

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



Faculté des Sciences de la Matière
Département de Chimie

Mémoire

Présenté par :

M^{elle}. NOUGAL Zahira

M^{elle}. HABIBA Bachir

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Chimie

Spécialité: Chimie des Matériaux

Sujet :

**Etude des propriétés physico-chimique
de l'oxyde de cobalt CoO préparé par le procédé Sol-gel**

Soutenu le : 28 Juin 2020

Devant le jury:

- | | | |
|--------------------|------|-----------|
| • Mr. M. BADAOUI | MCB | Président |
| • Mr. L. BOUHADJAR | MCB | Examineur |
| • Mr. Ahmed KADARI | Prof | Encadreur |

Année Universitaire 2019/2020



Dieu le bénéfique soit loué et qu'il nous guide sur la bonne voie.

Ainsi Nous remercions très chaleureusement notre encadreur

***Prof .Mr. Ahmed KADARI** pour tous ses conseils et ses orientations
pour la réalisation de ce travail, avec nos hommages respectueux à son égard*

*Aux membres du jury qui ont bien voulu lire et évaluer le présent
Mémoire*

*Nous remercions tous ceux qui nous ont aidés et témoigner leur
sympathie*



Dédicace

Je dédie ce modeste travail à

A Mon très cher père « Rabah »

A ma très chère mère « Fatima et Mimouna » qui m'a entouré de son amour et sa gentillesse et qui m'a soutenu par ces valeureux conseils, je te dis infiniment merci.

A mes très chers frères : Tayeb, Ali, Mohamed, Beneaissa, Nadir, Adda et Yahia et leurs époux

A mon très chère marié, Afer Abderahman

A mes très chères sœurs : Torkia , Mimouna , Farida et leurs marié

A mes nièces Nesrine , Tasnim et Marwa

A mes collègues« Wissem, Hanen et Habiba» qui on passés avec moi les moments les plus agréables au laboratoire de chimie des matériaux.

A mes meilleurs amis : Bochra, Lila, Djamila, Hanen et Imane

A tous mes collègues de la promotion de 2ème année Master chimie

Spécialité « chimie des matériaux »

A ceux que je n'ai pas cités mais que je porte toujours dans mon cœur

Zahira



Au bout de notre carrière d'études je ne peux que remercier toute ma famille et personnes qui m'ont apporté aide et soutien dans ce travail ; je tiens particulièrement à nommer ma mère ma tante Souad ma tante Hafssa mes sœurs Yasmine et Souad , et tous les êtres qui me sont chers en reconnaissance de leur affection et de leur soutien.

Habiba

Liste des abréviations

Co	Cobalt
CoO	Monoxyde de cobalt
CO ₃ O ₄	l'oxyde de cobalt (II ,III)
Sol-gel	Solution gélification
MgAL ₂ O ₄	Oxyde de magnésium et d'aluminium
CFC	Cubique à face centré
IR	Infrarouge
H	Hydrogène
-OH	Hydroxyle
M	Métal
O	Oxygène
NO ₃	Nitrate
NH ₂	Amine
CTAB	CH ₃ (CH ₂) ₁₅ N(CH ₃) ₃ Br.
UREA	(NH ₂ (CONH ₂))
DRX	Diffraction des rayons X
RX	Rayon X
REM	Rayonnement électromagnétique
JCPDS	Nitiales de l'association Joint Committee for Powder Diffraction Standard.
FT-IR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
T _N	Température de Néel

Liste des figures

Chapitre I

Figure I-1 : Distribution des atomes et maille élémentaire du Co_3O_4	06
Figure I-2 : Spectre électromagnétique	06
Figure I-3 : Action du champ cristallin sur les orbitales 3d pour un site tétraédrique et un site octaédrique.....	07
Figure I-4 : Exemple d'association ponctuels : défauts de Schottky (lacune de 2 ions) et défauts de Frenkel (déplacement d'un ion.....)	09
Figure I-5 : Différents défauts ponctuels dans un réseau cristallin	10
Figure I-6 : Dislocation en coins	11
Figure I-7 : Dislocation en vis	11
Figure I-8 : Représentation schématique de la structure électronique d'un métal [20]	14

Chapitre II

Figure II-1 : Diagramme simplifié du procédé Sol-gel [1].....	18
Figure II-2 : Les principe évolution du système Sol-gel.....	20
Figure II-3 : Caractérisation macroscopique de la transition Sol-gel [4]	21
Figure II-4 : Inter face liquide-vapeur pour un pore cylindrique [21]	22
Figure II-5 : Formation d'un xérogel [23]	23

CHAPITRE III

Figure III-1 : Protocole d'élaboration de poudre du Co_3O_4	28
Figure III-2 : Diffraction des rayon X par cristal	29
Figure III-3 : Modilisation de la loi de Bragg	30
Figure III-4 : Chambre de Debye-Scherrer	32
Figure III-5 : Diffractogramme RX du Co_3O_4	33
Figure III-6 : Spectrophotomètre Appareil FT-IR	34
Figure III-7 : Spectre FT-IR du Co_3O_4	35

Liste des tableaux

CHAPITRE I

Tableau I-1 Propriétés physico-chimiques du Co_3O_405

TABLE DES MATIERES

Remerciements

Dédicace

Liste d'abréviation

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale02

CHAPITRE –I–

GENERALITES SUR LE Co_3O_4

I.1 Introduction.....04

I.2 Généralités sur le Co_3O_404

I.3 Applications de Co_3O_404

I.4 Propriétés de Co_3O_405

I.4.1 Les propriétés physico-chimique du Co_3O_405

I.4.2 Les propriétés cristallographiques du Co_3O_405

I.4.3 Les propriétés optiques du Co_3O_406

I.4.4 Les propriétés magnétique du Co_3O_4 07

I.5 Les défauts cristallins08

I.5.1 Introduction08

I.5.2 Défauts de réseau08

I.5.3 Les défauts ponctuels.....08

I.5.3.1 La lacune08

I.5.3.2 L'interstitiel.....08

I.5.3.3 Anti site.....08

I.6 Défauts linéaires10

I.6.1 Dislocation10

I.6.2 Dislocation coins10

I.6.3 Plan de glissement10

I.6.4 Dislocation en vis11

I.7 Généralités sur les liaisons.....11

I.7.1 Les électrons de valences.....12

I.8 Types de solides	12
I.8 .1 La liaison ionique	12
I .8.2 La liaison covalente.....	12
I.8.3 La liaison métallique	13
I .8.4 La liaison de Vander Waal.....	14
Conclusion	14
Références bibliographiques.....	15

CHAPITRE –II–
LE PROCEDÉ SOL-GEL

II.1 Introduction	18
II.2 Procédé Sol gel	18
II.2.1 états du système lors de la transition Sol-gel	19
II.2.2 Réactions mises en jeu lors d'une synthèse Sol-gel.....	20
II.2.2.1 Réaction d'hydrolyse	20
II.2.2.2 Réaction de condensation	20
II.2.2.3 La transition Sol-gel.....	20
II.2.3 Les facteurs influençant la cinétique des réactions	21
II.2.4 Traitement thermique	22
II.2.4.1 séchage évaporatif.....	22
II.2.4.1.1 Obtention d'un xérogel.....	23
II.3 Séchage supercritique.....	23
II.4 La calcination	23
Conclusion	23
Références bibliographiques.....	24

CHAPITRE III
RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1 Itroduction	27
III.2 Synthèse de l'oxyde de cobalt (II,III).....	27
III.2.1 Préparation de la solution de Co_3O_4	27
III.2.2 Préparation de poudre de Co_3O_4	27
III.2.3 Protocole d'élaboration	28

III.3 Résultats et discussions	29
III.3.1 Technique de caractérisation	29
III.3.1.1 Diffraction de rayons X (DRX)	29
III.3.1.1.1 La loi de Bragg	30
III.3.1.1.2 Méthodes expérimentales de diffraction	30
III.3.1.1.3 Les méthodes de diffraction sur poudre	30
III.3.1.1.4 Principe de la méthode	31
III.4 Diffractogramme RX de l'oxyde de cobalt(II,III).....	32
III.5 Détermination de la taille des particules	33
III.6 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)	33
III.6.1 Spectre FT-IR de l'oxyde de cobalt.....	34
Références bibliographiques.....	36
Conclusion Générale	38

Introduction générale _____

Introduction générale

Le présent travail a été réalisé au sein du Laboratoire du Graduation, Département de Chimie, Faculté des Sciences de la Matière à l'Université Ibn Khaldoun – Tiaret.

Depuis plusieurs années, un nombre trop élevé des travaux de recherche scientifiques a été publié sur la synthèse et l'étude des propriétés physico-chimiques d'oxyde de cobalt (II,III).

L'oxyde de cobalt est un matériau magnétique à caractère semi-conducteur de type p, il est très actif pour la détection de monoxyde de carbone dans l'environnement. Il est souvent utilisé dans divers domaines d'applications tels que les dispositifs électro- chromes, les batteries, les super condensateurs, l'oxydation de l'eau et les films de protection cathodique.

Il existe plusieurs méthodes de synthèse pour élaborer des poudres d'oxyde de cobalt (II,III) tels que : le procédé Sol gel, la méthode de co-précipitation et la méthode de combustion de solutions. Parmi les différentes méthodes de synthèse citées ci-dessus, notre choix est opté sur le procédé Sol gel qui est l'une des techniques les plus utilisées pour préparer des oxydes métalliques a différents formes (poudres, couche minces et fibres).

Les propriétés physico-chimiques de notre poudre d'oxyde de cobalt (II,III) synthétisée ici seront étudiées par différentes techniques de caractérisation tels que la diffraction des Rayons X (DRX) et la spectroscopie FT-IR.

Le but principal de ce travail consiste à synthétiser des poudres d'oxyde de cobalt (II,III) par le procédé Sol-gel, puis les caractériser par les différentes techniques de caractérisation citées ci-dessus pour voir l'ensemble de propriétés physico-chimiques.

Le présent manuscrit s'articule autour de trois chapitres:

Le premier chapitre est consacré à la présentation des généralités théoriques sur l'oxyde de cobalt (II,III) ainsi que leurs applications dans divers domaines.

Dans le deuxième chapitre nous allons présenter un aperçu théorique sur le procédé Sol-gel qui sera par la suite utilisé pour synthétiser notre oxyde de cobalt.

Dans le troisième chapitre nous présenterons le protocole d'élaboration des poudres d'oxyde de cobalt (II,III), l'ensemble de résultats expérimentaux obtenus ainsi que leur interprétation physique. La conclusion générale synthétise les principaux apports de ce mémoire.

Chapitre –I–

Généralités sur le Co_3O_4

I.1 Introduction

Dans ce premier chapitre nous allons présenter des généralités théoriques sur l'oxyde de cobalt (Co_3O_4), ses applications dans divers domaines ainsi que leurs propriétés physico-chimiques.

