



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Med Khider Biskra

Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

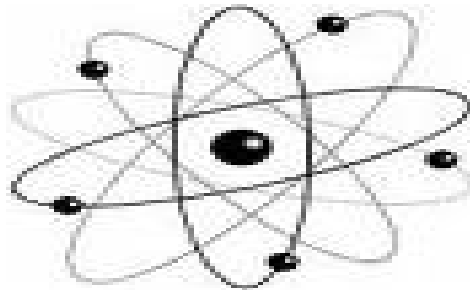


Département des Sciences de la Matière

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux



*Mémoire de fin d'étude en Master*

*Intitulé :*

***Synthèse et caractérisation structurale des  
composés de structure de la fessite  $AMO_2$***

*Présenté par : M<sup>elle</sup> choudar Fatiha*

*Devant le jury :*

Abdessalam Noura

SRITI Fatima Zohra

Abba Malika

*Président*

*Rapporteur*

*Examineur*

2017-2018

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



## Remerciements :

Avant tous, je remercie mon Allah qui m'a donné la force, le courage et la patience Et la santé pour réaliser ce modeste travail.

Ce travail a été réalisé au sein des Laboratoires de Chimie de département des sciences de la matière de l'Université de Biskra, dirigé par mon encadreur **SRITI Fatima zohra**, qui m'a prodiguée durant toute la période de réalisation de ce travail. Je la remercie pour sa disponibilité, son indulgence, ses encouragements et ses conseils.

Mes remerciements les plus sincères s'adressent aux membres du jury **M<sup>ème</sup> Abdessalam Noura** et **M<sup>ème</sup> Abba Malika**.

Je souhaite remercier tout les enseignants de Chimie de départent SM et les responsables des laboratoires de chimie à l'Université Mohamed Khider pour leur aide et disponibilité.

Enfin, Merci à tout ceux qui nous aidés de loin pour réaliser ce modeste travail

*Fatiha choudar.*



## DEDICACES :

*Je dédie ce travail*

*À ma lumière de ma vie Ma  
Mère et Mon Père qui peut  
être fier et trouver ici le  
résultat des longues années de  
sacrifices et de privations  
pour m'aider à avancer dans la  
vie.*

*À mes sœurs Yassmin et  
Yousra. mes frères Sahrawi et  
Hassen et la femme de mon  
frère Amel.*

*À toute ma famille*

*Mes chères  
amies Rokaya, Safia  
Sonia, Narjes et Karima.*

*À tous les enseignants  
et les étudiants De chimie à  
l'université de Biskra.*



## Sommaire :

Abréviations .....	i
Liste des figures .....	ii
Liste des tableaux .....	vi
Introduction générale .....	1

### Chapitre 1

#### Généralité sur la structure

I –Historique .....	4
II. Formule chimique et Stabilité de la phase delafossite .....	4
II.1. Formule chimique .....	4
II.2. Stabilité de la phase delafossite .....	5
III. Propriétés structurales des Delafossite .....	7
III.1. Description de la structure delafossite .....	7
III.2. Distorsion de l’octaèdre [MO <sub>6</sub> ] .....	8
III.3. Poly types de la structure delafossite .....	9
III.4. La maille élémentaire .....	13
III.5. Paramètre de maille .....	14
IV. La famille des delafossite de cuivre .....	15
V. Les compositions mixtes .....	17
V.1. Substitution mixte de cation M .....	17
V.2. Substitution mixte de cation A .....	17
VI. Propriétés des composés de structure delafossite et leurs applications .....	18
VI.1. Propriétés .....	18
VI.2. Application .....	18
Bibliographie .....	21

## Chapitre II

### Techniques Expérimentales

I. Introduction .....	24
II. Méthodes de préparation.....	24
II.1. Synthèse par réaction à la voie solide (céramique) .....	24
a) Matières premières.....	24
b) Mélange, Broyage .....	25
c) Calcination .....	25
d) Rebroyage .....	27
e) Problèmes rencontrés.....	27
f) Les avantages et les inconvénients de cette méthode .....	28
III. Méthodes de caractérisation .....	28
III.1. Méthode des poudres- Diffraction des rayons X .....	28
III. 1.1. Principe de fonctionnement .....	28
III.1.2. L'appareillage.....	30
III.1.3. Analyse d'un diagramme de diffraction X sur poudre .....	30
1-Décalage des pics.....	31
2- Les contraintes.....	31
III.2. Spectromètres infrarouge.....	31
III. 2.1. Principe de fonctionnement.....	32
III.2.2. L'appareillage.....	33
III.2.3. L'analyse des spectres infrarouges.....	33
III.3. Granulométrie laser.....	33
III.3.1. Principe de fonctionnement.....	34
III.3.2. L'appareillage.....	34

III.3.3. L'analyse des courbes granulométriques.....	35
III.4. Spectroscopie d'absorption UV-Visible.....	35
III.4 .1. Principe.....	36
III.4 .2. L'appareillage.....	37
III.5. La photo catalyse.....	37
III.5.1. Définition.....	37
III.5.2. Les photo catalyseurs.....	38
III.5.3. Principe.....	38
III.5.4. Application.....	39
III. 5.5. L'appareillage.....	40
Bibliographie.....	41

## **Chapitre III**

### **Résultats et Discussions**

I. Introduction .....	43
II. Méthode de synthèse des composés.....	43
II.1. Voie solide.....	43
II.2. Caractéristiques des produits de départ.....	45
➤ L'oxyde de cuivre (I), $\text{Cu}_2\text{O}$ .....	45
➤ L'oxyde de chrom.....	45
➤ L'oxyde d'aluminium.....	45
III. Méthodes de caractérisation des composés $\text{CuAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ .....	46
III.1. Analyse par la diffraction des rayons X.....	46
➤ Pour le composé $\text{CuAlO}_2$ (E1).....	48
➤ Pour le composé $\text{CuAl}_{0,8}\text{Cr}_{0,2}\text{O}_2$ (E2).....	50
➤ Pour le composé $\text{CuAl}_{0,4}\text{Cr}_{0,6}\text{O}_2$ (E3).....	52
➤ Pour le composé $\text{CuCrO}_2$ (E4).....	53
➤ Discussion des résultats de DRX.....	57



III.2 . Analyse par la spectroscopie infrarouge (FTIR).....	59
III.3 . Analyse par la granulométrie laser.....	61
III.4.Analyse par UV-VISIBLE.....	63
IV. Etude de l'activité photocatalytique des oxydes mixtes.....	64
➤ Bleu de méthylène.....	64
➤ Description de l'analyse.....	64
➤ Résultats de l'analyse.....	65
➤ Explication du phénomène.....	67
Bibliographie.....	69
conclusion général.....	70
les annexes.....	I

## Abréviations :

**Sol-gel:** solution gélification .

**ASTM :**American Society for Testing and Materials.

**UV :**Ultraviolet.

**IR :** infrarouge.

**E :**échantillon.

## Liste des figures :

<b>Figure I.1 :</b> Diagramme représentant la taille des cations $A_{II}^{+}$ en fonction de la taille des cations $M_{VI}^{3+}$ pour différents composés $AMO_2$ à structure delafossite existants (cercle noir) ou prédits (cercle blanc).....	5
<b>Figure I.2 :</b> Carte de champ de structure des composés $AM(B)O_2$ .....	6
<b>Figure I.3 :</b> (a) Représentation de la structure de type delafossite. (b) Polyèdre de coordination de l'oxygène .....	8
<b>Figure I.4 :</b> Variation avec le rayon de l'ion $M^{3+}$ de la déformation de l'octaèdre $MO_6$ .....	9
<b>Figure I.5 :</b> Représentation des séquences d'empilement compact dans les polytypes : (a) 3R et (b) 2H du composé $CuAlO_2$ .....	10
<b>Figure I.6:</b> Représentation schématiques de l'arrangement des octaèdres dans (a) 2H et (c) 3R. Représentations des séquences d'empilement d'oxygène dans (b) 2H et (d) 3R.....	11
<b>Figure I.7:</b> La structure delafossite. (a) polytype 2H ; (b) Projection de polytype 2H sur le plan (110); (c) Empilement des deux couches dans 2H. (d) Polytype 3R ; (e) Projection de polytype 3R sur le plan (110); (c) Empilement des trois couches dans 3R....	12
<b>Figure I.8:</b> Représentations des mailles élémentaires des polytypes (a) 2H, (b) 3R et c) 2H et 3R.....	13
<b>Figure I.9:</b> Influence des cations M sur les paramètres de maille a et c de la delafossite.....	15
<b>Figure I.10:</b> La variation des paramètres de maille en fonction de la valeur de rayons ioniques $M^{3+}$ pour les composés $Cu^{+}M^{3+}O_2$ .....	16
<b>Figure II.11:</b> Illustration de quelques applications des TCO .....	20
<b>Figure II.1 :</b> Mortier et pilon a) en porcelaine et b) en verre, utilisés pour le broyage manuel des poudres .....	25
<b>Figure II.2 :</b> Diagramme de la variation de la température du four.....	26
<b>Figure II.3 :</b> Four de calcination de type <b>Nabertherm</b> .....	26
<b>Figure II.4:</b> Principe du diffractomètre à poudre.....	29
<b>Figure II.5 :</b> Vue générale sur le diffractomètre de rayons X.....	30
<b>Figure II.6 :</b> Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.....	32
<b>Figure II.7 :</b> Vue générale de spectromètre infrarouge.....	33

