au centre. L'agitation est assurée par un agitateur magnétique comme montre la figure I.19



Figure II.28: Montage de la dégradation de BM

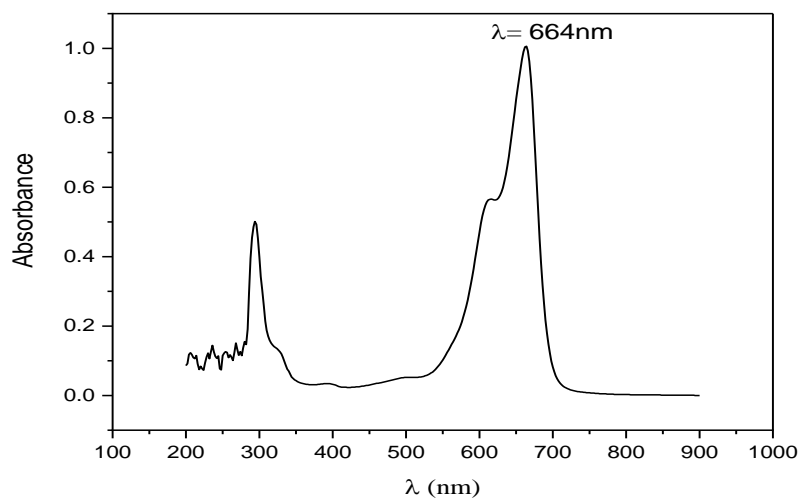


Figure II.29: Spectre d'absorption du colorant BM

II.5.2. Colorant bleu de méthylène

Nous avons étudié la photodégradation du colorant BM par les spinelles synthétisés utilisant une source de lumière visible lampe 30W. Le colorant polluant, qui a été utilisé est le bleu de méthylène. Les propriétés physico-chimiques du BM sont rassemblées dans le tableau II.4

Tableau II.4: Propriétés du bleu de méthylène

Formule brute	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Masse molaire	319.85
Solubilité	50gL^{-1} à 20°C dans l'eau
Masse volumique	0.79g/cm^3
pH	5.9
Couleur	Bleu
$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$	665

II.5.2.1. Protocole expérimental de la photocatalyse

Une masse de 10 mg de bleu de méthylène (BM) est dissoute dans 100 mL d'eau distillée à température ambiante. La dissolution est effectuée sous agitation et à l'obscurité. Cette solution constitue la solution mère, conservée à l'abri de la lumière pendant toute la durée de l'étude.

Une solution de BM à concentration bien définie et à pH=12 est ensuite préparée à partir de cette solution mère. La réaction photocatalytique est menée à température ambiante. Le mélange contenant le catalyseur 50mg et le colorant 50ml est d'abord agité à l'obscurité pendant 30 minutes, afin de permettre l'établissement de l'équilibre adsorption/désorption entre les particules solides (spinelles) et les molécules de BM.

Après cette période d'équilibrage, un prélèvement initial est réalisé. Ensuite, la lampe visible 30W est allumée pour initier le processus de photodégradation. Des prélèvements sont effectués toutes les 30 minutes durant toute la durée de l'expérience, qui s'étale sur 180 minutes. Chaque prélèvement est centrifugé afin d'éliminer les particules solides du catalyseur. L'absorbance du surnageant est ensuite mesurée à une longueur d'onde de $\lambda_{\text{max}}=664$ nm

correspondant au maximum d'absorption (λ_{\max}) (figure II.20) du BM à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis.

Nous avons étudié la dégradation du bleu de méthylène (BM) par les spinelles $ZnMn_2O_4$ pures et dopés, à la présence d'une source de lumière visible.

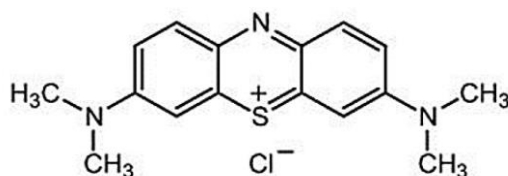


Figure II.30 : Structure chimique de Bleu de méthylène

Point isoélectrique (pHpzc) de $ZnMn_2O_4$

Le point isoélectrique (pHié), ou pHpzc (point de charge nulle), est le pH auquel la surface d'un matériau possède une charge nette nulle (**annexe 2**). Autrement dit :

- À pH < **pHpzc** → la surface du catalyseur est globalement **chargée positivement**
- À pH > **pHpzc** → la surface devient **chargée négativement**

Ce point (pHié), ou pHpzc est crucial en photocatalyse, car il détermine l'affinité électrostatique entre ton catalyseur et le colorant à dégrader. Puisque $ZnMn_2O_4$ est chargé positivement à pH < 6 et $ZnMn_2O_4$ dopé CuNi est chargé positivement à pH < 7, il faudrait utiliser pour un meilleur contact électrostatique : Un colorant anionique (négatif) comme le bleu de méthylène

Tableau II.5: Valeurs de pHpzc des spinelles synthétisés

Matériau	pHpzc approximatif (selon notre étude)
$ZnMn_2O_4$	6
$ZnMn_2O_4$ dopé Cu (3%)	6
$ZnMn_2O_4$ dopé NiCu (3%)	7
$ZnMn_2O_4$ dopé Ni (3%)	6.6

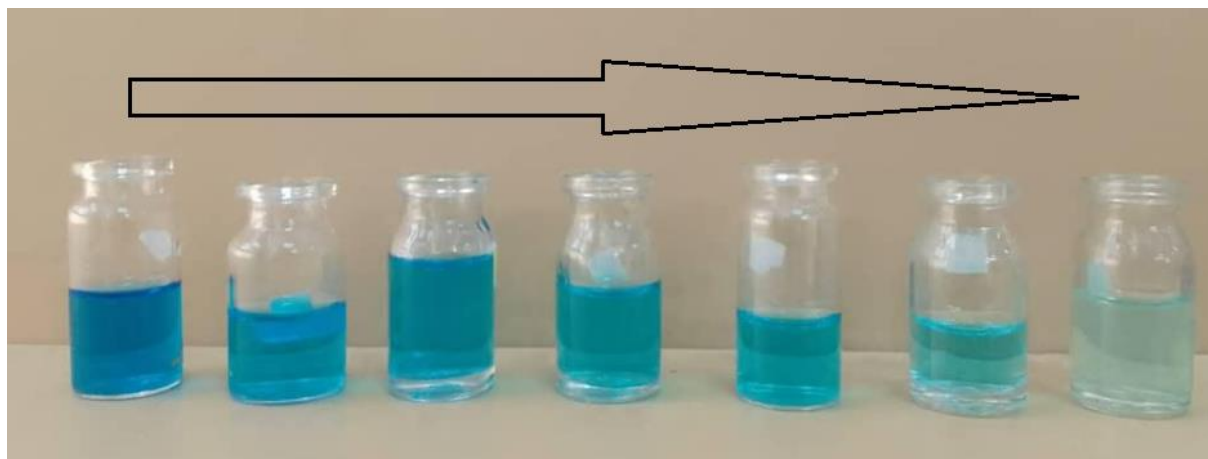


Figure II.31 : Dégradation photocatalytique du BM par ZnMn_2O_4 dopé 1%Cu synthétisé $m_{\text{BM}}=10\text{mgL}^{-1}$, $m_{\text{ZnMn}_2\text{O}_4}= .1\text{g/l}$

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

$$D(\%) = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \cdot 100 \quad (\text{Eq.II.6})$$

A_0 : l'absorbance maximale qui correspond au temps zéro.