I.2 Généralités sur Le Co_3O_4

L'oxyde de cobalt (Co_3O_4) est un matériaux appartient à la famille des semi-conducteurs à grand gap direct, son énergie de gap varie du 1.48 eV au 2.19 eV. Il est caractérisé par une stabilité chimique à haute température une haute résistance mécanique [1].

Les nano-particules d'oxyde de cobalt (Co_3O_4) présentent une bonne conductivité en raison de l'existence de l'ion Co^{3+} . Nandapure et al. [2], ont rapporté la synthèse de nanoparticules de (Co_3O_4) en utilisant la méthode Sol-gel. Makhoulouf et al [3], ont étudiées la variation de la conductivité électrique de l'oxyde de cobalt (Co_3O_4) en fonction de la température.

I.3 Applications du Co_3O_4

L'oxyde de cobalt (Co_3O_4) est fortement attiré dans une large gamme d'applications telles que les dispositifs électro-chromes, les films d'oxydation de l'eau et de protection cathodique [4] un absorbeur solaire durable [5], capteur de glucose [6] dans les batteries lithium-ion comme un matériau d'électrode [7], super-conducteur [8,9] capteur de gaz [10]. Parmi les groupes de matériaux de transition le Co_3O_4 est l'un des matériaux les plus important en raison de ses propriétés fascinantes et de sa stabilité thermique [11].

I.4 Propriétés physico-chimiques de l'oxyde de cobalt (II,III)

Le tableau ci-dessous (Tableau I-1) récapitule l'ensemble de propriétés physico-chimiques d'oxyde de cobalt (II,III).

I.4.1 Propriétés physico-chimique du Co_3O_4	
Symbole chimique	Co_3O_4
Couleur	Gris-noir
Masse moléculaire :	240.79 g/mol
Densité relative	0.90-1.30 g/cm ³ (poudre) ; 6.07 g/cm ³ (substance solide)
Masse volumique apparente	0.7-2.9 g/cm ³
Solubilité :	<ul style="list-style-type: none"> – Solubilité dans l'eau : insoluble – Solubilité dans d'autre solvant : Acides ; Ammoniac
Point de fusion :	900° C

Tableau I-1 Représente les propriétés physico-chimiques du (Co_3O_4)

I.4.2 Propriétés cristallographiques de Co_3O_4

A la température ambiante, l'oxyde de cobalt (Co_3O_4) présente une meilleure stabilité thermique, il cristallise dans la structure spinelle-cubique avec un groupe d'espace $Fd\bar{3}m$. [12-13].

La phase spinelle présente la phases la plus importante pour les oxydes de métaux de transition [14], elle cristallise comme la spinelle minérale naturelle qui porte ce nom MgAl_2O_4 , la formule générale des spinelles est AB_2O_4 où les ions métalliques A sont en générale des cations bivalents et les ions métalliques B des cations trivalents [15]. La structure spinelle idéale constituée d'empilements compacts CFC. Les cations A se trouvent sur des sites tétraédriques alors que tous les cations B se trouvent sur des sites octaédriques, une seul maille spinelle peut être divisée en huit cubes d'arrêtes $a/2$, chaque deux cubes adjacents ayants en commun une face ou un sommet [16].

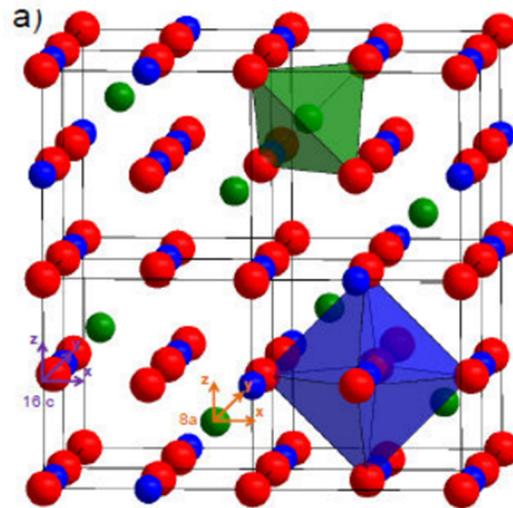


Figure I-1 : Distribution des atomes et maille élémentaire du Co_3O_4 [16]

I.4.3 Propriétés optiques du Co_3O_4

L'oxyde de cobalt (Co_3O_4) présente des propriétés optiques très importantes, ils couvrent une large gamme du spectre électromagnétique et en particulier les domaines visible (Vis) et infrarouge (IR). Le rayonnement infrarouge est un rayonnement non visible similaire à celui de la lumière visible. Parmi les propriétés de l'infrarouge par rapport au visible, c'est qu'il absorbe la chaleur qui détermine la nature des liaisons chimiques dans les molécules. Les rayonnements infrarouges peuvent aussi être guidés, ce qui leur confère d'autres propriétés utilisés comme le guidage balistique, les détecteurs de mouvement et la mesure thermographique. [16]

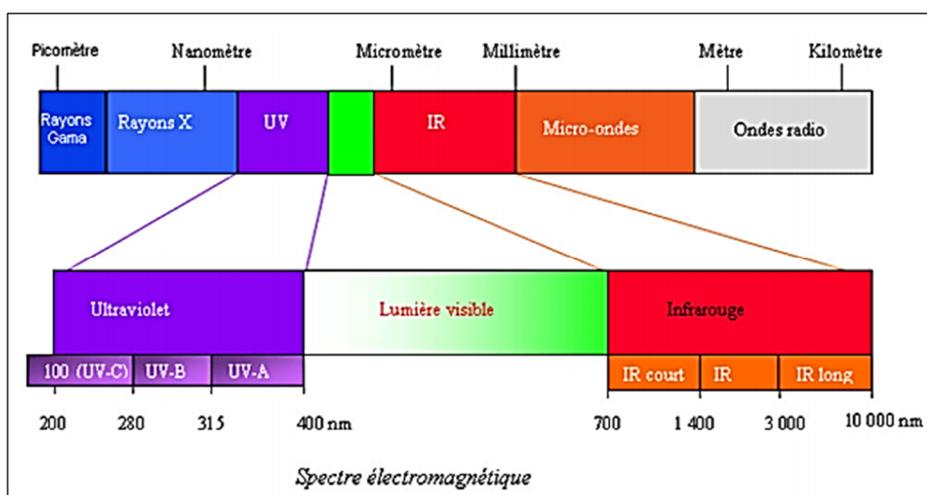


Figure I-2 : Spectre électromagnétique [16]

I.4.4 Propriétés magnétique du Co_3O_4

L'oxyde de cobalt (Co_3O_4) est un semi-conducteur de gap direct, il comporte comme un matériau antiferromagnétique (AF) avec une température de Néel $T_N \approx 293\text{K}$ [17] (c'est la température de passage du comportement antiferromagnétique au comportement paramagnétique). [17]

Dans ces catégories des matériaux antiferromagnétiques l'interaction entre les atomes voisins, conduit à un alignement antiparallèle des moments magnétiques, l'aimantation est la somme des moments magnétiques est donc nul. A une certaine température, le matériau devient paramagnétique. Cette température, est le point de passage entre l'antiferromagnétisme et le paramagnétisme (température de Néel).

Dans une configuration d'un oxyde de métal de transition, les cinq orbitales d d'un cation métallique libres ont toutes la même énergie, on dit qu'elles sont dégénérées et les interactions entre le cation métallique et les anions O^{2-} induisent l'apparition d'un champ cristallin qui provoque par son rôle, une levée de dégénérescence partielle des orbitales d des cations. La phase spinelle, contient des complexes tétraédriques et octaédriques à la fois et par conséquent deux groupes d'orbitales d (I et II) sont alors formés (I: orbitales d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} et II: orbitales $d_{x^2-y^2}$, d_z^2). Dans un environnement tétraédrique, les orbitales $d_{x^2-y^2}$, d_z^2 (notées e) du cation sont déstabilisées vers des plus basses énergies tandis que les orbitales d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} (notées t_2g) sont déstabilisées vers des plus hautes énergies. L'inverse est observé quand le cation a un environnement octaédrique, sachant que les orbitales d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} sont (notées t_2g) et les orbitales $d_{x^2-y^2}$, d_z^2 notée e_g . [16]

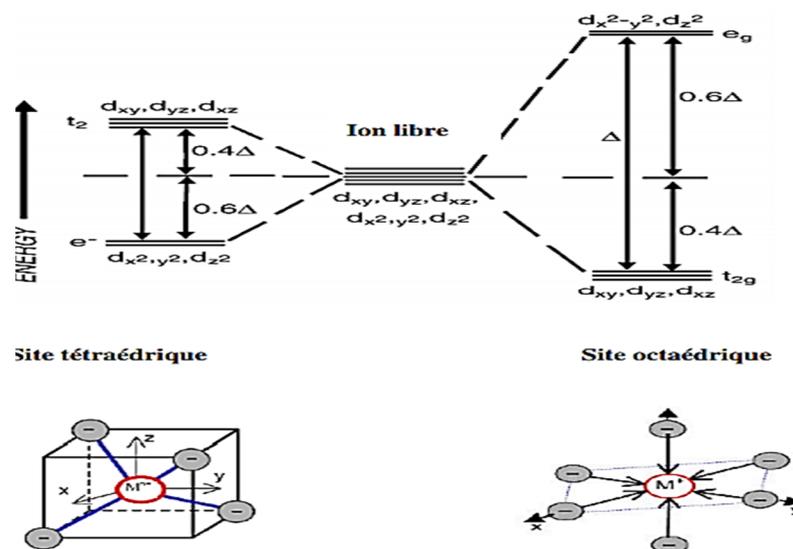


Figure I-3: Action du champ cristallin sur les orbitales 3d pour un site tétraédrique et un site octaédrique.

I.5 Les défauts cristallins

I.5.1 Introduction

L'imperfection du cristal se manifeste sous une multitude de formes chimiques ou physiques. Même peu visibles et très minoritaires, les défauts jouent un rôle majeur dans des propriétés aussi diverses que la plasticité et la conductivité.

I.5.2 Défauts de réseau

Définition

Région d'un cristal où la structure idéale de périodicité spatiale rigoureuse est perturbée par divers accidents (lacunes, dislocations, sites interstitiels, etc.) [18]

☞ Remarque

Le type de défaut et sa fréquence dans un cristal, déterminent les modifications des propriétés mécaniques, électriques, magnétiques et optiques du solide.

Les défauts de structure couramment rencontrés dans les cristaux sont: [19]

Les défauts ponctuels sont de l'ordre de grandeur du volume d'un atome.

Les défauts linéaires ou dislocations sont des perturbations de la structure du cristal situées le long d'une ligne d'atomes ou d'une rangée réticulaire.

Les défauts bidimensionnels ou défauts plans mettent principalement en jeu des imperfections comme celles situées à l'interface séparant deux cristaux.

I.5.3 Les défauts ponctuels

Il existe plusieurs types de défauts ponctuels comme la lacune, les atomes interstitiels ou encore les impuretés chimiques.

I. 5.3.1 La lacune

La lacune correspond à l'absence d'un atome sur un site normalement occupé.