<b>Figure II.8 :</b> Schéma d'une granulométrie laser.....	34
<b>Figure II.9 :</b> Vue générale de Granulométrie laser.....	35
<b>Figure II.10:</b> Schéma de blocs du spectrophotomètre UV-visible à faisceau unique .....	36
<b>Figure II.11:</b> Spectrométrie UV-visible type "Perkin Elmer Lambda 25 UV".....	37
<b>Figure II.12 :</b> Schéma de principe de la photocatalyse.....	38
<b>Figure II.13 :</b> Les étapes de processus de la photocatalyse.....	39
<b>Figure III.1:</b> Les étapes de synthèse des composés $\text{CuAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ par la voie solide.....	44
<b>Figure III.2 :</b> Diffractogramme des échantillons $\text{CuAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ . (a) $x = 0$ , (b) $x=0.2$ , (c) $x = 0.6$ et (d) $x= 1$ .....	48
<b>Figure III.3 :</b> Comparaison des diffractogrammes de l'échantillon $\text{CuAlO}_2$ avec celui de la fiche ASTM. ....	49
<b>Figure III.4:</b> Comparaison des diffractogrammes de l'échantillon E2 avec celui de la fiche ASTM. ....	51
<b>Figure III.5:</b> Comparaison des diffractogrammes de l'échantillon E3 avec celui de la fiche ASTM. ....	52
<b>Figure III.6:</b> Comparaison des diffractogrammes de l'échantillon E4 avec celui de la fiche ASTM .....	54
<b>Figure III.7.a:</b> Comparaison des diffractogrammes de l'échantillon $\text{CuCrO}_2$ (Calciné à $1100^\circ\text{C}$ ) avec celui de la fiche ASTM.....	56
<b>Figure III.7.b:</b> Comparaison des diffractogrammes de notre échantillon $\text{CuCrO}_2$ avec celui de la référence .....	56
<b>Figure III.8 :</b> Démonstration de la variation de l'intensité des pics et leurs décalages avec la substitution (l'augmentation de $x$ ).....	57
<b>Figure III.9 :</b> Evolution des paramètres de maille (a) a et (b) c en fonction de $x$ .....	58
<b>Figure III.10 :</b> Spectre infrarouge (a) des échantillons $\text{CuAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ( $x = 0, 0.2, 0.6$ et $1$ ) et (b) de l'échantillon $x = 0$ .....	60
<b>Figure III.11 :</b> Distribution granulométrique des échantillons : (a) E1 , (b) E2, (c) E3 et (d) E4.....	62
<b>Figure III.12 :</b> Spectres de UV-Visible des échantillons $\text{CuAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ avec ( $x= 0 ; 0,2 ; 0,6$ et $1$ ) .....	63
<b>Figure III.13 :</b> Molécule du Blue de méthylène .....	64

**Figure III.14:** L'effet du photocatalyseur  $\text{CuCrO}_2$  sur : (a) la couleur de BM et (b) L'intensité d'absorption de BM en UV-visible.....67

**Figure III.15:** Schéma de la dégradation photocatalytique de BM en utilisant des nanoparticules de  $\text{CuCrO}_2$ .....67

## Liste des tableaux :

<b><u>Tableau I.1 :</u></b> Les clases de coordination des composés de type $AMO_2$ . .....	6
<b><u>Tableau I.2 :</u></b> Données structurales des composés delafossite $CuMO_2$ .....	16
<b><u>Tableau II.1 :</u></b> Problèmes et causes liés à la méthode céramique.....	27
<b><u>Tableau III.1 :</u></b> La pureté des oxydes de départ.....	46
<b><u>Tableau III.2.a :</u></b> Liste des pics de diffraction pour E1 .....	49
<b><u>Tableau III.2.b :</u></b> Paramètres cristallographiques du composé E1.....	50
<b><u>Tableau III.3.a :</u></b> Liste des pics de diffraction pour l'échantillon E2.....	51
<b><u>Tableau III.3.b :</u></b> Paramètres cristallographiques du composé E2 .....	52
<b><u>Tableau III.4.a :</u></b> Liste des pics de diffraction pour l'échantillon E3.....	53
<b><u>Tableau III.4.b :</u></b> Paramètres cristallographiques du composé E3. ....	53
<b><u>Tableau III.5.a :</u></b> Liste des pics de diffraction pour l'échantillon E4 .....	55
<b><u>Tableau III.5.b :</u></b> Paramètres cristallographiques du composé E4.....	55
<b><u>Tableau III.6 :</u></b> Taille moyenne des grains des différents échantillons.....	62
<b><u>Tableau III. 7 :</u></b> Evolution avec le temps de l'intensité de l'absorbances de BM pour $\lambda$ max=664 et $\lambda$ max=292 nm....	65

## Introduction général

L'une des thèmes les plus importants reste l'étude des matériaux. Il s'articule autour de la synthèse et de la caractérisation des matériaux nouveaux pour optimiser leurs propriétés spécifiques. Parmi les classes de matériaux massifs les oxydes constituent toujours un thème de recherche d'actualité.

De nombreuses recherches portent actuellement sur des oxydes semi-conducteurs transparents de type  $p$  (TCO), et plus particulièrement sur ceux à structure delafossite. Ces composés constitue une vaste famille de formule générale  $A^+M^{3+}O_2$ , dont la structure peut être décrite par l'empilement de couches d'octaèdre  $MO_6$ , séparées par des plans de cation  $A^+$  disposés suivant un réseau triangulaire. Un grand nombre d'oxydes appartient à cette famille car la structure delafossite peut accueillir des cations  $M^{3+}$  ayant un rayon compris entre  $0,53\text{\AA}$  ( $Al^{3+}_{VI}$ ) et  $1,03\text{\AA}$  ( $La^{3+}_{VI}$ ). Des comportements chimiques et physiques variés sont engendrés par cette disparité des rayons ioniques acceptés. Par exemple, les delafossites présentant des cations  $M^{3+}$  de petites tailles (tels que  $Al^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ) sont les candidats les plus prometteurs aux applications TCO [1].

L'intérêt des scientifiques à l'égard des composés à structure delafossite a explosé à la suite de la découverte de Kawazoe et al. [2] de la conductivité de type  $p$  rapportée dans un film mince transparent de  $CuAlO_2$ . Depuis, les oxydes de type delafossite  $Cu^I M^{III} O_2$  avec  $M = (Fe, Al, Ga, Cr \dots)$  en raison de leur large gamme de propriétés et de l'abondance de leurs éléments constitutifs dans la nature ont été étudiés pour plusieurs applications telles que : dispositifs électroniques transparents [3], des photo électrodes [4], des supraconducteurs [5], des catalyseurs et photo-catalyseurs [6],....etc.

La difficulté de synthèse due à la présence de divers polytypes, avait rendu jusqu'ici impossible l'obtention de matériaux de qualité suffisante pour des études structurales et physiques précises. Il était donc intéressant de préparer de bons échantillons afin de contribuer à une détermination précise de la structure.