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

La figure II.32 présente la dégradation photocatalytique du BM par ZnMn_2O_4 synthétisé à $\text{pH}=12$, ou on remarque une adsorption importante du colorant dans le temps (équilibre d'adsorption atteint avant irradiation) (courbe noire). Après irradiation on observe une diminution progressive de l'intensité du pic à 664 nm au fil du temps (30 à 180 min), avec un taux de dégradation de 71.711 qui est un bon rendement surtout avec un polluant difficile a dégradé.

Le même phénomène de diminution d'absorbance est observé sur la figure II.33.

Pour ZnMn_2O_4 dopé a 3%Ni, la diminution est moins marquée par rapport au ZnMn_2O_4 pur avec un taux de dégradation de 53,60 %. Habituellement, le dopage améliore l'activité, mais le cas du dopage à 3 % de Ni pourrait introduire des défauts cristallins qui peuvent perturber le transfert de charge et réduire l'activité de surface, limitant l'interaction entre le catalyseur et les molécules du colorant.

Le dopage du ZnMn_2O_4 à 3 % de Ni peut réduire fortement le gap énergétique, créer des pièges de recombinaison pour les porteurs de charge, ou encore modifier la structure de bande de manière défavorable. Cela peut entraîner l'apparition d'états intermédiaires non favorables, réduire l'absorption efficace de la lumière visible, ou favoriser la recombinaison des charges, diminuant ainsi l'activité photocatalytique.

La figure II.37 confirme que ZnMn_2O_4 dopé à 1 % Cu est le plus performant avec 87,7 % de dégradation.

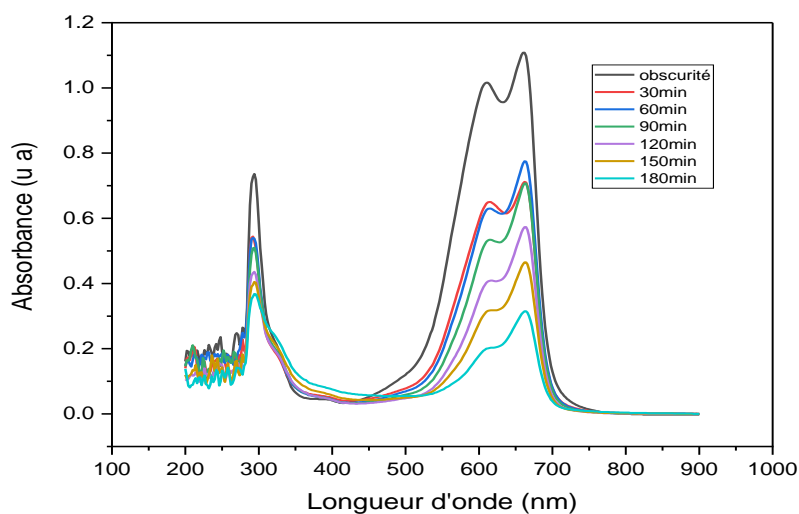


Figure II.32 : Dégradation photocatalytique du BM par ZnMn_2O_4 synthétisé
 $m_{\text{BM}}=10\text{mgL}^{-1}$, $m_{\text{ZnMn}_2\text{O}_4}=.1\text{g/L}$

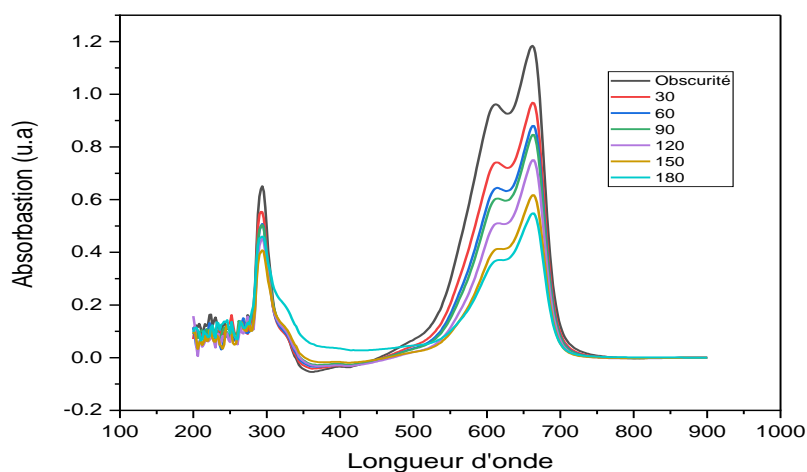


Figure II.33 Dégradation photocatalytique du BM par ZnMn_2O_4 dopé 3%Ni synthétisé
 $m_{\text{BM}}=10\text{mgL}^{-1}$, $m_{\text{ZnMn}_2\text{O}_4\text{dopé } 3\%\text{Ni}}=.1\text{g/L}$

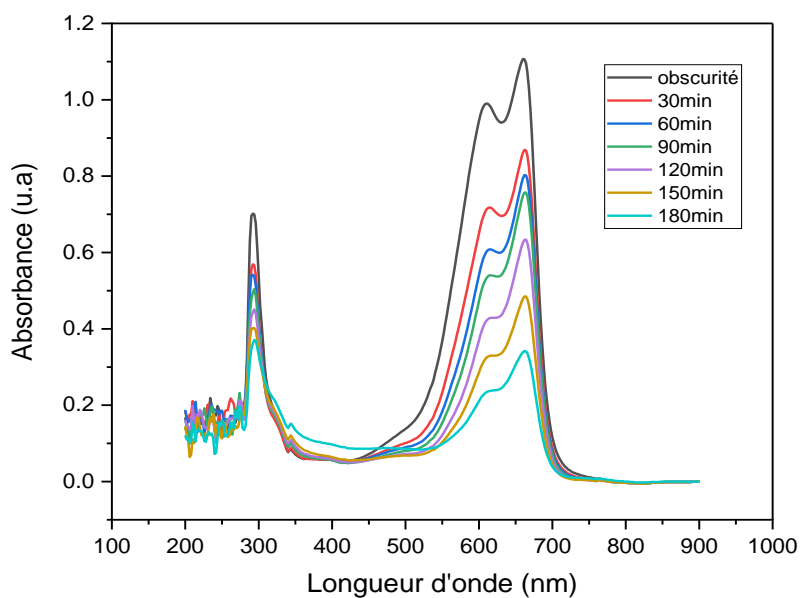


Figure II.34 Dégradation photocatalytique du BM par ZnMn_2O_4 dopé à 3% CuNi synthétisé $m_{\text{BM}}=10\text{mgL}^{-1}$, $m_{\text{ZnMn}_2\text{O}_4\text{dopé } 3\% \text{Ni}} = .1\text{g/L}$