I. 5.3.2 L'interstitiel

Les atomes interstitiels sont des atomes positionnés entre les atomes du réseau. La présence d'impuretés chimiques se rapporte à la présence d'atomes étrangers au réseau cristallin, en position interstitielle ou en substitution.

I.5.3.3 Anti-site

Dans le cas d'un cristal avec plusieurs types d'atomes, le remplacement d'un atome par un atome d'un autre type dans le réseau est appelé défaut anti-site.

La figure ci-dessous (Fig.I-4) montre les différents types de défauts ponctuels que l'on peut trouver dans un réseau cristallin constitué de deux types d'atomes A et B.

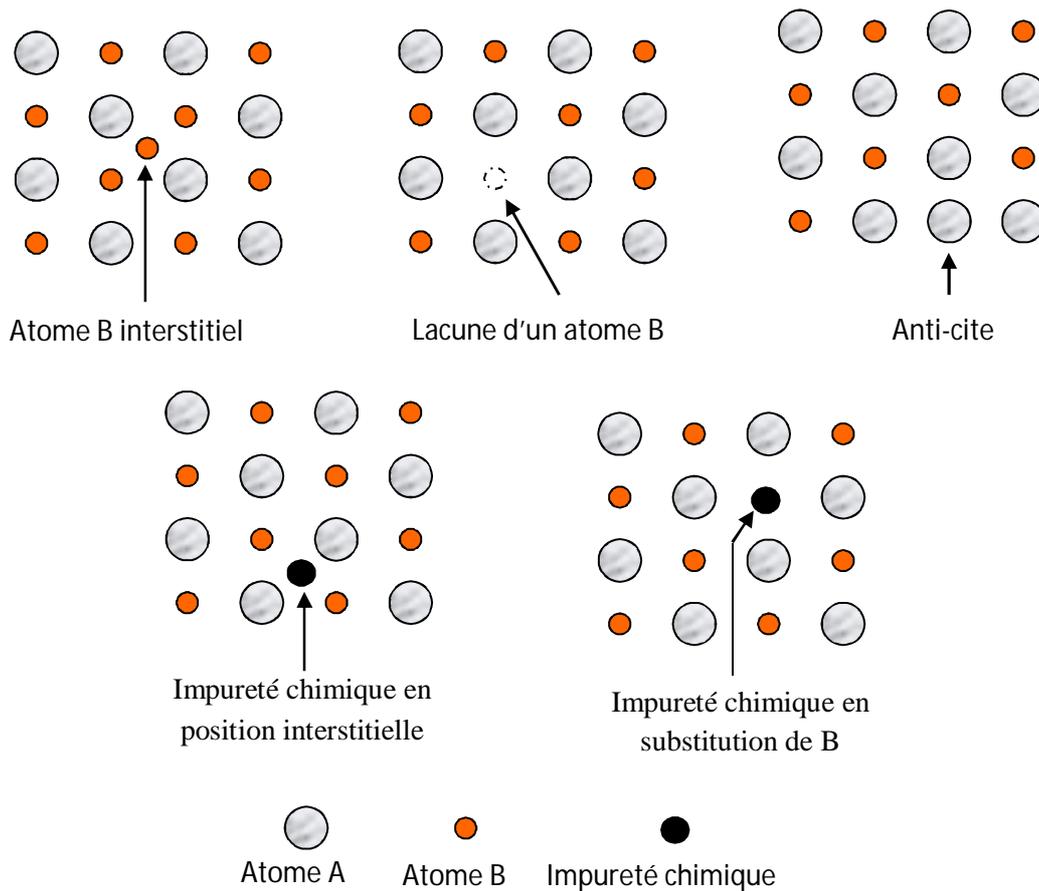


Figure I-4 : Différents défauts ponctuels dans un réseau cristallin.

Les associations de défauts ponctuels dans un réseau cristallin sont possibles (Fig.I-5). Dans le cas d'un cristal ionique on peut ainsi trouver l'association d'une lacune anionique et d'une lacune cationique. Cette association est connue sous le nom de **défaut de Schottky**. Le **défaut de Frenkel** correspond au déplacement d'une espèce du réseau cristallin de son site vers une position interstitielle. Il s'agit donc d'une association d'une espèce cristalline en position interstitielle et de la lacune associée.

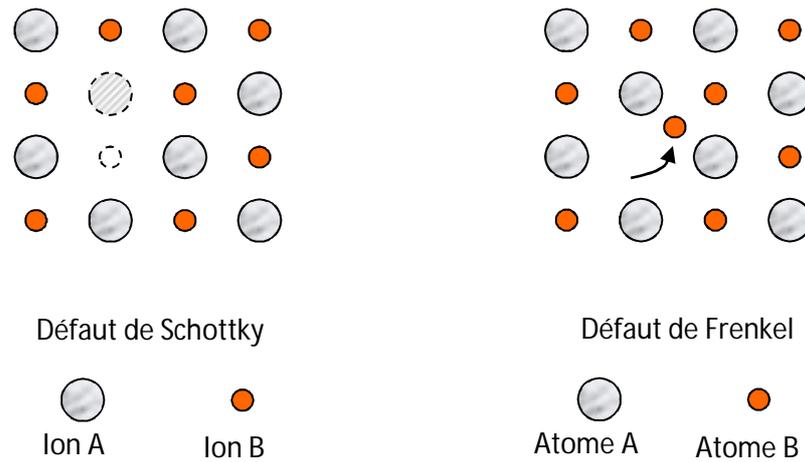


Figure I-5: Exemples d'associations de défauts ponctuels: défaut de Schottky (lacune de 2 ions) et défaut de Frenkel (déplacement d'un ion).

I.6 Défauts linéaires

I.6.1 Dislocation

Déplacement de plans réticulaires essentiellement par translation d'une région du cristal définie par le vecteur de Burgers (le vecteur qui caractérise l'amplitude, la direction et le sens du déplacement des atomes de la dislocation). [19]

I.6.2 Dislocation en coins

Un plan réticulaire se termine en forme de coin, le vecteur de Burgers est perpendiculaire à la ligne de dislocation.[19]

☞ *Remarque*

Si les forces de liaisons n'ont pas de direction privilégiée, de faibles tensions externes peuvent provoquer des dislocations.

I.6.3 Plan de glissement

Un plan réticulaire suivant lequel deux parties du cristal peuvent glisser l'une par rapport à l'autre. [19]

☞ *Remarque*

Dans les dislocations en coins, la direction de glissement est perpendiculaire à la ligne de dislocation (symbole \perp).

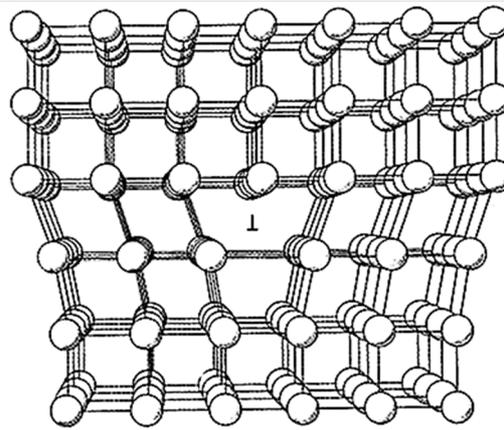


Figure I-6: Dislocation en coins.

I.6.4 Dislocation en vis

Le vecteur de Burgers est parallèle à la ligne de dislocation. On peut décrire la dislocation en vis de la façon suivante : un cristal est entaillé partiellement, puis un cisaillement, parallèle à l'entaille, se produit sur une distance atomique. Le réseau cristallin est déplacé d'un plan réticulaire vers le suivant parallèlement à la ligne de dislocation. [19]

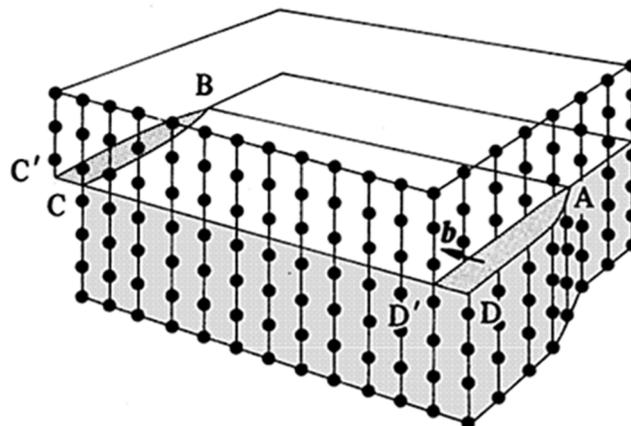


Figure I-7: Dislocation en vis

I.7 Généralités sur les liaisons

La formation d'ensembles polyatomiques stables appelés molécules implique que les atomes soient capables de s'unir pour former des agrégats dont l'énergie est plus faible que celle des atomes séparés. La liaison chimique est un concept indispensable pour expliquer la cohésion de la matière et elle a une influence primordiale sur les propriétés des matériaux.[20]

I.7.1 Les électrons de valence

Les électrons qui interviennent dans la liaison chimique appartiennent en général à la couche électronique externe de l'atome, qui est plus faiblement liée au noyau; ces électrons sont connus sous le nom d'électrons de valence.

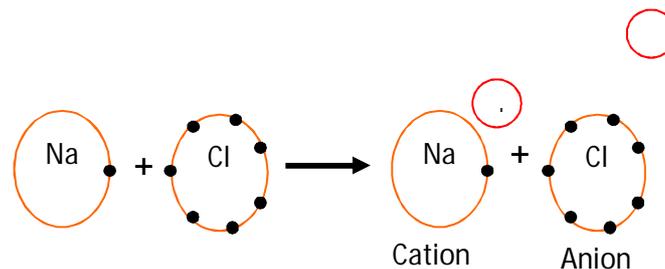
I.8 Types de solides

Selon la nature des liaisons mises en jeu, ainsi que les structures de quelques-uns d'entre eux. Les solides (cristaux) sont classés en quatre types : [20]

- Les cristaux moléculaires (liaisons hydrogène et de van der Waal) .
- Les cristaux covalents (liaison covalente) .
- Les cristaux ioniques (liaison ionique) .
- Les cristaux métalliques (liaison métallique).