Vu l'intérêt pratique que ces composés pourraient présenter nous avons choisie d'étudier les composés de type  $CuAl_{1-x}Cr_xO_2$  ( $x = 0, 0.2, 0.6$  et  $1$ ). Au cours de ce mémoire nous avons essayé d'établir la synthèse de ces composés et puis leurs caractérisations structurales. Une étude photo catalytique a été appliquée sur l'échantillon  $CuCrO_2$ .

Notre travail est divisé en trois chapitres :

- ❖ Le premier chapitre concerne des généralités sur la structure delafossite.
- ❖ Le deuxième chapitre présente la méthode de synthèse par voie solide ainsi que les différentes techniques expérimentales utilisées, à savoir, les rayons X, la spectrométrie IR, l'UV-Visible et la granulométrie laser.
- ❖ En fin, dans le troisième chapitre, on expose les différents résultats obtenus. Le processus de la dégradation du bleu de méthylène par l'échantillon  $\text{CuCrO}_2$  fait l'objectif de la dernière partie de ce chapitre.



## Référence :

- [1] : Maeva Lalanne « Etude de phases delafossite  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$  : vers de nouveau TCO de type p » Thèse de doctorat de l'université de toulouse, 2010.
- [2]: Kawazoe, H.; Yasukawa, M.; Hyodo, H.; Kurita, M.; Yanagi, H.; Hosono, H. “ P-Type Electrical Conduction in Transparent Thin Films of  $\text{CuAlO}_2$ ”. *Nature*, 1997, 389, 939–942.
- [3]: Barquinha P., Martins R., Pereira L., Fortunato E. “Transparent Oxide Electronics: From Materials to Devices”. John Wiley & Sons, Ltd.; Hoboken, NJ, USA: 2008.
- [4]: Wuttig A., Krizan J.W., Gu J., Frick J.J., Cava R.J., Bocarsly A.B. “The effect of Mg-doping and Cu nonstoichiometry on the photoelectrochemical response of  $\text{CuFeO}_2$ ”. *J. Mater. Chem. A*. 2017;5:165–171.
- [5]: Taddee C., Kamwanna T., Amornkitbamrung V, “Characterization of transparent superconductivity Fe-doped  $\text{CuCrO}_2$  delafossite oxide”, *Appl. Surf. Sci.* 2016;380:237–242
- [6]: Toyoda K., Hinogami R., Miyata N., Aizawa M. “Calculated Descriptors of Catalytic Activity for Water Electrolysis Anode: Application to Delafossite Oxides”. *J. Phys. Chem. C*. 2015;119:6495–6501.



Chapitre I :

GENERALITES SUR LA

STRUCTURE DELAFOSSITE

## I – Historique

En 1873, Charles Friedel a rapporté pour la première fois l'existence d'un oxyde mixte de cuivre et de fer,  $\text{CuFeO}_2$  lors de l'observation d'un échantillon de graphite provenant de Sibérie [1]. Ce minéral fut baptisé delafossite en l'honneur du minéralogiste et cristallographe français Gabriel Delafosse (1795-1878). Plus tard, les travaux de Rogers confirmèrent l'existence de ce minéral dans un certain nombre de mines de cuivre aux Etats-Unis [2,3]. La structure cristalline de la delafossite, de formule  $\text{ABO}_2$ , fut établie en 1935 par Soller et Thompson sur un échantillon synthétique [4] puis confirmée par Pabst sur un échantillon naturel [5].

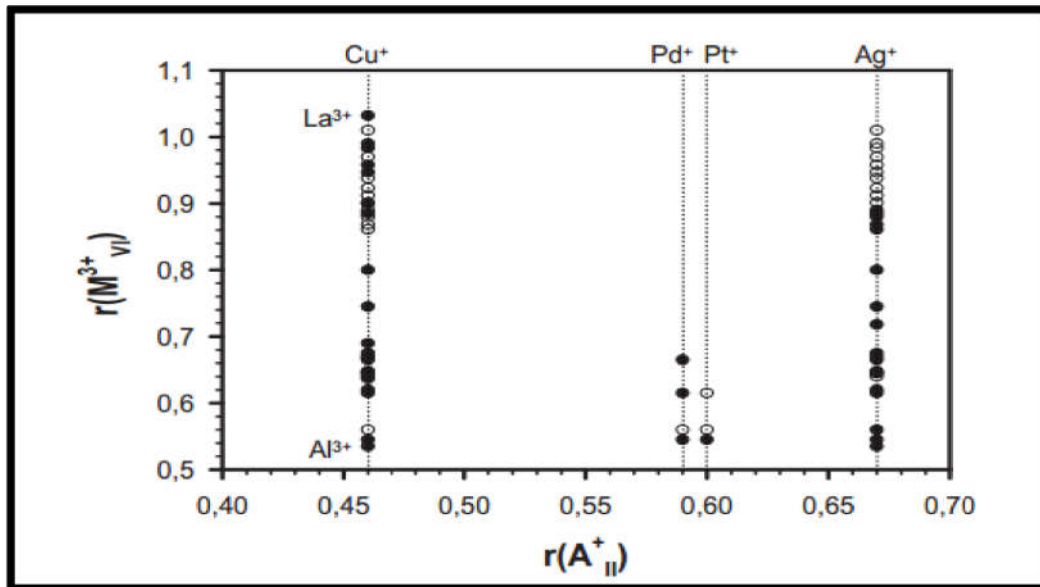
Les oxydes à structure delafossite représentent une famille intéressante de matériaux relativement peu étudiés au cours du XXe siècle malgré l'intérêt à la fois fondamental et appliqué qu'ils peuvent représenter. En 1971, Shannon, Prewitt et Rogers ont publiés trois articles majeurs sur la synthèse, la structure cristalline et les propriétés électriques de plusieurs composés à structure delafossite ( $\text{PtCoO}_2$ ,  $\text{PdCoO}_2$ ,  $\text{CuFeO}_2$ , et  $\text{AgFeO}_2$ ) [6-8]. Ce n'est réellement qu'en 1997 que l'intérêt des scientifiques à l'égard de ces composés à structure delafossite a explosé, à la suite des travaux de Kawazoe et al [9].

## II. Formule chimique et Stabilité de la phase delafossite

### II.1. Formule chimique

Les delafossites sont des composés de type  $\text{AMO}_2$  où A est un élément monovalent qui adopte une coordinence (II) linéaire ( $A = \text{Ag}, \text{Cu}, \text{Pd}$  ou  $\text{Pt}$ ) et le cation M peut être constitué de la plupart des métaux de transition trivalents, des éléments du groupe III, des terres rares ou des paires compensées en charge (par exemple  $\text{M}^{2+} / \text{M}^{4+}$ ).

Une particularité de cette structure est que le rayon ionique de l'élément trivalent M qui est stabilisé en coordinence (VI) octaédrique peut varier dans de larges proportions allant de celui de l'aluminium ( $r_{\text{Al}^{3+}} = 0.535 \text{ \AA}$ ) à celui du lanthane ( $r_{\text{La}^{3+}} = 1.032 \text{ \AA}$ ), selon la table de rayons ioniques effectifs de Shannon [10], ceci entraîne une augmentation importante du volume de maille. Les différents composés  $\text{AMO}_2$  de structure delafossite sont représentés sur la figure I.1. En se basant sur le rapport des rayons ioniques  $r(\text{A}^+_{\text{II}})/r(\text{M}^{3+}_{\text{VI}})$ , Beznosikov et al. [11]. ont même prédit l'existence d'autres composés à structure delafossite non élaborés à ce jour.



**Figure I.1** : Diagramme représentant la taille des cations  $A_{II}^+$  en fonction de la taille des cations  $M_{VI}^{3+}$  pour différents composés  $AMO_2$  à structure delafossite existants (cercle noir) ou prédits (cercle blanc) [11].