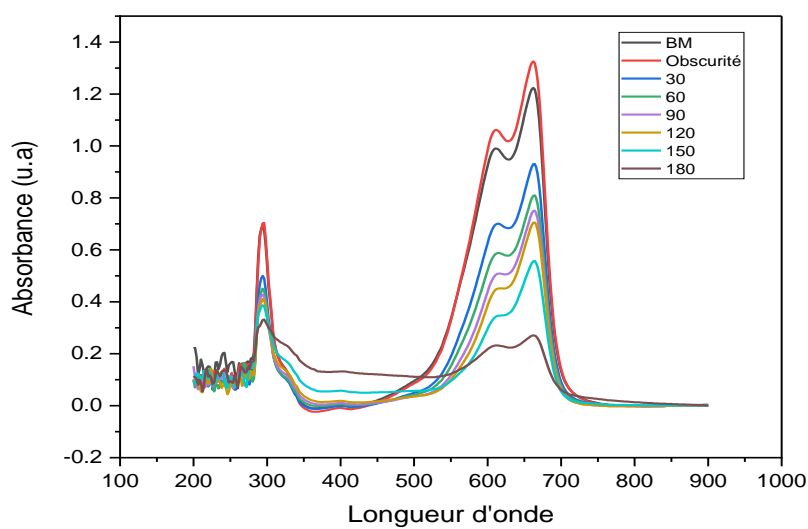


Figure II.35 Dégradation photocatalytique du BM par ZnMn_2O_4 dopé à 3% Cu synthétisé $m_{\text{BM}}=10\text{mgL}^{-1}$, $m_{\text{ZnMn}_2\text{O}_4\text{dopé } 3\% \text{Cu}} = .1\text{g/L}$

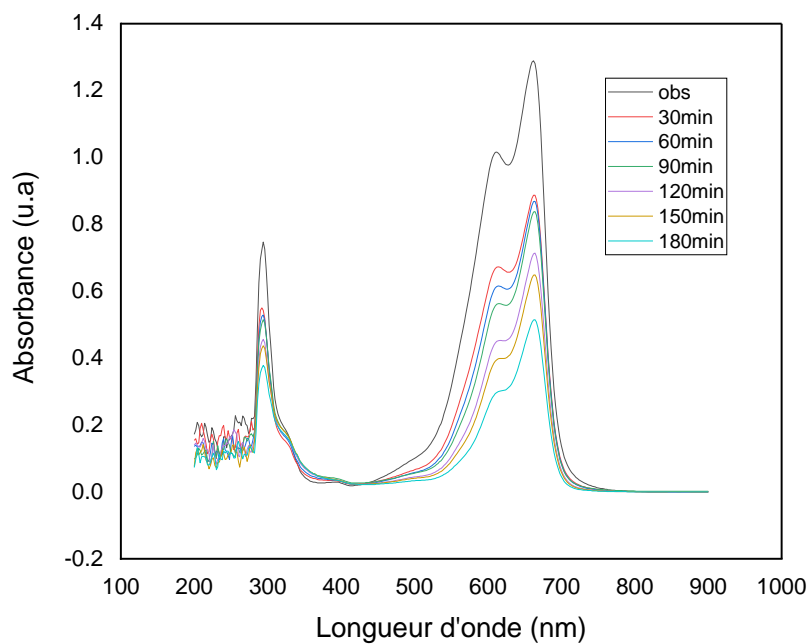


Figure II.36 Dégradation photocatalytique du BM par $ZnMn_2O_4$ dopé a 1% Ni synthétisé