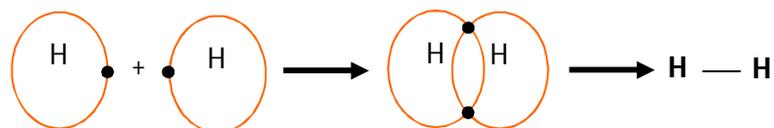
I.8.1 La liaison ionique

La liaison ionique résulte de l'association d'ions positifs et d'ions négatifs. Ainsi, lors de la réaction d'un métal alcalin avec un halogène, on observe le transfert d'un électron du métal alcalin vers l'halogène qui entraîne la formation d'un cation et d'un anion: [20]



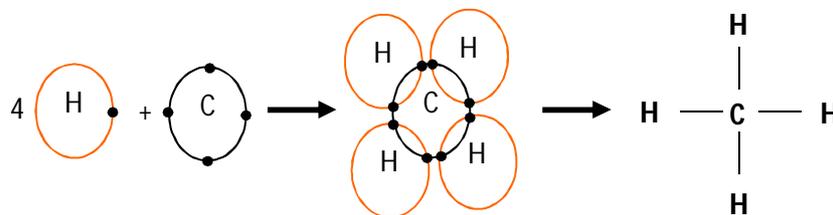
I.8.2 Liaison covalente

La liaison covalente résulte de la mise en commun d'une ou de plusieurs paires d'électrons par deux atomes dont la couche électronique externe est incomplète. Dans le cas de la liaison covalente simple, les deux atomes mettent une paire d'électrons en commun. Ainsi, la molécule d'hydrogène H_2 est construite à partir de deux atomes d'hydrogène H: [20]

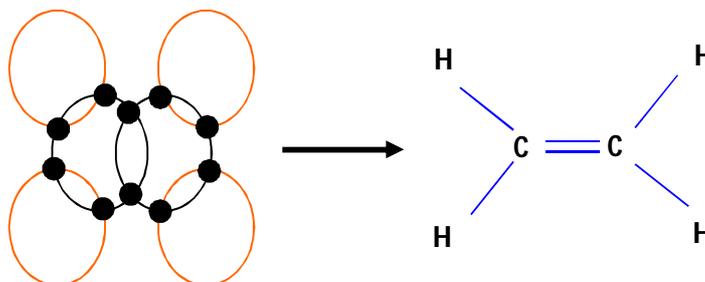


☞ Remarque

La liaison covalente simple se représente par une barre. A partir d'un atome de carbone (quatre électrons dans la couche externe) et de quatre atomes d'hydrogène, on obtient la molécule de méthane: [20]



Des liaisons multiples se forment lorsque plusieurs paires d'électrons sont mises en commun. C'est le cas de la liaison double carbone-carbone de l'éthylène qui fait intervenir deux paires d'électrons

**I.8.3 Liaison métallique**

Les électrons de valence, qui sont très peu nombreux, sont donc très faiblement liés au noyau de l'atome métallique.

La liaison métallique est donc caractérisée par une structure d'ions positifs noyée dans un gaz d'électrons. Ce gaz d'électrons assure la liaison entre les ions positifs. La liaison métallique est une liaison forte qui agit de manière identique (isotrope) dans toutes les directions de l'espace .

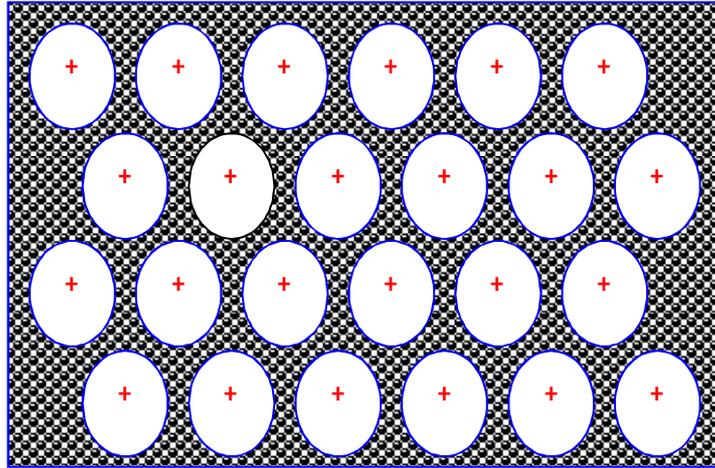


Figure I-8: Représentation schématique de la structure électronique d'un métal [20]

I.8.4 Liaison de Van der Waal

Interaction dipole-dipole faible, qui se manifeste entre atomes ou molécules neutres par l'induction mutuelle de moments dipolaires. L'interaction de ces moments dipolaires induits (interaction dipole-dipole), crée une faible force électrique attractive. [18]

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons donné un aperçu théorique sur l'oxyde de cobalt (Co_3O_4) et ses applications dans divers domaines. Par la suite nous avons cité ses différentes propriétés telles que les propriétés cristallographiques, optiques et magnétiques.

Les propriétés de l'oxyde de cobalt (Co_3O_4) peuvent être influencées par la présence des défauts cristallins, et en particulier les défauts ponctuels, pour cette raison nous avons présenté des généralités sur les défauts cristallins.

References Bibliographique

- [1] Niasari M.S., Mir N. and Davar F. (nanorods by thermal decomposition of cobalt oxalate.# J. Phys. Chem. Solids, 70, 847–852.
- [2] Nandapure B.I., Kondawar S.B., Nandapure A.I. (2015). #Structural Characterization of Co₃O₄ Nanoparticles Synthesized By a Sol-gel Method.# Int. J. Sci. Res.,4(1), 440-441.
- [3] Makhoulouf S.A., Bakr Z.H., Aly K., Moustafa M.S. (2013). #Structural, electrical and optical properties of Co₃O₄ nanoparticles.# Superlattices and Microstructures, 64, 107– 117.
- [4] J. Wang, C. Wu, K. Wu, Q. Cheng and Y. Zhou, *Analy. Chim. Acta*, 736 (2012) 55-61
- [5] Moon J., Kim T.K., Saders B.V., Choi C., Liu Z., Jin S. and Chen R. (2015). #Black oxide nanoparticles as durable solar absorbing material for high-temperature concentrating solar power system.# *Sol. Energ. Mat. Sol. C* 134, 417–424.
- [6] Zheng Y., Li P., Li H. and Chen S. (2014). #Controllable Growth of Cobalt Oxide Nanoparticles on Reduced Graphene Oxide and its Application for Highly Sensitive Glucose Sensor.# *Int. J. Electrochem. Sci.*, 9, 7369 – 7381.
- [7] Sun H., Ahmad M. and Zhu J. (2013). #Morphologycontrolled synthesis of Co₃O₄ porous nanostructures for the application as lithium-ion battery electrode.# *Electrochim Acta* 89, 199 – 205.
- [8] Madhu R., Veeramani V., Chen S.M., Manikandan A., Lo A.Y. and Chueh Y.L. (2015). #Honeycomb-like Porous Carbon-Cobalt Oxide Nanocomposite for HighPerformance Enzymeless Glucose Sensor and Supercapacitor Applications.# *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7(29):15812-20
- [9] Cao Y., Yuan F., Yao M., Bang J.H. and Lee J. H. (2014). #A new synthetic route to hollow Co₃O₄ octahedra for supercapacitor applications.# *Cryst. Eng. Comm*, 16, 826– 833.
- [10] Xu J.M., Zhang J., Wang B.B. and Liu F. (2015). #Shaperegulated synthesis of cobalt oxide and its gas-sensing property.# *J. Alloys Compd.* 619, 361–367.
- [11] Sahoo P., Djieutedjeu H. and Poudeu Pierre F.P. (2013). #Co₃O₄ Nanostructures: the effect of synthesis conditions on particles size, magnetism and transport properties.# *J. Mater. Chem. A* 1, 15022-15030.
- [12] Jacobs, J. P., Maltha, A., Reintjes, J. G., Drimal, J., Ponc, V., &Brongersma, H. H. The surface of catalytically active spinels. *Journal of Catalysis*, 147(1), 294-300. (1994).

- [13] Santos, G. A., Santos, C. M., da Silva, S. W., Urquieta-González, E. A., & Sartoratto, P. P. C. Sol-gel synthesis of silica-cobalt composites by employing Co_3O_4 colloidal dispersions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 395, 217- 224. (2012).
- [14] Gawali, S. R., Gandhi, A. C., Gaikwad, S. S., Pant, J., Chan, T. S., Cheng, C. L., ... & Wu, S. Y. Role of cobalt cations in short range antiferromagnetic Co_3O_4 nanoparticles: a 26 thermal treatment approach to affecting phonon and magnetic properties. *Scientific reports*, 8(1), 249. (2018).
- [15] 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).
- [16] Mr lakhal Abdelhak Synthèse et Caractérisation des TCO par Voie Sol-gel et leurs Applications dans le Domaine Optoélectronique ,synthèse de doctorat setenu le 10/01/2019 ,Université Ibnkhaldoun ,Tiaret .
- [17] Patil, P. S., Kadam, L. D., & Lokhande, C. D. Preparation and characterization of spray pyrolysed cobalt oxide thin films. *Thin Solid Films*, 272(1), 29-32. (1996).
- [18] Horst Stocker, Francis Jundt, Georges Guillaume, *Toute la physique*, DUNOD, ISBN 2 10 003942 3.
- [19] Jean P. Mercier, Gerald Zambelli, Wilfried Kurz, *Introduction à la Science des Matériaux*, Presses polytechniques et Universitaires Romandes, ISBN 2-88074-402-4
- [20] Alain Sevin, Christine Dézarnaud-Dandine, *Liaisons Chimiques Structure et Réactivité*, © DUNOD, Paris, 2006 ISBN 2 10 049499 6

Chapitre –II–

Le procédé Sol-gel

II.1.Introduction

Le présent chapitre est consacré à la description de la méthode de synthèse utilisée dans la préparation de l'oxyde de cobalt (Co_3O_4). Parmi les différentes méthodes et procédés d'élaboration de matériau sous différentes formes (poudre ou couches minces) ; notre choix est opté sur le procédé Sol-gel à cause de sa simplicité.

II.2 Procédé Sol-gel

Le terme Sol-gel correspond à l'abréviation « solution-gélification ». Brièvement, un « sol » est une suspension colloïdale d'oligomères dont le diamètre est de quelques nanomètres seulement. Par la suite, on peut faire évoluer ce « sol », par le biais de réactions chimiques, en un réseau à viscosité infinie, appelé « gel ».[1]

Le principe de base du procédé Sol-gel est donc le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques (hydrolyse et condensation), le plus souvent à température ambiante, d'où le terme de chimie « douce ».[1]

La méthode Sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant du côté des matériaux que de la mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques tels que l'optique [2,3], l'électronique [4], les biomatériaux [5], les senseurs (détection), les supports de séparation (chromatographie). Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs ou dopés selon l'application visée. [6]

La figure (II-1) schématise les principales étapes du procédé Sol-gel.

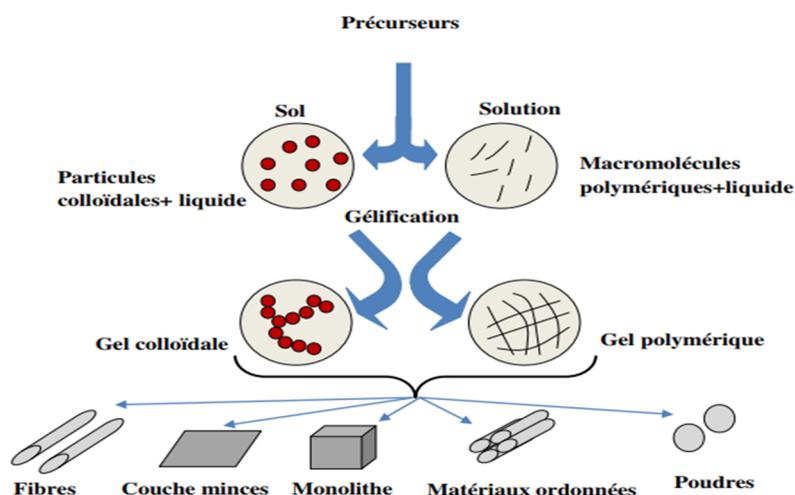


Figure II-1 : Diagramme simplifié du procédé Sol-gel [7].