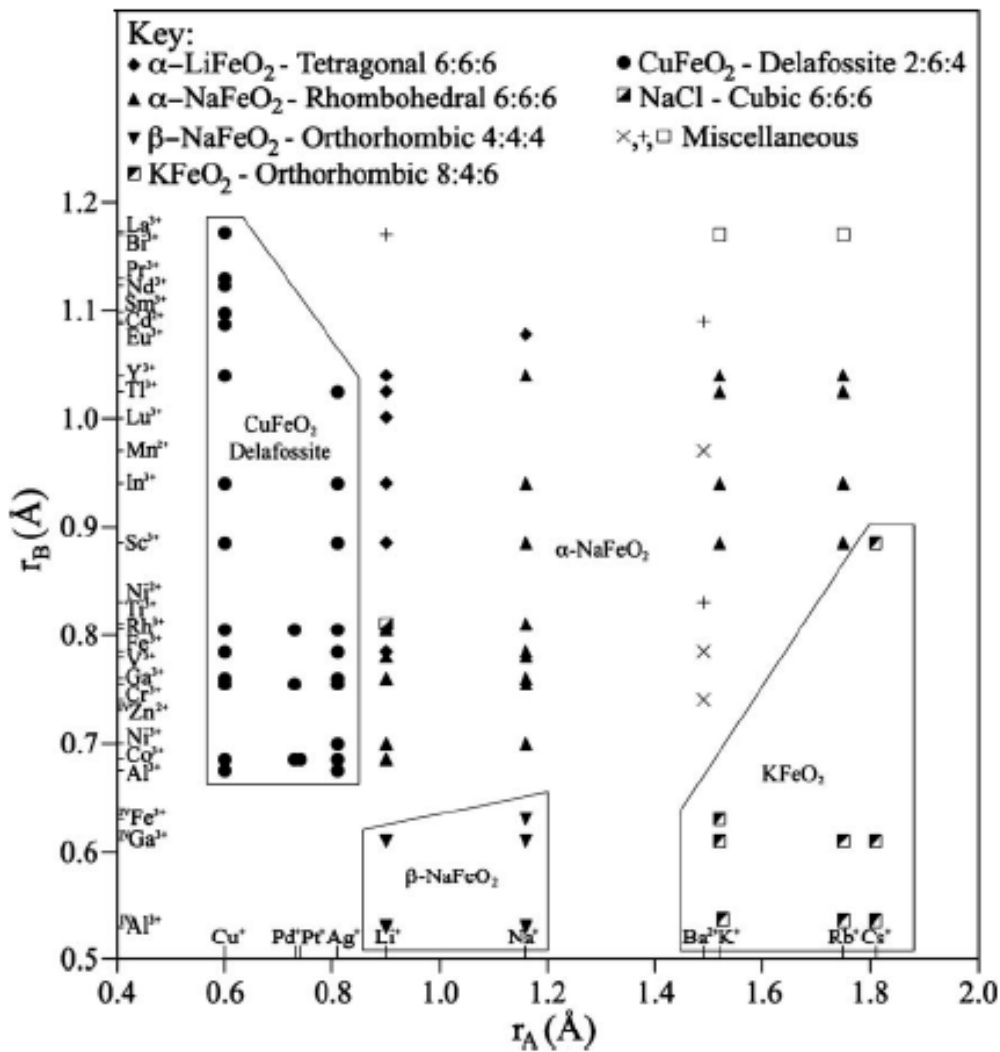
## II.2. Stabilité de la phase delafossite

Les oxydes ternaires avec la formule chimique  $AMO_2$  peuvent former une variété de phases structurales. L'avantage de formation d'une phase par rapport à une autre dépend de plusieurs facteurs. Le facteur le plus important est la coordination des cations A et M. Quatre classes de coordination individuelles de composés  $AMO_2$  ont été identifiées [12]. Elles sont données dans le tableau I.1 avec un exemple de composé pour chaque structure.

Ces classes sont relativement déterminées par les diamètres des cations  $A^+$  et  $M^{3+}$ . Les petits cations ne peuvent tout simplement pas supporter une coordination importante, en raison de l'encombrement en oxygène, ce qui en résulterait alors que les grands cations nécessiteraient des nombres de coordination plus grands. En combinant toutes les informations de rayon ionique pour les composés  $AMO_2$ , une carte de champ de structure peut être dessinée comme sur la figure I.2.

**Tableau I.1 :** Les classes de coordination des composés de type  $AMO_2$ .

Classe de coordination	Composés typique	Symétrie
$A^{VI}B^{VI}O_2^{VI}$	NaCl	Cubique
	$\alpha$ -NaCl	Rhomboédrique
	$\alpha$ -LiFeO <sub>2</sub>	Tétragonal
$A^{IV}B^{IV}O_2^{IV}$	$\beta$ -NaFeO <sub>2</sub>	Orthorhombique
$A^{VIII}B^{IV}O_2^{VI}$	KFeO <sub>2</sub>	Orthorhombique
$A^{II}B^{VI}O_2^{IV}$	CuFeO <sub>2</sub> Delafossite	Rhomboédrique
	CuYO <sub>2</sub> Delafossite	Hexagonal



**Figure I.2 :** Carte de champ de structure des composés  $AM(B)O_2$ [12].

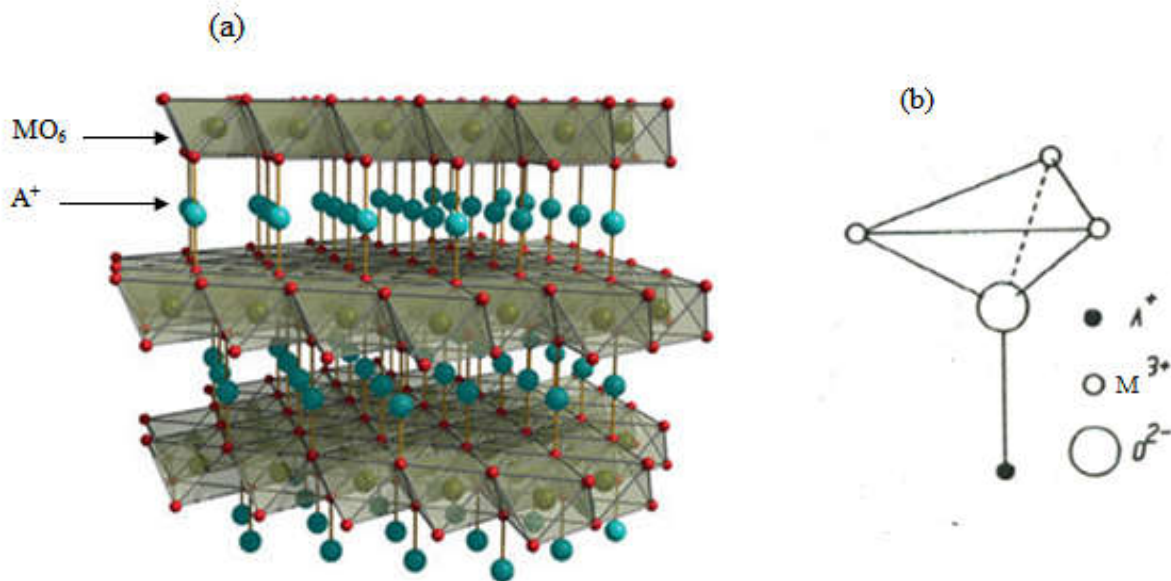
Les delafossites avec la formule  $A^+M^{3+}O_2$  et un schéma de coordination 2: 6: 4 ont une constitution à la fois limitée (pour  $A^+$ ) et largement ouverte (pour  $M^{3+}$ ). Ces composés sont constitués de cation A ayant le plus petit rayon ionique de tous les oxydes de type  $AMO_2$  [12]. Comme on le voit sur la figure I.2, la structure delafossite est stable pour seulement quatre ions sur le site A ( $Cu^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Pd^+$  et  $Pt^+$ ), alors que plusieurs cations M sont possibles. Même lorsque la phase delafossite peut se former pour une combinaison de cations A-M donnée, sa formation dépend de divers facteurs. Des facteurs de structure qui ont déjà été discutés en ce qui concerne le rayon des cations et l'environnement de coordination

### III. Propriétés structurales des Delafossites

#### III.1. Description de la structure delafossite

La structure delafossite  $AMO_2$  peut être visualisée comme étant constituée de deux couches alternées: une couche planaire de cations A dans un motif triangulaire et une couche d'octaèdres  $MO_6$ , reliés entre eux par les arêtes, aplatie par rapport à l'axe c (Fig. I.3.a).