$m_{BM}=10mgL^{-1}$, $m_{ZnMn_2O_4 \text{ dopé } 3\% Ni} = .1g/L$

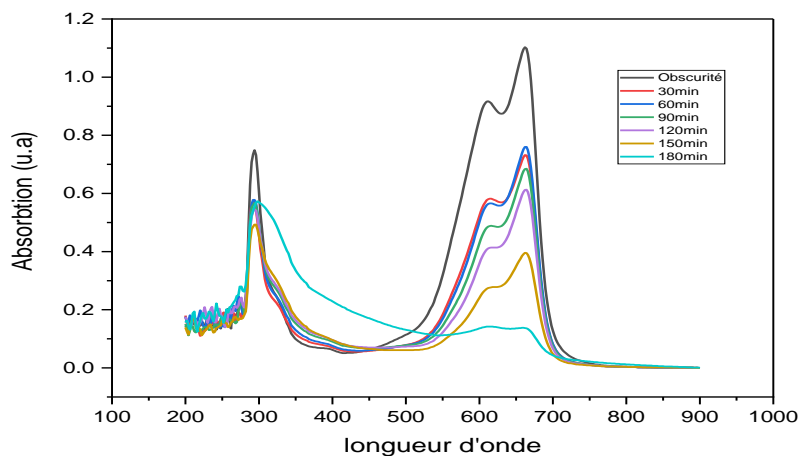


Figure II.37 Dégradation photocatalytique du BM par $ZnMn_2O_4$ dopé a 1% Cu

synthétisé $m_{BM}=10mgL^{-1}$, $m_{ZnMn_2O_4 \text{ dopé } 1\% Cu} = .1g/L$

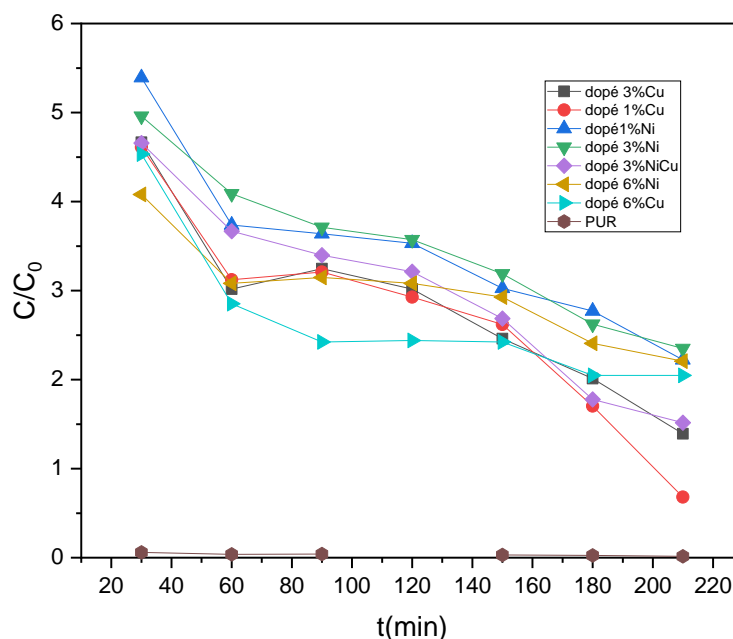


Figure II.38 Evolution du rapport C/C_0 en fonction du temps

La figure II.38 montre l'évolution du rapport C/C_0 en fonction du temps (en minutes) pour différentes formulations de catalyseurs dopés, d'une réaction de dégradation de BM. Les courbes présentent une pente descendante marquée, indiquant une dégradation rapide du colorant. $C(t)/C_0$ diminue fortement, pour tous les dopages. Après 60 minutes : La pente des courbes s'aplatit considérablement, montrant que la vitesse de dégradation devient très lente. Cela peut être attribué à une consommation rapide du colorant ou à une saturation des sites actifs du catalyseur après la phase initiale. Les dopages à 6 % semblent offrir une performance plus stable sur la durée.

La figure II.39 présente le taux de dégradation (%) du colorant par les spinelles non dopé et dopé par Ni, Cu et co dopé par NiCu. Le dopage à 1 % Cu est le plus efficace pour maintenir une haute valeur de C/C_0 , tandis que le dopage à 3 % Ni est le moins performant, indiquant une dégradation plus marquée. Le dopage au cuivre semble globalement plus bénéfique que le nickel ou la combinaison NiCu dans ce contexte.

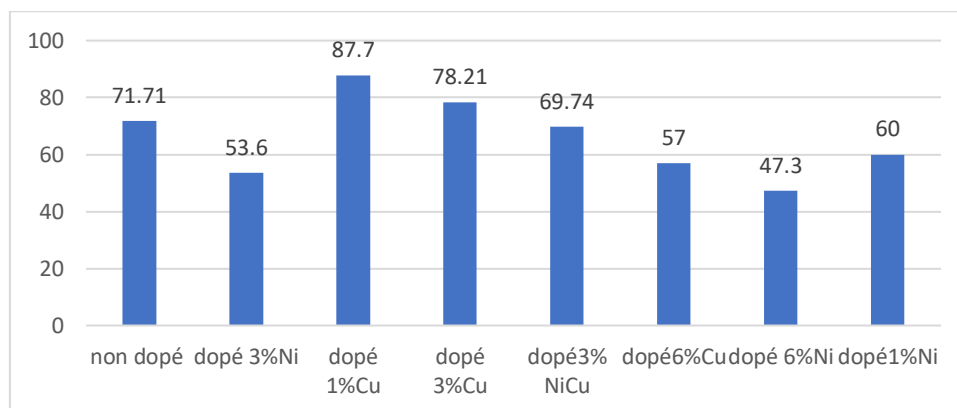


Figure II.39: Taux de dégradation (%) du colorant par les spinelles non dopé et dopé par Ni, Cu et co dopé par NiCu

Tableau II.6 : Comparaison de la photodégradation du BM avec les deux spinelles synthétisés

Spinelle	Concentration du colorons (mg/L)	Temps' irradiation (min)	Taux de degradation
ZnMn ₂ O ₄	10	180	71.711
ZnMn ₂ O ₄ Ni3%	10	180	53,60 %.
ZnMn ₂ O ₄ Ni6%	10	180	47.3%
ZnMn ₂ O ₄ Ni1%	10	180	60%
ZnMn ₂ O ₄ Cu1%	10	180	87.70%
ZnMn ₂ O ₄ Cu3%	10	180	78.21%
ZnMn ₂ O ₄ Cu6%	10	180	57%
ZnMn ₂ O ₄ Cu-Ni3%	10	180	69.74%

Conclusion

- Le Cu (surtout à 1 %) est nettement plus efficace que le Ni pour la dégradation du BM après 180 minutes, avec un taux de 87,7 %.
- Le dopage au Ni à 3 % est le moins performant, même par rapport au non dopé, suggérant un effet inhibiteur.
- Le dopage combiné NiCu est intermédiaire, mais le Cu semble dominer l'effet positif.
- Pour optimiser la dégradation, un dopage à 1 % Cu est recommandé, car il offre le meilleur rendement photocatalytique dans ces conditions.

Le dopage au Ni n'a pas amélioré la dégradation car il a probablement introduit trop de défauts, favorisé la recombinaison des charges, ou modifié la structure électronique de manière défavorable.

Références bibliographiques

- [1] Ray, A., Roy, A., Ghosh, M., Ramos-Ramón, J. A., Saha, S., Pal, U., ... & Das, S. (2019). Study on charge storage mechanism in working electrodes fabricated by sol-gel derived spinel NiMn₂O₄ nanoparticles for supercapacitor application. *Applied Surface Science*, 463, 513-525.
- [2] Bond, G. C. (2005). Small Metal Particles and Supported Metal Catalysts. *Metal-Catalysed Reactions of Hydrocarbons*, 35-91.
- [3]. Nouri, J., Khoshravesh, T., Khanahmadzadeh, S., Salehabadi, A., & Enhessari, M. O. R. T. E. Z. A. (2016). Synthesis, characterization and optical band gap of Lithium cathode materials: Li₂Ni₈O₁₀ and LiMn₂O₄ nanoparticles. *International Journal of Nano Dimension*, 7(1), 15-24.
- [4] Heiba, Z. K., Mohamed, M. B., & Badawi, A. (2022). Structural and optical properties of (1-x) ZnMn₂O₄/x PbS nanocomposites. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 33(14), 11354-11364.
- [5] Ma, Z., Ren, F., Ming, X., Long, Y., & Volinsky, A. A. (2019). Cu-doped ZnO electronic structure and optical properties studied by first-principles calculations and experiments. *Materials*, 12(1), 196.
- [6] Khalid, A., Ahmad, P., Alharthi, A. I., Muhammad, S., Khandaker, M. U., Rehman, M., ... & Bradley, D. A. (2021). Structural, optical, and antibacterial efficacy of pure and zinc-doped copper oxide against pathogenic bacteria. *Nanomaterials*, 11(2), 451.
- [7] Yıldırım, M. (2019). Characterization of the framework of Cu doped TiO₂ layers: An insight into optical, electrical and photodiode parameters. *Journal of Alloys and Compounds*, 773, 890-904.
- [8] Ali, B. M., Siddig, M. A., Alsabah, Y. A., Elbadawi, A. A., & Ahmed, A. I. (2018). Effect of Cu²⁺ doping on structural and optical properties of synthetic Zn_{0.5}Cu_xMg_{0.5-x}Fe₂O₄ (x= 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4) nano-ferrites. *Advances in Nanoparticles*, 7(01), 1..
- [9] Wang, X., et al. (2020). "CuO/Mn₃O₄/ZnO ternary nanocomposite for enhanced photocatalytic degradation of organic pollutants under visible light." *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), 104123.
- [10] Chen, J., et al. (2021). "Ni-doped ZnMn₂O₄ quantum dots as cathode materials for high-performance aqueous zinc-ion batteries." *Electrochimica Acta*, 369, 137678. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137678>