II.2.1 Etats du système lors de la transition Sol-gel

Le premier état est celui de sols hydrolysés et/ou condensés (a) : solution liquide d'alcoxydes métalliques partiellement dissous dans un solvant. L'adjonction d'eau (1) entraîne l'hydrolyse et les réactions de polymérisation. Il se forme des oligomères et des polymères en solution (b) (Figure. II-2).[8]

La viscosité de la solution (2) augmente jusqu'à l'obtention d'un gel au « tgel » (temps nécessaire à l'obtention du gel après l'ajout d'eau aux conditions considérées) (c). Le mot gel n'a de signification qu'au niveau macroscopique, où il apparaît comme un solide, bien que contenant encore une grande quantité de liquide interstitiel. Au niveau moléculaire rien ne change. Le maillage du gel reste très lâche juste après le point de gel, et les espèces non liées au gel peuvent toujours diffuser et réagir (polymérisation, dépolymérisation et greffage au réseau).[1]

Puis le gel vieillit (3), par greffages successifs son maillage devient plus dense, les molécules et surtout les macromolécules diffusent beaucoup plus difficilement. Cette période peut durer plusieurs tgel (d). On peut parfois observer une « synérèse » (c'est à dire une expulsion du solvant)[1]

Diverses méthodes de séchage peuvent ensuite être employées : • Le gel peut être séché dans des conditions douces (4). Il durcit en se compactant : c'est un xérogel (e) (formation des verres et céramiques denses). • Le solvant peut être évaporé dans des conditions supercritiques (5) (vitesse d'évaporation importante et constante) pour former un gel très peu compact : c'est un aérogel (f). • Lorsque l'on n'en est encore qu'à l'étape du sol, il est possible de répandre le sol sur une surface (6 et 7) pour former des films de xérogels en couches minces (par exemples les techniques de spin-coating ou dip-coating) (h). [1]

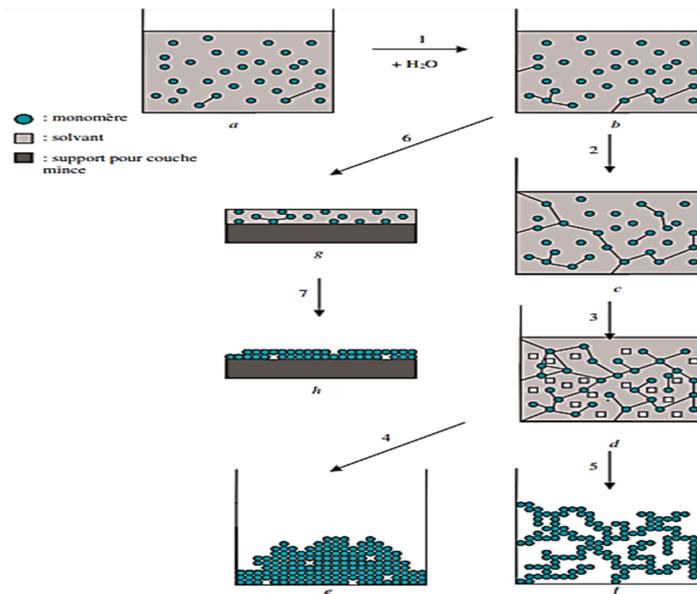


Figure II-2 Les principales évolutions du system Sol-gel [8]

II.2.2 Réactions mises en jeu lors d'une synthèse Sol-gel.

Le mécanisme chimique de transformation se décompose en deux étapes [9, 10] :

- L'hydrolyse qui correspond à la réaction d'activation.
- La condensation - polymérisation qui est l'étape de croissance des chaînes

II.2.2.1 Réaction d'hydrolyse

On peut dire que l'hydrolyse est une substitution nucléophile d'un ligand $-OH$ à un ligand OR (l'hydrolyse permet la formation des groupements $M-OH$) qui nécessite la consommation d'eau et qui libère un alcool. la solution ainsi obtenu est appelé sol . [11]



II.2.2.2 Réaction de condensation

Elle consiste à la conversion des fonctions hydroxyde en espèces $M-O-M$.c'est à dire formation des ponts oxygène entre deux noyaux métalliques (ponts $M-O-M$) à partir des groupements $-OH$ génois ou cours de l'hydrolyse.[12]

II.2.2.3 La transition Sol-gel

Le point de transition entre l'état sol et l'état gel est appelé gélification. La réaction de condensation conduit à une croissance des chaînes polymériques qui s'agglomèrent et forment des amas. Ces amas croissent avec le temps, lorsque l'un de ces amas atteint la dimension du contenant réactionnel, la viscosité devient infinie: c'est le point de transition Sol-gel.

Macroscopiquement, la transition peut être suivie par l'augmentation de la viscosité de la solution. L'amas solide formé à partir de la solution de base peut alors être vu comme une

imbrication des chaînes polymériques formant une structure solide désordonnée. La structure formée contient des masses liquides emprisonnées. L'élimination de ces derniers, se fait par évaporation. Plusieurs facteurs influencent la transition Sol-gel tel que la température ou l'humidité, ce qui peut modifier la cinétique des réactions mises en jeu[13].

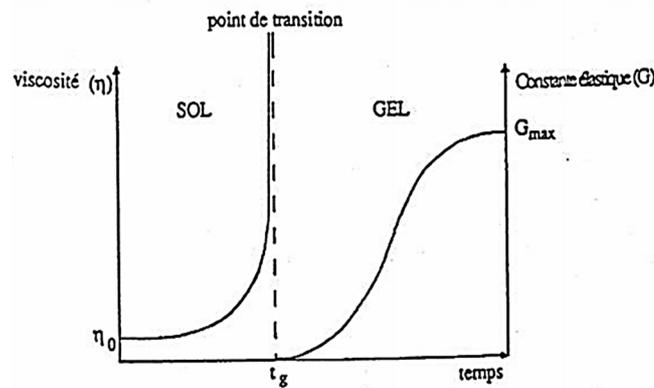


Figure II-3 : Caractérisation macroscopique de la transition Sol-gel [14].

II.2.3 Facteurs influençant la cinétique des réactions

La structure finale du gel et ses propriétés dépendent des réactions d'hydrolyse et de condensation des précurseurs. Seules quelques caractéristiques pourront être modifiées au cours des étapes suivantes (dépôt, séchage, recuit). Les cinétiques relatives de l'hydrolyse et de condensation, responsables de la croissance des amas polymériques qui engendrent le réseau, vont imposer les caractéristiques du gel obtenu. Ces vitesses de réaction dépendent de plusieurs paramètres dont il faudra tenir compte lors de la mise en œuvre du procédé . [1]

La température: C'est le premier paramètre à considérer, du fait qu'elle intervient dans toute réaction chimique. Dans le cas du procédé Sol-gel, elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol. Puis pendant le vieillissement ou le stockage. Plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides . [1]

Le pH du sol

Le pH du sol (choix du catalyseur)[16,17] : au vu des mécanismes mis en jeu lors de la gélification, le pH va jouer un rôle important dans l'évolution des réactions : les ions H_3O^+ et OH^- n'ont pas la même influence sur les deux types de réaction. Le cation H_3O^+ , attiré par l'oxygène, facilite la substitution des groupes OR et donc l'hydrolyse, tandis que l'anion OH^- , attiré par le métal M électro-négatif, privilégie la formation de liaison M-O-M par condensation.[1]

II.2.4 Traitement thermique

Le traitement thermique est un processus contrôlé utilisé pour modifier la microstructure de matériaux, elle opérée après l'élaboration des nanoparticules de (Co_3O_4) elle permet de éliminer des résidus des précurseur utiliser dans le sol .

Le traitement thermique permet également de densifier le matériau et de le cristalliser dans une phase-désiré .

II.2.4.1 Séchage évaporatif

Au cours de ce séchage, le solvant s'évapore du gel à partir de la surface rapidement, le liquide recouvrant les pores disparaît et à son tour celui contenu dans les pores commence à s'évaporer. En effet, lors de l'évaporation du solvant interstitiel, une interface liquide-vapeur apparaît au niveau de la surface d'évaporation, on peut illustrer cette interface pour un pore idéal de géométrie cylindrique ou le ménisque devient hémisphérique (figure. II-4.)

Cette interface génère des tensions capillaires qui s'exercent sur le réseau solide. Le résultat des tensions capillaires qui s'exercent sur le gel au cours de séchage c'est la densification et la fracturation du réseau solide [18].Le gel obtenu dans ces conditions est appelé xérogel .

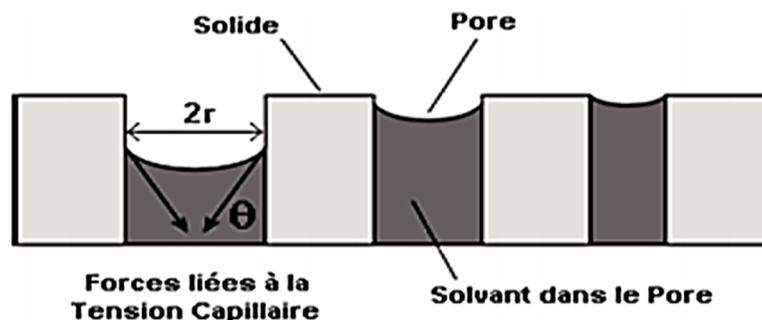


Figure II-4: Interface liquide – vapeur pour un pore cylindrique . [19]

II.2.4.1.1.Obtention d'un xérogel

Une fois tous les composants introduits, et après un temps d'agitation suffisamment long pour bien homogénéiser le sol, celui-ci est versé dans un récipient clos que l'on stocke à l'abri de toutes vibrations. On le laisse alors vieillir et sécher à température constante. Le gel sec (xérogel) obtenu est ensuite recuit pour le stabiliser et éliminer les résidus organiques. Les monolithes ainsi formés sont sensibles aux fissures lors du séchage, mais il est possible d'obtenir des échantillons de taille conséquente (plusieurs centimètres) et de formes variées [20].

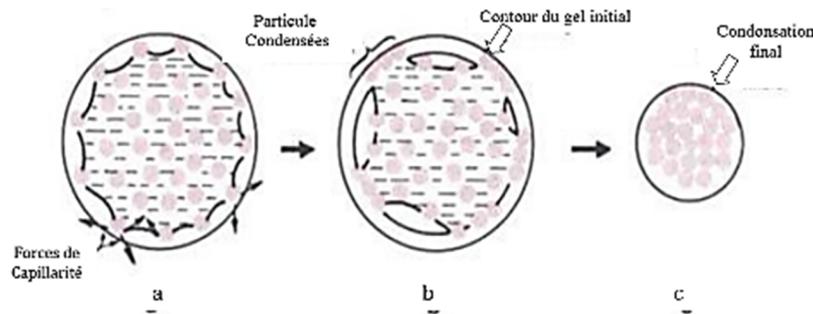


Figure II-5 : Formation de xérogel [21].