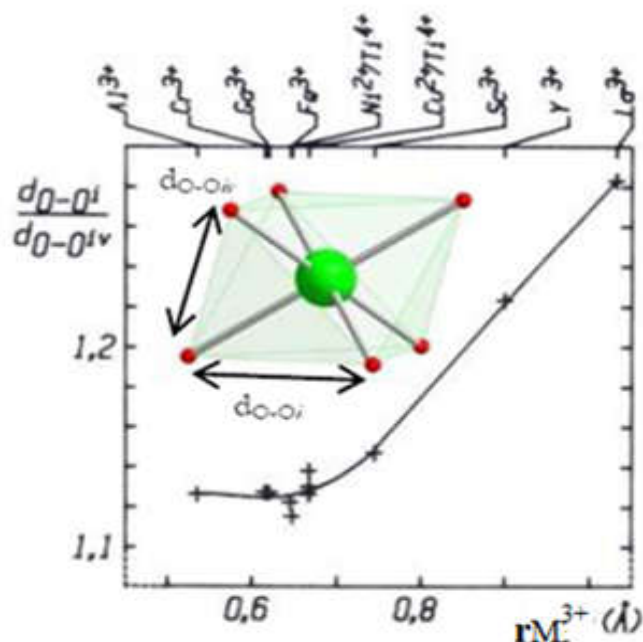
Ainsi, cette structure est constituée de doubles couches d'empilement compact d'atomes d'oxygène dont les sites octaédriques sont occupés par les ions  $M^{3+}$  et dont la cohésion interne (entre couches) est assurée par des ions  $A^+$ . Ces derniers sont associés linéairement à deux oxygènes appartenant aux couches d'octaèdres  $MO_6$  de deux couches consécutives, supérieure et inférieure, pour former des groupements  $AO_2^{3-}$ . Chaque ion  $A^+$  possède six proches voisins  $A^+$  dans le plan parallèle à celui des doubles couches d'oxygènes. L'ion oxygène est en coordination pseudo-tétraédrique avec un cations A et trois M (Figure I.3.b).



**Figure I.3 :** (a) Représentation de la structure de type delafossite. (b) Polyèdre de coordination de l'oxygène.

### III.2. Distorsion de l'octaèdre [MO<sub>6</sub>]

Dans la structure delafossite, bien que les 6 distances M-O soient égales, l'octaèdre [MO<sub>6</sub>] est légèrement aplati selon l'axe d'ordre 3 parallèle à c (symétrie rhombique D<sub>3d</sub>). Le degré de déformation de l'octaèdre est donc évalué par l'intermédiaire du rapport  $(d_{O-OI})/(d_{O-OIV})$ , avec  $d_{O-OI}$  la longueur de l'arête d'un octaèdre parallèle au plan de base de la maille hexagonale, et  $d_{O-OIV}$  la longueur de l'arête joignant deux oxygènes de part et d'autre de la couche d'ions M<sup>3+</sup> (schématisé sur l'encart de la Figure I.4). L'évolution de la distorsion de l'octaèdre MO<sub>6</sub> en fonction du rayon de l'ion M<sup>3+</sup> est illustrée à la Figure I.4 [13].



**Figure I.4 :** Variation avec le rayon de l'ion  $M^{3+}$  de la déformation de l'octaèdre  $MO_6$  [13].

On remarque sur cette figure que le rapport  $(d_{O-Oi})/(d_{O-Oiv})$  augmente avec le rayon de l'ion  $M^{3+}$ . L'importance de la déformation de la symétrie  $D_{3d}$  de l'octaèdre peut être corrélée en fait de manière simple à l'évolution de la covalence des liaisons M-O.

Il faut prendre en considération que :

- La liaison M-O est d'autant plus covalente que la contribution des orbitales 2p de l'oxygène à cette liaison est plus importante (les orbitales 2p sont moins stable que l'orbital 2s).
- L'angle M-O-M est d'autant plus petit que l'octaèdre  $MO_6$  est moins aplati et que le rapport  $(d_{O-Oi})/(d_{O-Oiv})$  se rapproche de l'unité.

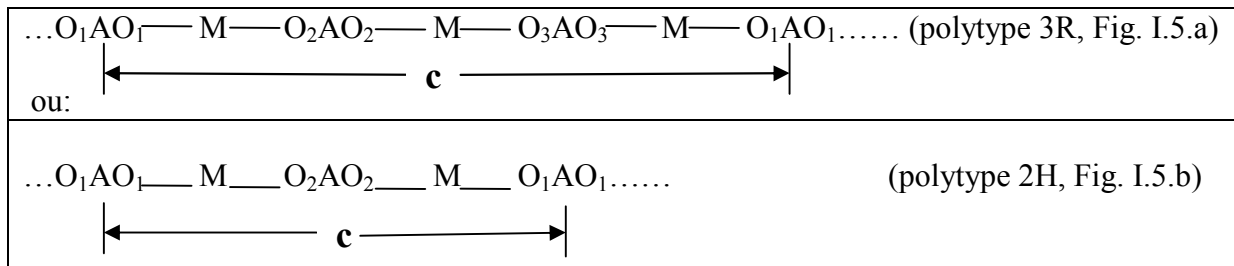
L'ensemble de ces considérations des liaisons montre que lorsque la taille de M décroît et par conséquent la force des liaisons M-O augmente on peut raisonnablement prévoir que l'angle M-O-M diminuera ainsi que le rapport  $(d_{O-Oi})/(d_{O-Oiv})$ .



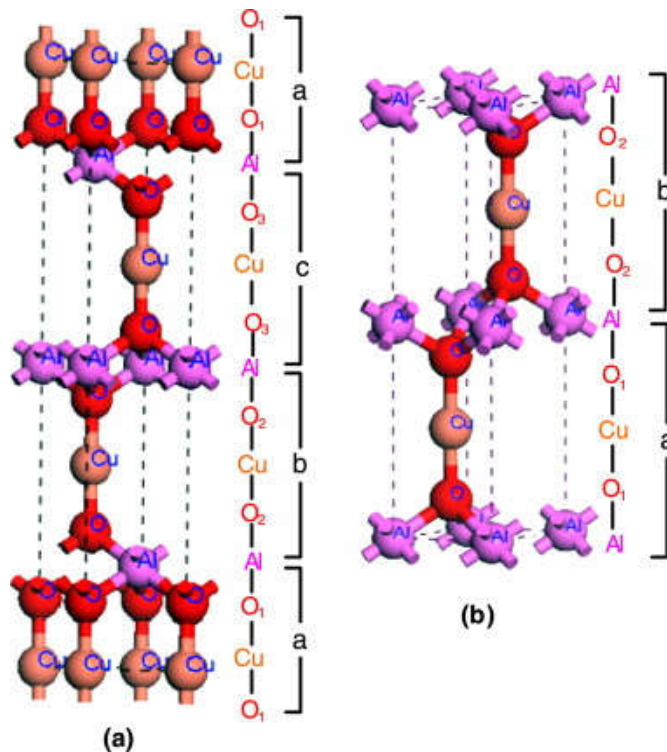
III.3. Polytypes de la structure delafossite

Un tel arrangement atomique dans ce genre de structure peut aisément donner naissance à des polytypes variés selon les diverses séquences d'empilement compact qui peuvent être envisagées pour les couches d'oxygène :

si l'on appelle  $O_1$ ,  $O_2$  et  $O_3$  les trois types de plans d'oxygène possibles, nous pouvant observer par exemple des séquences :