[11]. Kumar, S., et al. (2017). "Structural, optical and photocatalytic properties of Cu-doped ZnO nanoparticles synthesized by co-precipitation method." *Materials Science in Semiconductor Processing*, 66, 185-193. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.04.021>

[12] Ahmed, F., et al. (2016). "Enhanced photocatalytic activity of Cu-doped ZnO nanoparticles: Role of charge carrier separation." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 332, 182-191. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.08.025>



Conclusion
Générale

CONCLUSION GENERALE

L'objectif est synthétisé des spinelles $ZnMn_2O_4$ et les dopés par Ni et Cu et l'application de ces derniers dans la photocatalyse pour dégrader le colorant bleu de méthylène.

Les spinelles synthétisés ont été caractérisés par de multiples techniques telles que : DRX, IR, UV-Vis.

- Les résultats de FTIR ont confirmé que le matériau possède une structure spinelle, grâce à des bandes situées entre 400 et 600 cm^{-1} , liées aux vibrations Zn–O et Mn–O.

Le dopage avec du cuivre (Cu) a montré une augmentation de l'intensité des bandes jusqu'à 3 %, ce qui indique une bonne incorporation. Mais à 6 %, l'intensité diminue, signe que la structure commence à être perturbée, probablement à cause du rayon ionique plus grand du Cu^{2+} .

Avec le nickel (Ni^{2+}), l'intensité des bandes augmente progressivement, même à 6 %, ce qui montre qu'il s'intègre mieux dans la structure, grâce à son rayon ionique proche de celui du Mn^{3+} .

L'ajout de Cu, Ni ou des deux ensemble n'a pas fait apparaître de nouvelles bandes, mais seulement de petits changements d'intensité, ce qui suggère que les dopants s'intègrent dans la matrice sans modifier fortement la structure globale.

- La caractérisation par diffraction des rayons X (DRX), appuyées par le raffinement de Rietveld, ont confirmé la formation d'une structure spinelle de type $ZnMn_2O_4$ bien cristallisée, sans impuretés pour l'échantillon non dopé. Les pics de diffraction sont bien indexés à la phase hétérolite selon la carte JCPDS n°96-901-2843, avec un excellent ajustement ($Rwp = 6,4\%$).
- Le dopage au Ni est confirmé. À 1%, 3% et 6% Ni, le Ni est intégré dans la structure spinelle sans formation de phases secondaires détectables. Les effets (décalage, diminution d'intensité, élargissement) augmentent avec la concentration, mais la structure reste stable.
- La structure de base de $ZnMn_2O_4$ est conservée, mais l'incorporation de Cu semble induire des distortions ou des substitutions dans la maille, affectant les propriétés cristallines de manière progressive.

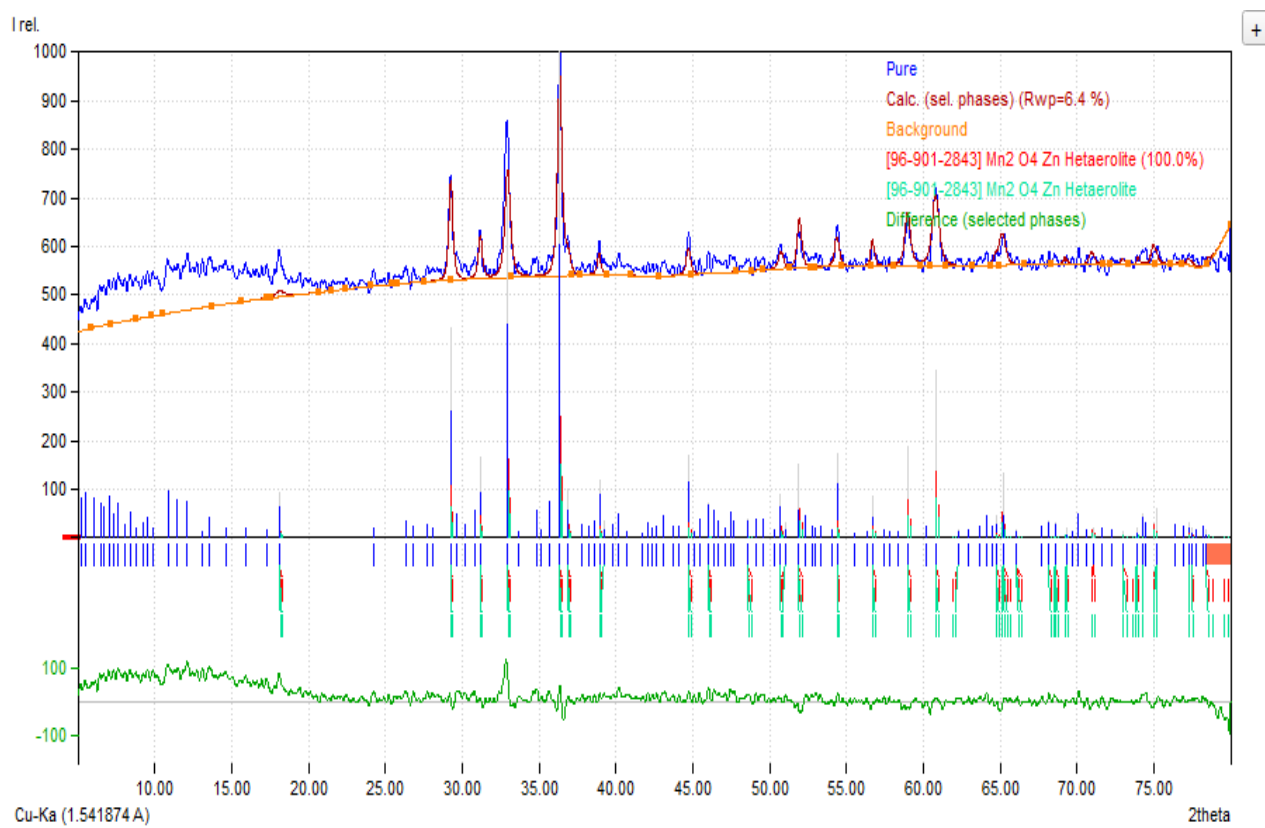
- Des variations significatives dans l'intensité des pics, accompagnées de légers déplacements de leur position, indiquent que le dopage au Cu-Ni peut renforcer la cristallinité ou entraîner des modifications dans la structure cristalline du réseau ZnMn_2O_4 .
 - Les images MEB du ZnMn_2O_4 dopé à 3 % de Cu et co-dopé à 3 % CuNi révèlent toutes deux des structures poreuses avec des tailles de particules similaires (50–200 nm) caractéristique des matériaux synthétisés par co-précipitation ou hydrothermie [1].
 - Le dopage au Cu seul conduit à une agrégation marquée et une rugosité de surface élevée, liée à des défauts cristallins, ce qui favorise des applications à grande surface spécifique. En revanche, le co-dopage CuNi entraîne une porosité plus uniforme mais une texture plus diffuse, suggérant une combinaison des effets du Ni (favorisant l'homogénéité) et du Cu (introduisant des irrégularités). Ces observations sont cohérentes avec la littérature, qui rapporte que le Ni améliore la stabilité structurale tandis que le Cu augmente la densité de défauts [2]
- La dégradation du bleu de méthylène (BM) réalisées à l'aide des spinelles ZnMn_2O_4 obtenus avec divers dopants révèlent une influence très marquée de la nature et de la concentration de dopage sur le processus catalytique. En effet le dopage au cuivre est, même à une très faible concentration de 1%, le plus performant permettant une dégradation de 87,7 % après un temps d'irradiation de 180 minutes. Ces observations illustrent l'effet positif du Cu sur l'activité photocatalytique, probablement grâce à une meilleure séparation de charges et une entrée contrôlée de défauts aidants.
- Le dopage au nickel à 3%, est beaucoup moins efficace, avec un rendement même inférieur par rapport au matériau non dopé, ce qui laisse penser à un effet inhibiteur du Ni qui pourrait provenir d'une surconcentration de défauts cristallins, d'une recombinaison facilitée des paires électron-trou ou d'une dégradation défavorable de la structure électronique du semi-conducteur.
- Le co-dopage Cu/Ni, permet une activité photocatalytique intermédiaire, témoignant d'un effet positif dominant du cuivre, bien que partiellement atténué du fait de la présence du nickel.
- Toutefois, ces résultats montrent que dans les conditions expérimentales étudiées, une concentration en cuivre dopant de 1 % est l'option la plus efficace pour induire la photocatalyse du BM à l'aide du ZnMn_2O_4 .