II.3. Séchage supercritique

Le principe de séchage supercritique a été exposé initialement par Kastler. Il consiste à annuler les tensions capillaires résultant de l'apparition du ménisque liquide vapeur en opérant le séchage dans un milieu monophasique aux conditions supercritiques du solvant en effet, lors de l'augmentation de la température et pression, la tension superficielle décroît et s'annule lorsqu'il y a apparition du milieu monophasique typique de l'état supercritique.[22]

II.4. La Calcination

La calcination est un procédé de traitement thermique, en présence d'air appliqué à des minerais et autres matière solides pour provoquer une décomposition thermique du solvant.

Le processus de calcination a lieu normalement à des température inférieurs au point de fusion des matériaux. L'oxyde de cobalt est calciné à 700°C.

Conclusion

l'oxyde de cobalt peut être synthétisé par plusieurs méthodes, dans ce chapitre nous avons présenté les principes et les étapes du procédé Sol-gel cités ci-dessus.

Références Bibliographiques

- [1] F. collignon, cahier de technologie Sol-gel, centre de ressources technologique en chimie avec la solution de la ministre de la recherche et des technologie nouvelles, 26/02/2008.
- [2] T. Tawara, I. Suemune, H. Kumano, *Physica E* 13, 403 (2002)
- [3] M. V. Artemyer, U. Woggon, R. Wannemacher, H. Jaschinski, W. Langbein, *Nano letters*. 1, 6, 309 (2001).
- [4] « Semiconductors Quantum Dots », L. Banyai, S.W. Koch, World Scientific Publishing, Singapore (1993)
- [5] V. Ptatschek, T. Schmidt, M. Lerch, G. Müller, L. Spanhel, A. Emmerling, J. Fricke, A. Foitzik, E. Lang, B. Bunsenges. *Phys. Chem*, 102, 85 (1998)
- [6] M.P. Piléni, *Adv. Funct. Mater.* 11, 323 (2001)
- [7] Pierre, A. C. Introduction aux procédés Sol-gel. Project forceram. (1992) .
- [8] Sébastien Sallard, PhD thesis, Ecole Normale Supérieure de Cachan (2004)
- [9] Brinker C.J., Sherrer G.W., *Sol-gel Science, the Physics and Chemistry Sol-gel Processing*, Academic Press, San Diego, 1989.
- [10] Livage J., Barboux P., Navabi M., Judeinstein P., *Solid State Ionics*, 1989, 135, 131.
- [11] Etudes électrochimiques de cinétiques de polycondensation Sol-gel et de la fractalité des xérogels Sébastien Sallard
- [12] Roy, P., les matériaux sol-gel pour l'électronique, *Actual. chimn*(3), 79, 82, (2002)
- [13] Mr lakhal Abdelhak Synthèse et Caractérisation des TCO par Voie Sol-gel et leurs Applications dans le Domaine Optoélectronique, synthèse de doctorat setenu le 10/01/2019, Université Ibnkhaldoun, Tiaret, Algerie
- [14] Bathat, M., thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon.1. (1992).
- [15] Les alcoxydes métalliques d'amine sont cependant solubles dans l'eau.
- [16] L. Xu, K. Chen, J. Zhu, H. Chen, H. Huang, J. Xu, X. Huang, *Superlattices and Microstructures*, 29, 67 (2001)
- [17] O. Wind, F. Gingele, U. Woggon, *J. of Lum.* 72-74, 300 (1997)
- [18] D.M. Smith, G.W. Scherer et J.M Anderson -Shrinkage during drying of silica gel, [21] *Journal of Non-Crystalline Solids*, pages 188-191 (1995)
- D.M. Smith, G.W. Scherer et J.M Anderson -Shrinkage during drying of silica gel, *Journal of Non-Crystalline Solids*, pages 188-191 (1995).
- [19] 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).

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

[21] M elle Mounira GABIS & M elle Hadika KISSOUS, synthèse de doctorat, Elaboration et caractérisation des aérogels monolithiques de ZnO : Al /SiO₂ par voie Sol-gel , Génie des Procédés,2013/2014 .

Chapitre –III–

Résultats et discussions

III.1 Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter les différentes étapes suivies pour préparer des poudres d'oxyde de cobalt (Co_3O_4). Nous décrivons dans un premier lieu le protocole expérimental permettant l'élaboration de la poudre à partir d'une solution par voie Sol-gel ; la dernière partie de ce chapitre sera consacrée à la présentation et l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus.

III.2 Synthèse de l'oxyde de cobalt (II,III)

III.2.1 Préparation de la solution de (Co_3O_4)

Pour préparer une solution homogène d'oxyde de cobalt (Co_3O_4), nous avons utilisé comme un précurseur le nitrate de cobalt $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Dans la première étape de synthèse ; une quantité de 60g de nitrate de cobalt $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a été dissous dans un 300 ml de l'eau distillée, et on laisse le mélange sous une agitation magnétique pendant 1 heure 30 minute à la température ambiante. Pendant l'agitation on ajoute 12g de UREA ($\text{NH}_2(\text{CONH}_2)$) et 12g de CTAB ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$). La solution résultante à été agitée et chauffée à 55°C pendant 4heures afin d'obtenir la solution homogène qui sera ensuit transformé en gel

III.2.2 Préparation de la poudre du Co_3O_4

Pour préparer nos poudres (Co_3O_4), nous avons séché la solution préparée précédemment à la température 100°C dans une étuve pour évaporer les impuretés qui viennent des solvants. Après cette étape on obtient des poudres fines. Pour former notre oxyde de cobalt nous avons précédé au deuxième traitement thermique qui est la calcination. Cette opération consiste à placer nos poudres dans un four électrique tubulaire à une température de 700°C pendant 4 heures.

III.2.3 Protocole D'élaboration :

Les étapes suivies pour préparer des poudres d'oxyde de cobalt(II,III), sont illustrées dans la figure ci-dessous (Figure. III-1).

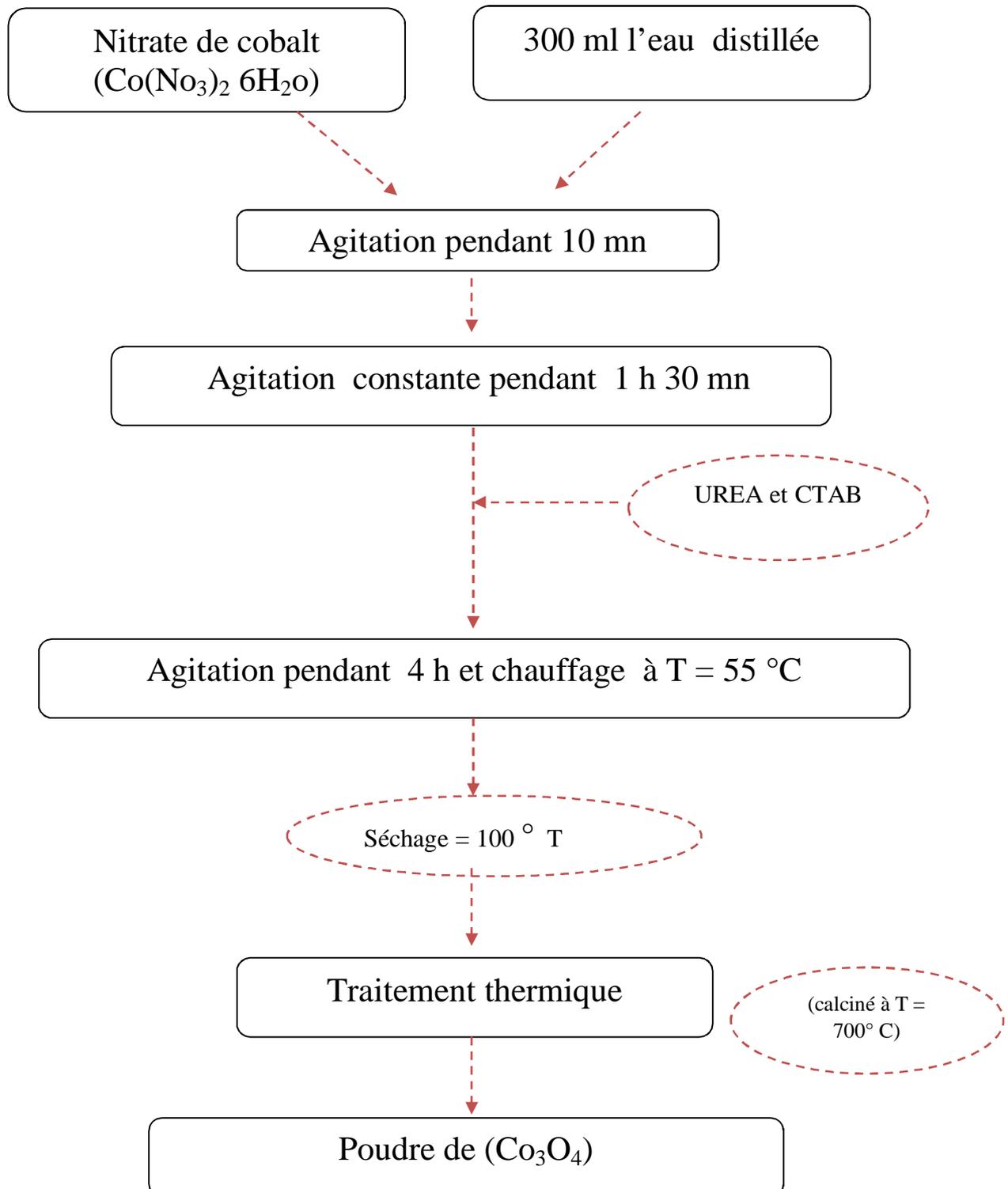


Figure III-1: Protocole d'élaboration de poudre Co_3O_4

III.3 Résultat et discussion

III.3.1 Techniques de caractérisations :

L'interaction des rayons X avec la matière fait intervenir l'interaction de ces rayonnements avec les électrons de l'atome qui diffusent le champ électromagnétique incident. Dans la suite nous allons nous intéresser uniquement à la diffusion et à la diffraction des rayons X avec la matière. Les poudres synthétisées ont été soumises à une analyse par la diffraction des rayons X pour voir la distribution des atomes dans celles-ci. Dans cette partie nous présentons les différentes techniques de caractérisations utilisées dans le cadre de notre travail (la description des appareillages et des principes de mesures).

III.3.1.1 Diffractions des rayons X (DRX)

Les rayons X découverts par Wilhelm Roentgen en novembre 1895, les rayonnements X ont trouvé depuis de nombreuses applications.