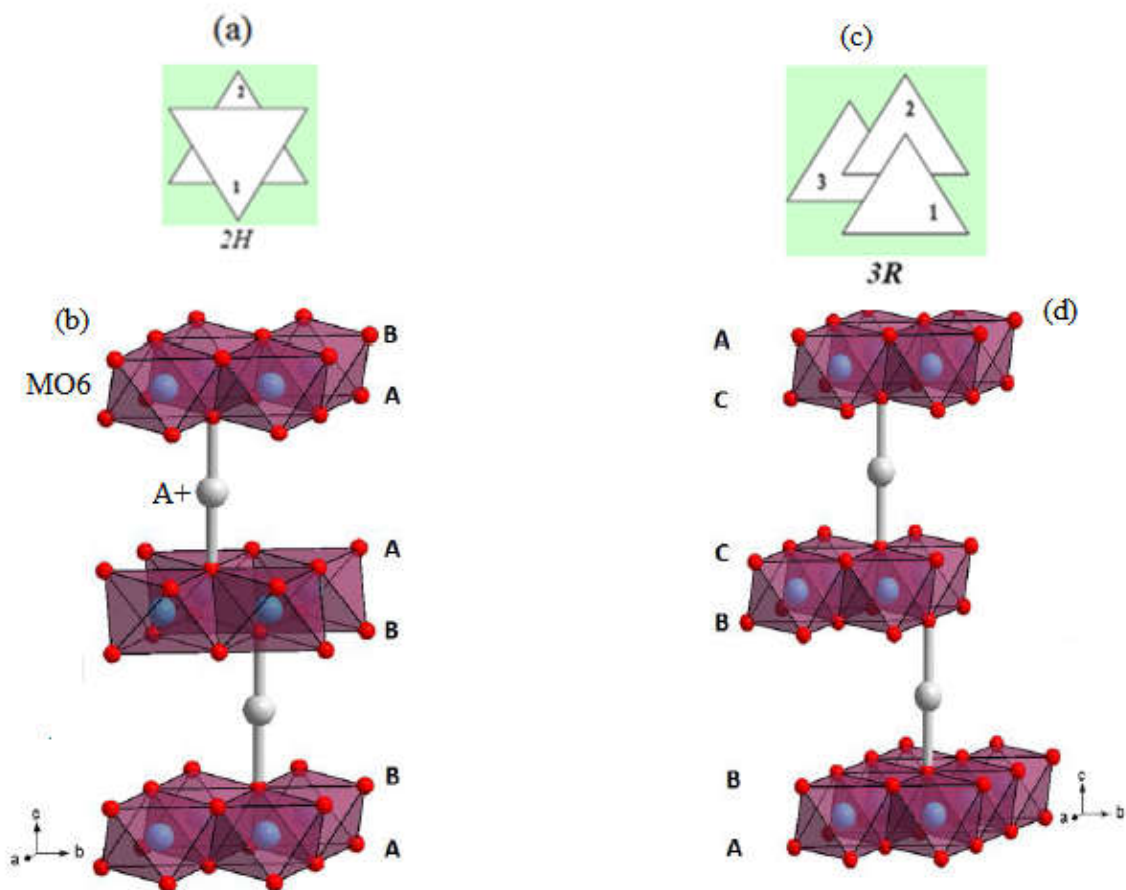
qui correspondent, respectivement, à un polytype rhomboédrique (3R) de groupes d'espace R-3m et un polytype hexagonal (2H) de groupes d'espace  $P6_3/mmc$ . La différence entre les deux polytypes réside dans la troisième couche.



**Figure I.5 :** Représentation des séquences d'empilement compact dans les polytypes : (a) 3R et (b) 2H du composé  $CuAlO_2$ .

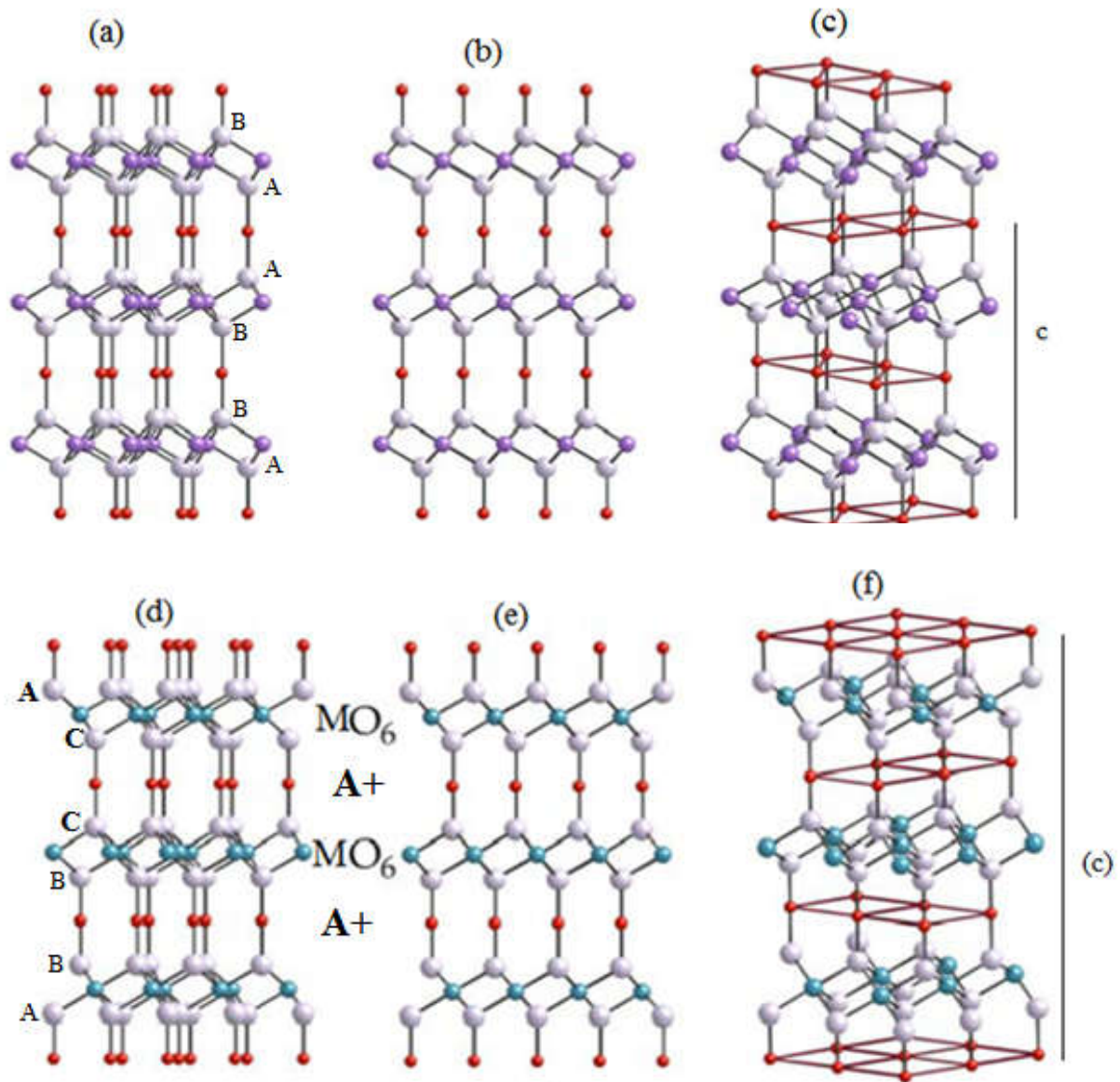
En fait, la principale différence entre les polytypes 2H et 3R réside dans l'orientation des couches successives  $[MO_6]$ . La delafossite 2H a ses couches octaédriques tournées de  $180^\circ$  les unes par rapport aux autres et par conséquent, la structure est décrite avec deux blocs de base: A-B et B-A (Figure. I.6.a et b) [14]. Alors que dans la delafossite 3R, ces couches ont la même orientation et la structure est décrite avec trois blocs: A-B, B-C et C-A (figure . I.6.c et d) [14], où les lettres A à C indiquent les trois positions triangulaires habituelles dans un empilement compact d'oxygène.

En raison de cette différence d'empilement, une transformation de la structure 2H en 3R n'est pas possible par un processus topotactique et nécessite de rompre les liaisons M-O.



**Figure 1.6:** Représentation schématiques de l'arrangement des octaèdres dans (a) 2H et (c) 3R. Représentations des séquences d'empilement d'oxygène dans (b) 2H et (d) 3R.