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Park, G. D., Kang, Y. C., & Cho, J. S. (2022). Morphological and electrochemical properties of $ZnMn_2O_4$ nanopowders and their aggregated microspheres prepared by simple spray drying process. *Nanomaterials*, 12(4), 680.

[2] Ahmed, S.; Anwar, Z.; Sheraz, M.A.; Ahmad, I.(2016). "Photodegradation and Photostabilization of Ascorbic Acid in Aqueous Solution: Effect of pH and Methionine." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Volume 326, pp. 1-7. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2016.04.002.

Annexe1



Spectre DRX de nanocomposite ZnMn₂O₄ affiné par la méthode Rietveld via le logiciel Match

Match! Phase Analysis Report

Sample: Pure

Sample Data

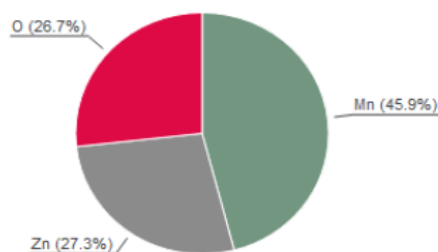
File name Pure_Theta_2-Theta.raw
 File path C:/Users/PC/Downloads
 Data collected avr. 9, 2025 09:36:43
 Data range 2.010° - 79.990°
 Original data range 2.010° - 79.990°
 Number of points 3900
 Step size 0.020
 Rietveld refinement converged No
 Alpha2 subtracted No
 Background subtr. No
 Data smoothed Yes
 Radiation X-rays
 Wavelength 1.541874 Å

Analysis Results

Phase composition (Weight %) calc. by RIR method



Elemental composition (Weight %) calc. by RIR method



Index	Amount (%)	Name	Formula sum
A	100.0	Hetaerolite	Mn ₂ O ₄ Zn
	4.0	Unidentified peak area	

Element	Amount (weight %)
Mn	45.9%
Zn	27.3%
O	26.7%(*)
*LE (sum)	26.7%

Amounts calculated by RIR (Reference Intensity Ratio) method

Details of identified phases

A: Hetaerolite (100.0 %)*

Formula sum Mn₂O₄Zn
 Entry number 96-901-2843
 Figure-of-Merit (FoM) 0.742979*
 Total number of peaks 198
 Peaks in range 61
 Peaks matched 58
 Intensity scale factor 0.25
 2theta correction 0.075°
 Space group I 41/a m d
 Crystal system tetragonal
 Unit cell a= 5.7220 Å c= 9.2360 Å
 I/Ic 3.70 (Source: Unknown)
 Calc. density 5.255 g/cm³
 Reference Nogues M., Poix P., "Effet Jahn-Teller cooperatif dans le systeme ZnMn₂O₄-Zn₂SnO₄", Annales de Chimie 1972, 301-314 (1972)

(*2theta values have been shifted internally for the calculation of the amounts, the intensity scaling factors as well as the figure-of-merit (FoM), due to the active search-match option 'Automatic zero point adaption'.

Candidates

<i>Name</i>	<i>Formula</i>	<i>Entry No.</i>	<i>FoM</i>
Hetaerolite	Mn ₂ O ₄ Zn	96-901-2843	0.6984

Search-Match

Settings

Reference database used	COD-Inorg 2024.12.08
Method	Peak-based search-match
Automatic zeropoint adaptation	Yes
Downgrade entries with low scaling factors	Yes
Minimum figure-of-merit (FoM)	0.60
2theta window for peak corr.	0.30 deg.
Minimum rel. int. for peak corr.	0
Parameter/influence 2theta	0.50
Parameter/influence intensities	0.50
Parameter multiple/single phase(s)	0.50