Elles sont des rayonnements électromagnétiques (REM). Ils s'inscrivent dans le large domaine des ondes électromagnétiques. L'énergie d'un rayonnement électromagnétique est inversement proportionnelle à sa longueur d'onde, ce que montre la relation suivante :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

L'une des techniques les plus importantes pour la détermination des structures cristallines est la diffraction des rayons X. Sous sa forme la plus simple, cette technique peut être utilisée pour identifier le type de réseau et la distance interréticulaire des plans ; elle fournit des informations détaillées sur la position de tous les atomes dans les molécules. Ici nous nous limiterons au principe de cette technique, et nous verrons comment elle peut servir à déterminer l'espacement des atomes dans un cristal.

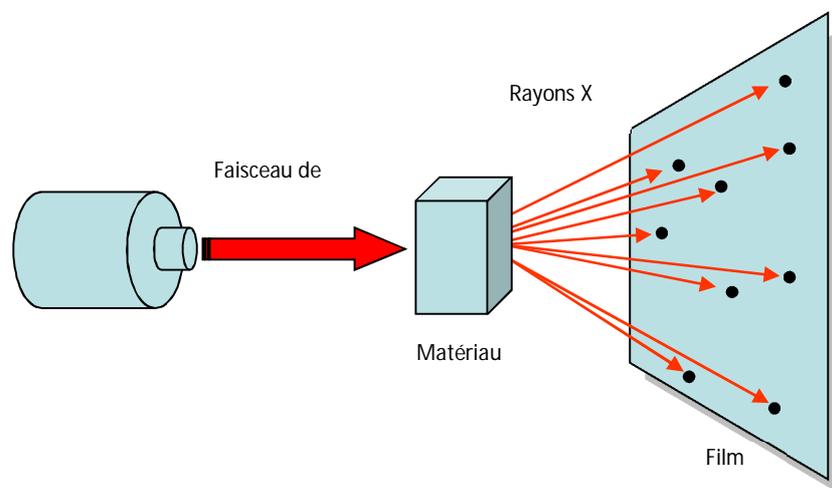


Figure III-2: Diffraction des rayons X par un cristal.

III .3.1.1.1 La loi de Bragg

La première approche de l'analyse des schémas de diffraction produit par des cristaux a été de considérer un plan d'atomes comme un miroir semi transparent, et de modéliser un cristal comme un empilement de plans réfléchissants séparés par une distance d_{hkl} (distance interréticulaire). [1]

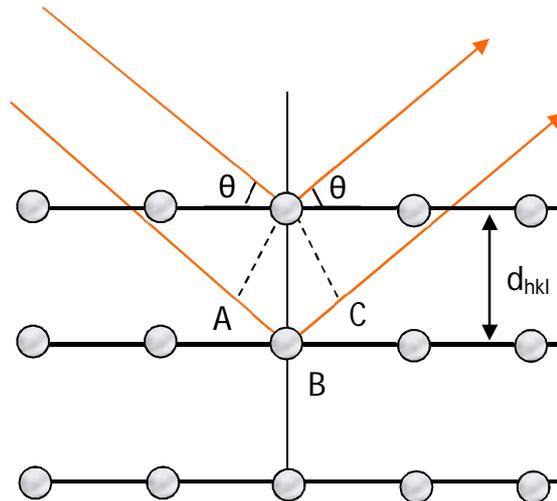


Figure III-3 : Modélisation de la loi de Bragg.

III.3.1.1.2 Méthodes expérimentales de diffraction

L'analyse des diffractogrammes a deux objectifs) le relevé précis des angles de Bragg et l'attribution des indices de Miller à chaque raie apparaissant sur le diffractogramme. Cette opération qui porte le nom d'indexation est possible lorsque la structure du composé a déjà fait l'objet d'une détermination structurale préalable et que les données correspondantes ont été repertoriées dans un fichier mis à jour de façon régulière. Ce fichier porte le nom de fichier JCPDS: initiales de l'association Joint Committee for Powder Diffraction Standard.

2) L'analyse des intensités des raies, qui est une opération plus délicate, qui permet de remonter à la nature et à la position des atomes dans la maille.

Expérimentalement, il y a plusieurs techniques qui permettent de répondre à ces deux objectifs. Certaines de ces techniques s'appliquent uniquement à des monocristaux. Dans ce polycopié nous nous intéresserons aux techniques de diffraction sur poudres.

III.3.1.1.3 Les méthodes de diffraction sur poudres

Les méthodes de diffraction sur poudres sont utilisées pour étudier les matériaux cristallisés. Ces méthodes permettent notamment de caractériser le matériau étudié. [2]

Du point de vue qualitatif, ces techniques permettent :

– De déterminer la composition chimique de la poudre en comparant le spectre obtenu avec ceux contenus dans une base de données,

De déceler la présence d'impuretés,

– De tester la cristallinité du matériau.

– Du point de vue quantitatif, ces méthodes permettent d'étudier :

– Les paramètres cristallins $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$,

– Les positions atomiques et le groupe d'espace

– La présence d'un éventuel désordre structural.

III.3.1.1.4 Principe de la méthode

Cette méthode a été inventée par P. Debye et P. Scherrer. Un faisceau monochromatique de rayons X est diffracté par un échantillon composé d'un grand nombre de microcristaux d'orientations aléatoires.

Parmi le très grand nombre de micro cristaux (de 10^7 à 10^{13}), il existe un nombre important de ces micro cristaux pour lesquels une famille de plans réticulaires (hkl) fait avec le faisceau incident l'angle θ défini par la relation de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda. [2]$$

d_{hkl} : La distance interarticulaires séparant les plans définient par les indices de Miller (hkl)

n : Nombre de plans

θ : Est l'angle incident

λ : Est la langedeur d'onde des photon X incidents .

Chaque microcristal orienté convenablement donne alors un faisceau diffracté dévié de 2θ par rapport au faisceau primaire. L'ensemble des faisceaux réfléchis forme un cône d'ouverture 2θ et dont l'axe est le pinceau incident. [2]

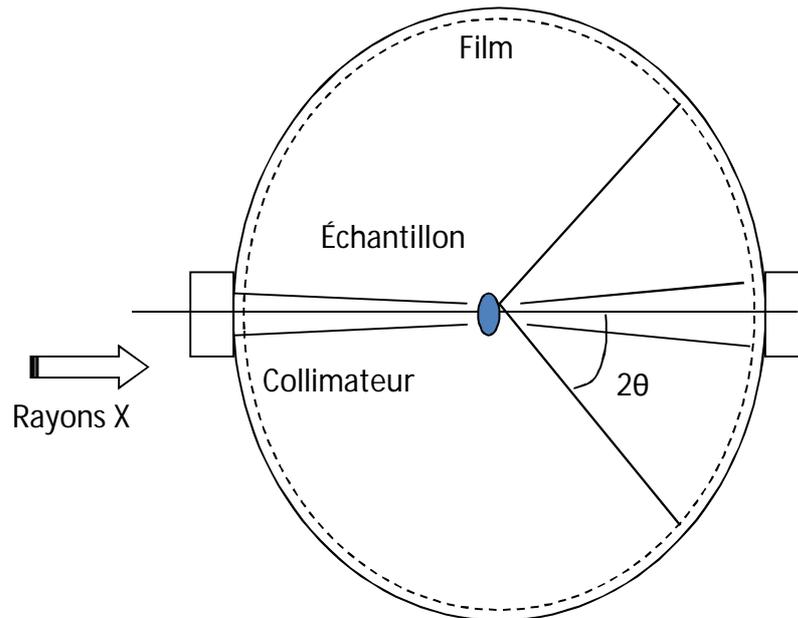


Figure III-4 : Chambre de Debye – Scherrer.

III.4 Diffractogramme RX d'oxyde de cobalt (II,III)

La figure ci-dessous (Figure.III-5) représente le diffractogramme RX (la variation de l'intensité des photons diffractés en fonction de l'angle de diffraction) pour notre oxyde de cobalt (Co_3O_4). Cet échantillon a été précédemment synthétisés par le procédé Sol-gel et calciné à la température 700°C . Le diffractogramme obtenu ici a été enregistré à l'aide d'un diffractomètre RX MiniFlex 600 W (Rugaku), au sein du Laboratoire de Synthèse et Catalyse, à l'Université Ibn Khaldoun de Tiaret. La carte JCPDS N° : 76-1802, montre les principales raies caractéristiques d'oxyde de cobalt conformément à la littérature. Les réflexions à $2\theta = 15^\circ, 30^\circ, 35^\circ, 40^\circ, 45^\circ, 55^\circ, 60^\circ, 70^\circ$ correspondant aux plans réticulaires (111), (220), (311), (228), (400), (330), (422), (511), (440) de l'oxyde de cobalt Co_3O_4 avec une structure cubique et de groupe d'espace (F_{d3m}) .

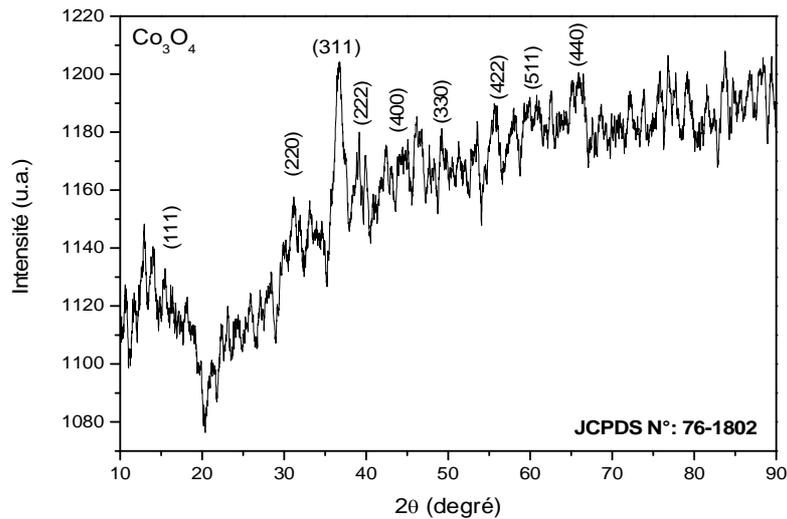


Figure III-5 : Diffractogramme RX du Co_3O_4

III.5 Détermination de la taille des particules

La taille des grains de notre poudre a été déterminée tout d'abord à partir de la raie la plus intense du diffractogramme RX. Pour déterminer la taille de particule (D) nous avons utilisé la formule de Debye - Scherrer, cette relation est donnée par la relation suivante:

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

Avec :

D : La taille de particules (Å).

β : Est largeur à mi-hauteur FWHM (rad).

λ : Est la longueur d'onde pratique ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$).

θ : Est l'angle de diffraction du pic principal (deg).

La valeur de la taille de particule calculée en utilisant la relation citée ci-dessus a été de l'ordre de 56.17 \AA .

III.6 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

Le principe de base de la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FT-IR : Fourier Transformed Infra Red Spectroscopy) s'appuie sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Sous l'effet d'un rayonnement IR, le matériau absorbe une partie de l'énergie lumineuse qu'il reçoit.