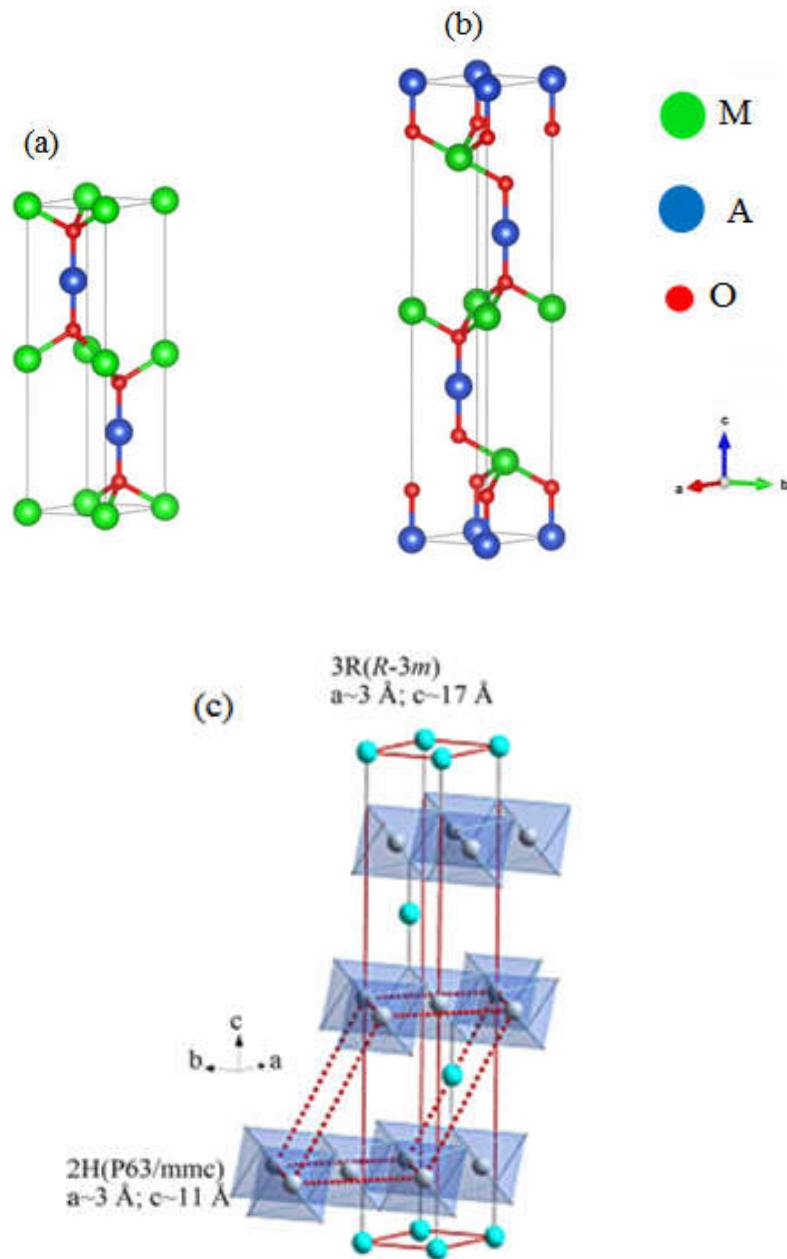
Les figures I.7(a-f) montrent des représentations des deux polytypes de la structure delafossite. Les figures I.7. b et e donne respectivement une projection sur le plan (110) des deux polytypes 2H et 3R.



**Figure 1.7:** La structure delafossite. (a) polytype 2H ; (b) Projection de polytype 2H sur le plan (110); (c) Empilement des deux couches dans 2H. (d) Polytype 3R ; (e) Projection de polytype 3R sur le plan (110); (c) Empilement des trois couches dans 3R [12].

## III.4. La maille élémentaire

Les mailles élémentaires des deux polytypes, 2H et 3R, sont représentées respectivement aux figures I.8. a et b. Notons que la valeur du paramètre de maille  $a$  dans les deux polytypes est  $\approx 3\text{Å}$ , par contre la valeur de  $c$  vaut  $\approx 17\text{Å}$  pour le polytype 3R et  $11\text{Å}$  pour le polytype 2H (Figure. I.8.c).



**Figure I.8:** Représentations des mailles élémentaires des polytypes (a) 2H, (b) 3R et (c) 2H et 3R [24].

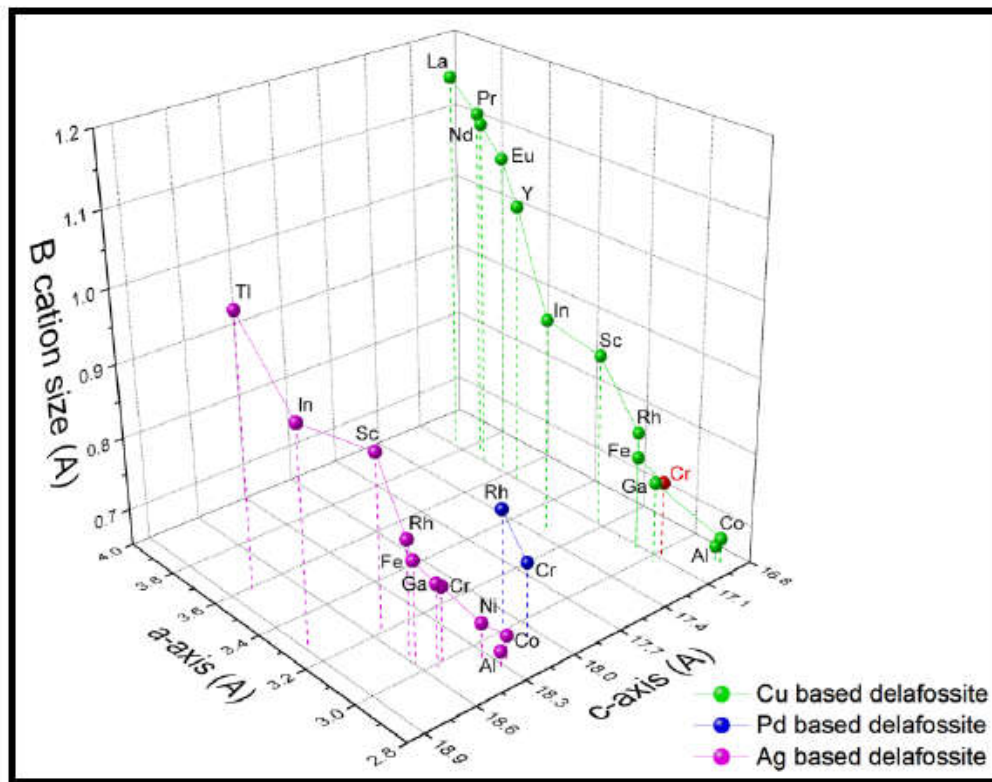
Il faut bien signaler que le polytype le plus fréquemment rencontré est le 3R, et seulement quelques delafossites, dont M appartient au groupe IB, présentent le polytype 2H comme  $\text{CuAlO}_2$ ,  $\text{CuScO}_2$  ou encore  $\text{CuYO}_2$  [15]. Notons aussi qu'un exemple d'étude [17], qui a été mené sur les delafossites de type  $\text{CuMO}_2$  dont M est pris de deux groupes différents, IIIA et IIIB, a révélé que les delafossites du groupe IIIA et IIIB se stabilisent respectivement dans les structures rhomboédriques et hexagonales.

Un polytype 6H a également été rapporté pour les delafossites  $\text{AgFeO}_2$ ,  $\text{AgCoO}_2$  et  $\text{AgCrO}_2$  [16] qui combine les deux polytypes 3R et 2H.

### III.5. Paramètre de maille

Les paramètres de maille dans la delafossite peuvent être corrélés avec les tailles des cations A et M, qui influencent les distances O-A-O, M-O, A-A ou M-M [19]. Dans la delafossite, toutes les liaisons O-A-O sont strictement parallèles à l'axe c, on s'attend à ce que la valeur de paramètre a varie selon l'interaction A-A ou M-M. Expérimentalement, il apparaît que le paramètre de maille le long de l'axe a dépend de préférence des cations M (Figure. I.9). Ceci est principalement attribué à la plus grande taille des cations M par rapport aux cations A, conduisant à une répulsion M-M plus élevée et donc à une augmentation des paramètres de maille de l'axe a. Plus encore, la charge + III sur M par rapport à + I sur A, a également influencé la plus forte répulsion M-M [18]. De plus, le paramètre de maille a est égal à la longueur des arêtes des octaèdres  $[\text{MO}_6]$ . Il est donc directement corrélé au rayon du cation M.

Le paramètre de maille le long de l'axe c est fixé en grande partie par la longueur de la liaison O-A-O. En raison de la nature répulsive des cations  $\text{M}^{3+}$  le long des arêtes octaédriques partagés, une distorsion se produit, entraînant un raccourcissement des distances interatomiques entre les anions d'oxygène. Lorsque le rayon du cation M augmente, la distance M-O augmente tandis que la distance de contact O-O reste relativement inchangée. Par conséquent, une augmentation de la taille des cations M a peu d'impact sur le paramètre de maille c (Figure. I.9).