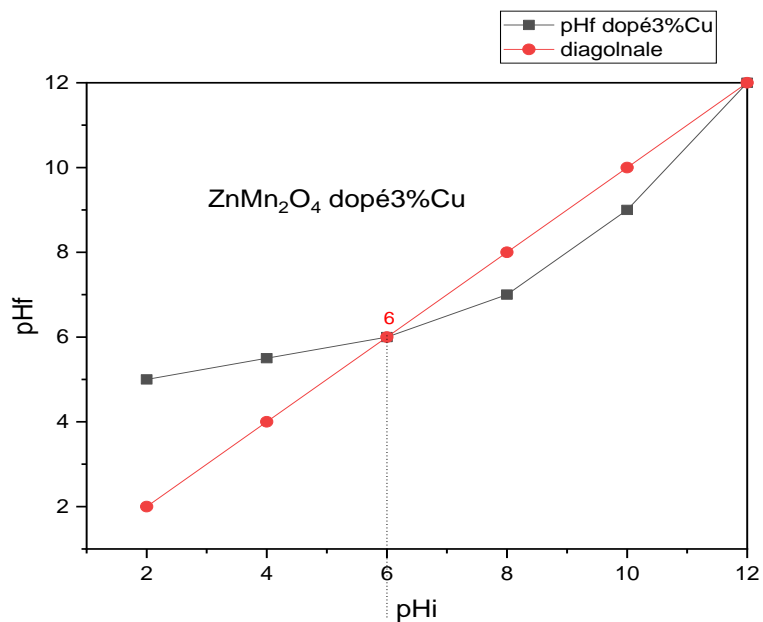
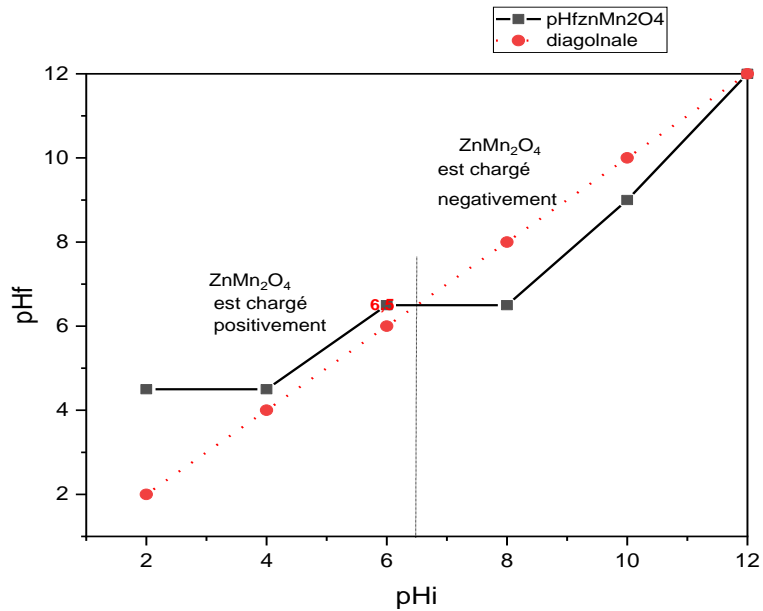
Selection Criteria

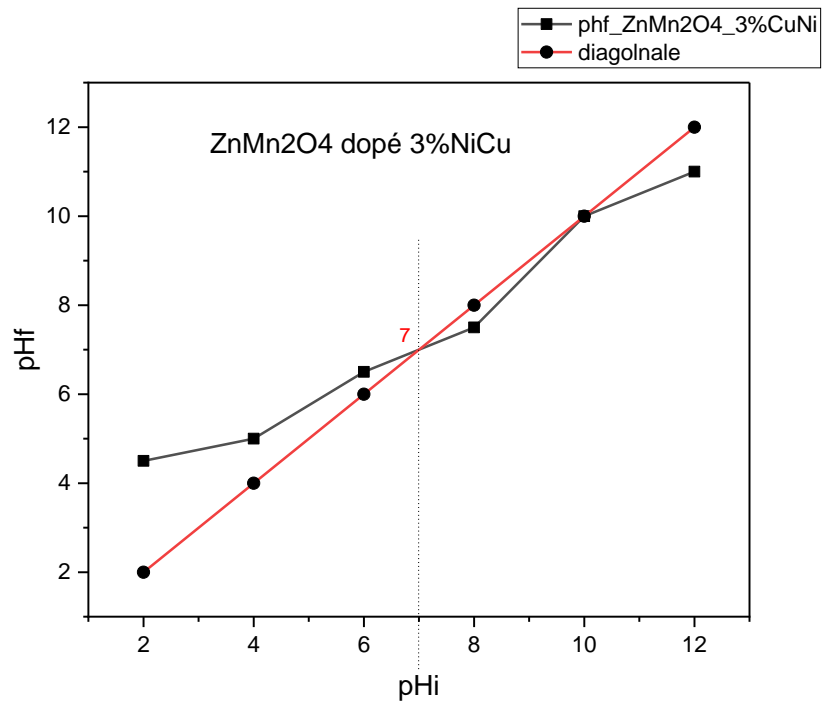
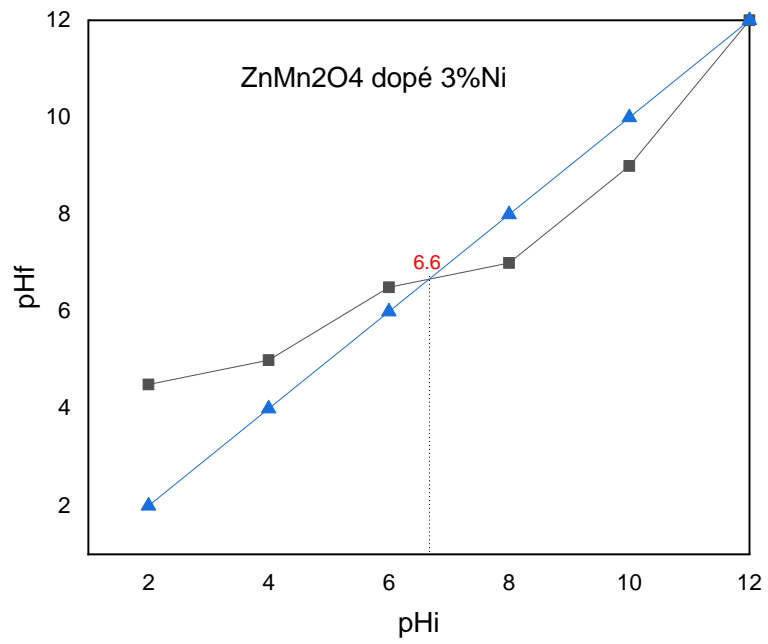
Elements:

<i>Elements that must be present:</i>	O, Mn, Zn
<i>Elements that must NOT be present:</i>	All elements not mentioned above