Cette absorption, qui a lieu lorsque l'énergie apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, se traduit par une vibration ou une rotation forcée de certaines liaisons covalentes présentes dans le matériau. La fréquence de vibration moléculaire à laquelle l'énergie lumineuse est absorbée est fonction de l'environnement

chimique, de la nature des liaisons et de la masse des atomes mis en jeu, c'est-à-dire de la structure chimique du matériau.

Le but de cette spectroscopie est d'analyser les fonctions chimiques présentes dans le matériau via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques. Cette technique non destructive est simple à mettre en œuvre. Elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques. Les montages expérimentaux associés sont nombreux pour permettre la caractérisation de pratiquement tout type d'échantillon et ce, quel que soit leur état physique ou de surface[3].



Figure III-6 : Spectrophotomètre Appareil FT-IR

III.6.1 Spectre FT-IR d'oxyde de cobalt (II,III)

La spectroscopie infrarouge est très importante pour identifier et confirmer la présence de différents groupements fonctionnels existant dans notre échantillon synthétisé. Chaque fréquence absorbée est caractérisée un mode de vibration, la majorité des fréquences de vibrations des liaisons chimiques appartient dans le domaine infrarouge. La figure ci-dessous (figure III-7) représente la variation de la transmittance FT-IR en fonction du nombre d'onde (σ) pour notre poudre d'oxyde de cobalt (Co_3O_4). Ce spectre a été enregistré à l'aide d'un spectrophotomètre de type SHIMADZU FT-IR-8400 qui se trouve au niveau du laboratoire de recherche de Génie Physique à l'Université Ibn Khaldoun de Tiaret, dont la gamme spectrale allant du 4500 cm^{-1} à 500 cm^{-1} . Les poudres traitées ici ont été calcinées à la température 700°C . A partir du spectre FT-IR représenté ci-dessus, nous avons observé deux bandes d'absorption autour de la liaison métalle-oxygène dans l'oxyde de cobalt (II,III).

La bande environ 550 cm^{-1} attribuée aux vibrations des liaisons formées par l'ion Co^{+3} présentes dans les trois octaédriques du réseau cristallin l'autre bande à environ 660 cm^{-1}

associée aux vibration des liaisons formé par l'ion Co^{2+} présentes dans les trous tetraedrique du réseaux cristallin .

La bandes 850 cm^{-1} attribuée représentes la bande de Co^{2+} et la bandes 1300 cm^{-1} représente la bande de kbr,

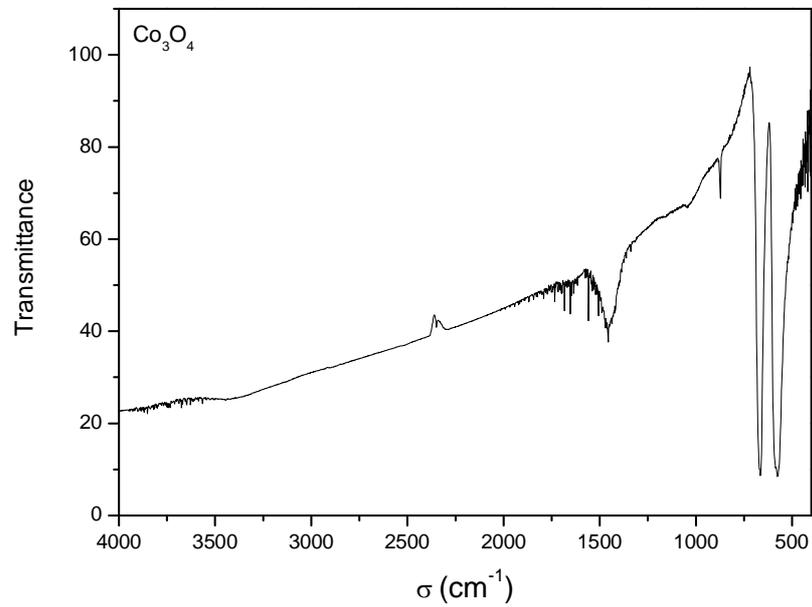


Figure III-7: Spectre de transmission FT-IR du Co_3O_4 .

Références bibliographiques

- [1] Peter william Atkins, Eléments de chimie Physique , De Boeck University , Oxford Juin .
- [2] Jean-Jacques Rousseau, Alain Gibaud, Cristallographie Géométrique et Radiocristallographie, 3^{ème} édition, DUNOD
- [3] K. T. Ramakrishna Reddy, T.B.S. Reddy, I. Forbes et R.W. Miles -In vitro mechanistic differences in benzopyrene–DNA adduct formation using fishliver and mussel digestive gland microsomal activating systems, Surface and Coatings Technology, pages 110-152 (2002).
- [4] B. Pejova, A. Isahi, M. Najdoski, I. Grozdanov, Fabrication and characterization of nanocrystalline cobalt oxide thin films, Mater. Res. Bull. 36 (2001) 161-170.
- [5] S. Farhadi, M. Javanmard, G. Nadri, Characterization of cobalt oxide nanoparticles prepared by the thermal decomposition, Acta Chim. Slov. 63 (2016) 335-343.

Conclusion générale



Conclusion Générale

Des poudres d'oxyde de cobalt (Co_3O_4) ont été synthétisées dans le présent travail en utilisant un procédé de synthèse très simple qui est la méthode Sol-gel. ce procédé permis la fabrication d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant de matériaux que de mises en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'optique, l'électronique, la photochimie et les biomatériaux. Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs et stœchiométriques.

Les poudres d'oxyde de cobalt élaborées dans cette étude ont été subites à un traitement thermique (calcinées) à la température 700°C . Les propriétés physico-chimiques d'oxyde de cobalt (Co_3O_4) ont été obtenues en utilisant la diffraction des Rayons X et la spectroscopie FT-IR.

Les résultats expérimentaux obtenus sont illustrés ci-dessous :

A propos la diffraction des rayons X (DRX), la carte JCPDS N° : 76-1802, montre les principales raies caractéristiques d'oxyde de cobalt conformément à la littérature. Les réflexions à $2\theta = 15^\circ, 30^\circ, 35^\circ, 40^\circ, 45^\circ, 55^\circ, 60^\circ, 70^\circ$ correspondant aux plans réticulaires (111), (220), (311), (228), (400), (330), (422), (511), (440) de l'oxyde de cobalt Co_3O_4 avec une structure cubique et de groupe d'espace (F_{d3m}).

La valeur de la taille de particule calculée en utilisant la relation de Debye - Scherrer été de l'ordre de 56.17 \AA .

Les spectres de transmission FT-IR présentent l'apparition de deux bandes d'absorption autour de 550 cm^{-1} et 660 cm^{-1} , qui sont attribuée à la vibration du groupement Co-O.

Résumé :

Le présent travail a été réalisé au sein du Laboratoire du Graduation, Département de Chimie, Faculté des Sciences de la Matière à l'Université Ibn Khaldoun – Tiaret.

L'oxyde de cobalt est un matériau magnétique à caractère semi-conducteur de type p, il est très actif pour la détection de monoxyde de carbone dans l'environnement. Il est souvent utilisé dans divers domaines d'applications

Il existe plusieurs méthodes de synthèse pour élaborer des poudres d'oxyde de cobalt (Co_3O_4) telles que : Le procédé Sol-gel, la méthode de co-précipitation et la méthode de combustion de solutions. Parmi les différentes méthodes de synthèse citées ci-dessus, notre choix est opté sur le procédé Sol-gel

Le but principal de ce travail consiste à synthétiser des poudres d'oxyde de cobalt (Co_3O_4) par le procédé Sol-gel, puis les caractériser par les différentes techniques de caractérisation citées ci-dessus pour voir l'ensemble de propriétés physico-chimiques.

Les poudres d'oxyde de cobalt élaborées dans cette étude ont été subites à un traitement thermique (calcinées) à la température $700^{\circ}C$. Les propriétés physico-chimiques d'oxyde de cobalt (Co_3O_4) ont été obtenues en utilisant la diffraction des Rayons X et la spectroscopie FT-IR.

Les résultats expérimentaux obtenus sont en accord avec d'autres résultats cités dans la littérature.

Mots clés : Sol-gel, Co_3O_4 , DRX, FT-IR.

Abstract:

This work was carried out in the Graduation Laboratory, Department of Chemistry, Faculty of Material Sciences at Ibn Khaldoun - Tiaret University.

Cobalt oxide is a magnetic material with a p-type semiconductor character, it is very active for the detection of carbon monoxide in the environment. It is often used in various fields of applications

There are several synthetic methods for developing cobalt oxide (Co_3O_4) powders such as: The Sol-gel process, the co-precipitation method and the solution combustion method. Among the different synthesis methods mentioned above, our choice is opted for the Sol-gel process

The main goal of this work consists in synthesizing cobalt oxide (Co_3O_4) powders by the Sol-gel process, then characterizing them by the different characterization techniques mentioned above to see the set of physicochemical properties.

The cobalt oxide powders developed in this study were subjected to a heat treatment (calcined) at a temperature of $700^{\circ}C$. The physicochemical properties of cobalt oxide (Co_3O_4) were obtained using X-ray diffraction and FT-IR spectroscopy.

The experimental results obtained are in agreement with other results cited in the literature.

Keywords: Sol-gel, Co_3O_4 , DRX, FT-IR.

ملخص:

تم هذا العمل في معمل التخرج بقسم الكيمياء بكلية علوم المواد بجامعة ابن خلدون - جامعة تيارت.

أكسيد الكوبالت مادة مغناطيسية ذات طابع شبه موصل من النوع p، وهي نشطة جدًا للكشف عن أول أكسيد الكربون في

البيئة. وغالبًا ما يتم استخدامه في مختلف مجالات التطبيقات

هناك العديد من الطرق الاصطناعية لتطوير مساحيق أكسيد الكوبالت (Co_3O_4) مثل: عملية Sol-gel وطريقة الترسيب

المشترك وطريقة احتراق المحلول. من بين طرق التوليف المختلفة المذكورة أعلاه، تم اختيار اختبارنا لعملية Sol-gel

الهدف الرئيسي من هذا العمل هو تجميع مساحيق أكسيد الكوبالت (Co_3O_4) من خلال عملية Sol-gel، ثم تمييزها من خلال تقنيات

التوصيف المختلفة المذكورة أعلاه لرؤية مجموعة الخصائص الفيزيائية الكيميائية.

خضعت مساحيق أكسيد الكوبالت التي تم تطويرها في هذه الدراسة للمعالجة الحرارية (المكلسة) عند درجة حرارة $700^{\circ}C$ درجة

مئوية. تم الحصول على الخصائص الفيزيائية الكيميائية لأكسيد الكوبالت (Co_3O_4) باستخدام حيود الأشعة السينية والمطياف FT-IR.

النتائج التجريبية التي تم الحصول عليها تتفق مع النتائج الأخرى المذكورة في الأدبيات.

الكلمات الرئيسية: Sol-gel، Co_3O_4 ، DRX، FT-IR