Annexe 2

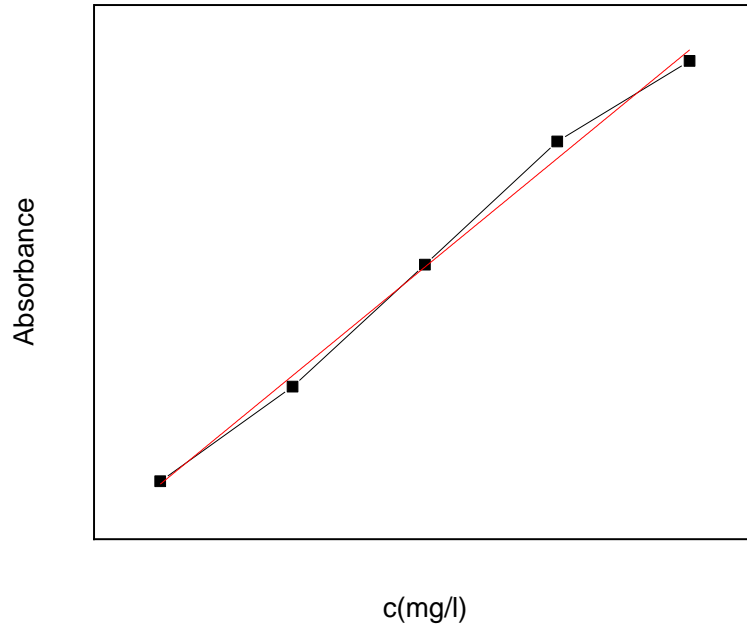
Les graphes permettant la détermination du point isoélectrique (pHié), ou pH_{pzc}, sont obtenus par la méthode du pH drift. Cette méthode est cruciale en photocatalyse, car elle permet d'évaluer la charge de surface du catalyseur en fonction du pH, et ainsi de prédire l'affinité électrostatique entre le catalyseur et le colorant à dégrader.





Annexe 3

Courbe d'étalonnage de la solution de bleu de méthylène pH=12



Annexe 4

Calcul des masses de dopage

$$n_{\text{totale}} = n_{\text{Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{Mn(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}}$$

$$n_{\text{totale}} = 0.0052 \text{ mol} + 0.0104 \text{ mol}$$

$$n_{\text{totale}} = 0.0156 \text{ mol}$$

$$M_{\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 290.8 \text{ g/mol}$$

Dopage 1%Ni

$$M = n_{\text{total}} \times M_{\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} =$$

$$m_{\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{100} \times 0.0156 \times 290.8$$

$$m_{\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 0.045 \text{ g}$$

Dopage 3%Ni

$$m_{\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = \frac{3}{100} \times 0.0156 \times 290.8$$

$$m_{\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 0.136 \text{ g}$$

Dopage 6%Ni

$$m_{\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = \frac{6}{100} \times 0.0156 \times 290.8$$

$$m_{\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 0.272 \text{ g}$$

Dopage 1%Cu

$$M_{\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 241.6 \text{ g/mol}$$

$$m_{\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{100} \times 0.0156 \times 241.6$$

$$m_{\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 0.0376 \text{ g}$$

Dopage 3%Cu

$$M_{\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 241.6 \text{ g/mol}$$

$$m_{\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = \frac{3}{100} \times 0.0156 \times 241.6$$

$$m_{\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 0.11 \text{ g}$$

Dopage 6%Cu

$$M_{\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 241.6 \text{ g/mol}$$

$$m_{\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = \frac{6}{100} \times 0.0156 \times 241.6$$

$$m_{\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 0.22 \text{ g}$$

Codopage 3% NiCu4

$$m_{\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = \frac{1.5}{100} \times 0.0156 \times 290.8$$

$$m_{\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 0.060 \text{ g}$$

$$M_{\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 241.6 \text{ g/mol}$$

$$m_{\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{100} \times 0.0156 \times 241.6$$

$$m_{\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 0.0376 \text{ g}$$

$$M_{\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 241.6 \text{ g/mol}$$

$$m_{\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = \frac{1.5}{100} \times 0.0156 \times 241.6$$

$$m_{\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 0.056 \text{ g}$$

$$M_{\text{codopage}} = 0.056 \text{ g} + 0.060 = 0.116 \text{ g}$$

Résumé

Un matériau spinelle $ZnMn_2O_4$, a été synthétisé pure et dopée avec du nickel (Ni) et du cuivre (Cu) à diverses concentrations (1 %, 3 %, 6 %, ainsi qu'un mélange 3 % Cu-Ni). Des spectres FTIR ont révélé des signaux caractéristiques des liaisons métal-oxygène. Par diffraction des rayons X (DRX), une structure spinelle intacte a été confirmée. La taille des cristallites, comprise entre 24,5 et 35,4 nm, a été mesurée, et le gap optique a été réduit de 2,61 eV (pur) à 1,58 eV (3 % Cu), démontrant une modification des propriétés optiques. Le $ZnMn_2O_4$, ainsi que dopés ont été appliqués en photocatalyse pour la dégradation du bleu de methylene, ouvrant des perspectives prometteuses pour des applications environnementales.

Abstract

$ZnMn_2O_4$, a spinel-type material, was synthesized in both pure form and doped with nickel (Ni) and copper (Cu) at various concentrations (1%, 3%, 6%, as well as a 3% Cu-Ni mixture). FTIR spectra revealed characteristic signals of metal–oxygen bonds. X-ray diffraction (XRD) confirmed the preservation of the spinel structure. The crystallite sizes ranged from 24.5 to 35.4 nm, and the optical band gap was reduced from 2.61 eV (pure) to 1.58 eV (3% Cu), demonstrating a modification of the optical properties. Pure and doped $ZnMn_2O_4$ were applied in photocatalysis for the degradation of methylene blue, offering promising prospects for environmental applications.

ملخص

تمّ تحضير مادة السبينييل $ZnMn_2O_4$ في حالتها النقية، وكذلك مُطعّمة بالنيكل (Ni) والنحاس (Cu) بتركيز مختلفة (1 %، 3 %، 6 %، بالإضافة إلى مزيج Cu-Ni بنسبة 3 %). أظهرت أطياف FTIR إشاراتٍ مميزة لروابط المعدن-الأكسجين، بينما أكدت حيود الأشعة السينية (XRD) سلامة البنية السبينييلية. تم قياس حجم البلورات بمدى يتراوح بين 24.5 و 35.4 نانومتر، كما انخفض فجوة الطاقة البصرية من 2.61 إلكترون-فولت (للعيينة النقية) إلى 1.58 إلكترون-فولت (للعيينة المطعّمة بـ 3 % Cu)، مما يدل على تعديل واضح في الخصائص البصرية. طُبق $ZnMn_2O_4$ النقي والمطعّم في عمليات التحفيز الضوئي لتحلّل صبغة الميثيلين الأزرق، مما يفتح آفاقاً واعدة لتطبيقات بيئية مستقبليّة.