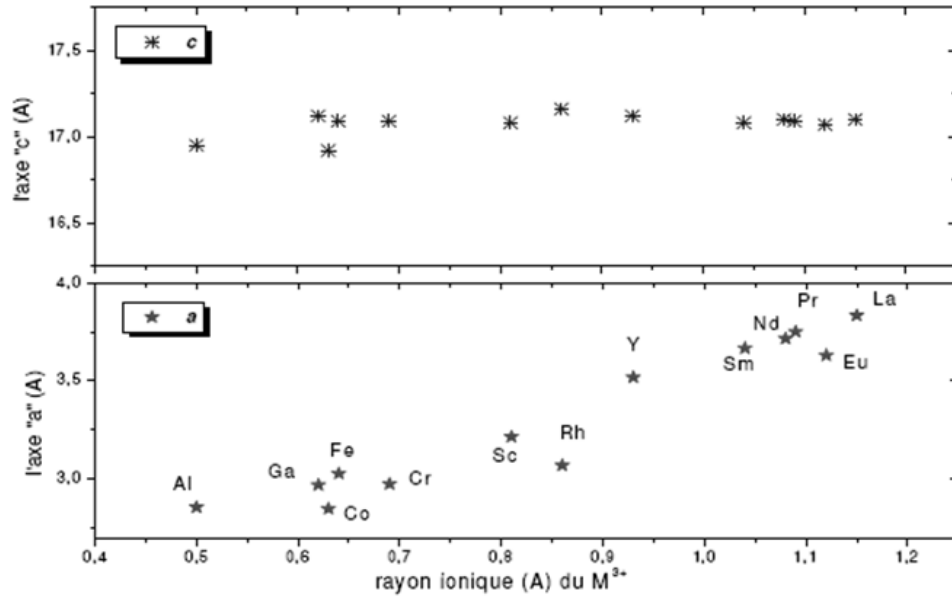
**Figure I.9:** Influence des cations M sur les paramètres de maille a et c de la delafossite [19].

#### IV. La famille des delafossite de cuivre

En ce qui concerne les oxydes de type delafossite  $A^+M^{3+}O_2$  avec l'ion  $Cu^+$  dans le site « A », il existe actuellement beaucoup de composés qui contiennent sur le site de « M » une grande variété d'éléments allant de petits cations dont le rayon ionique est compris dans l'intervalle 0.54-0.67Å, jusqu'à des grands cations de lanthanide (0.95Å-1.16Å)

Dans cette série de composés, comme on l'observe dans la figure I.10, la valeur du paramètre de maille « a » augmente lorsque la taille de cation  $M^{3+}$  croît, alors que le paramètre « c » reste quasiment inchangé.

Le Tableau I.2 récapitule les données structurales de quelques composés  $CuMO_2$ ,  $CuM^{II}_{0.5}M^{IV}_{0.5}O_2$  et  $CuM^{II}_{1/3}M^{III}_{1/3}M^{IV}_{1/3}O_2$  de structure delafossite connus.



**Figure I.10:** La variation des paramètres de maille en fonction de la valeur de rayons ioniques  $M^{3+}$  pour les composés  $Cu^+M^{3+}O_2$  [20].

**Tableau I.2 :** Données structurales des composés delafossite  $\text{CuMO}_2$  [20].

<i>Composé</i>	$r(M_{VI}^{3+})$ (Å)	<i>Polytype</i>	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)
CuAlO <sub>2</sub>	0,535	3R	2,8571	16,940
		2H	2,8630	11,314
CuCoO <sub>2</sub>	0,610	3R	2,8488	16,920
CuCrO <sub>2</sub>	0,615	3R	2,9750	17,096
CuGaO <sub>2</sub>	0,620	3R	2,9750	17,154
CuFeO <sub>2</sub>	0,645	3R	3,0351	17,166
CuRhO <sub>2</sub>	0,665	3R	3,0740	17,094
CuSeO <sub>2</sub>	0,745	3R	3,2204	17,100
		2H	3,2230	11,413
CuInO <sub>2</sub>	0,800	3R	3,2922	17,338
CuYO <sub>2</sub>	0,900	3R	3,5330	17,136
		2H	3,5310	11,418
CuEuO <sub>2</sub>	0,947	3R	3,6300	17,080
CuSmO <sub>2</sub>	0,958	3R	3,6500	17,030
CuNdO <sub>2</sub>	0,983	3R	3,7100	17,090
CuPrO <sub>2</sub>	0,990	3R	3,7500	17,050
CuLaO <sub>2</sub>	1,032	3R	3,8300	17,100
CuCo <sub>0,5</sub> Ti <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub>	0,675	3R	3,0330	17,183
		2H	3,0177	11,449
CuCu <sub>0,5</sub> Ti <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub>	0,668	3R	3,0350	17,163
		2H	3,0400	11,460
CuNi <sub>0,5</sub> Sn <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub>	0,690	3R	3,0090	17,240
CuNi <sub>0,5</sub> Ti <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub>	0,648	3R	3,1170	17,329
CuNi <sub>1/3</sub> V <sub>2/3</sub> O <sub>2</sub>	0,637	3R	2,9865	17,191

## V. Les compositions mixtes

### V.1. Substitution mixte de cation M

La coordination octaédrique du site de cation M dans la structure de la delafossite lui permet d'accueillir des cations trivalents ayant un large rayon de propagation, de  $\sim 0,5$  à plus de  $1,0$  Å. Cette large gamme de taille des cations permet la substitution d'une une paire à charge compensée dans le site tout en maintenant la charge ionique globale  $+3$  [12]. De telles substitutions pourraient inclure un mélange 1: 1 de cations  $2+ / 4+$  ou  $1+ / 5+$  ou un mélange 2: 1 de cations  $2+ / 5+$ . En plus d'augmenter le nombre de composés delafossite disponibles, ces substitutions ont également le potentiel de propriétés électriques, optiques et magnétiques améliorées.

À ce jour, les delafossites à base de cuivre avec des sites de cation M mélangés se répartissent en trois catégories générales [12]: (1) un mélange 2: 1 d'un cation divalent avec



de l'antimoine pentavalent (ex :  $\text{CuMn}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}\text{O}_2$ ), 2) un mélange homogène de cations  $2+ / 4+$  (ex :  $\text{CuCo}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ ) et (3) un mélange de deux cations  $3+$  (ex :  $\text{CuFe}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_2$ ). Il a été trouvé que la substitution sur le site M par deux cations trivalents donne des nouveaux composés de structure delafossite avec des propriétés meilleures que les composés qui contiennent un seul cation.

## V.2. Substitution mixte de cation A [21].

Il existe peu d'exemples de compositions mixtes du type  $(A/A')\text{MO}_2$  avec A et A' des éléments différents intercalés dans le même espace interfeuillet. En effet, que ce soit par synthèse directe ou par échange ionique, les réactions auront plus tendance à donner deux phases  $\text{AMO}_2$  et  $\text{A}'\text{MO}_2$  différentes plutôt qu'une phase mixte  $\text{A}_{x-y}\text{A}'_y\text{MO}_2$ .

Dans des espaces interfeuillets différents on trouve par exemple l'oxyde lamellaire mixte  $\text{Li}_{0.43}\text{Na}_{0.36}\text{CoO}_2$ .

## VI. Propriétés des composés de structure delafossite et leurs applications

### VI.1. Propriétés

- Les oxydes à structure delafossite peuvent avoir des comportements électriques différents selon leur composition. Leur comportement peut être soit métallique lorsque le cation A est du platine ou palladium (comme  $\text{PtCoO}_2$  et  $\text{PdCoO}_2$ ) soit semi-conducteur quand A est du cuivre ou de l'argent (comme  $\text{AgMO}_2$  et  $\text{CuMO}_2$ ). Ceci est dû au fait que la bande de valence est à moitié remplie en raison de l'état d'oxydation du  $\text{Pd}^{+1}$  ;  $\text{Pt}^{+1}$  et de configuration  $d^9$ , comparé à une valence  $d^{10}$  remplie pour  $\text{Cu}^{+1}$  et  $\text{Ag}^{+1}$ .
- L'existence de liaisons linéaires O-A-O dans la structure delafossite lui confère des propriétés mécaniques propres, et en particulier un coefficient d'expansion thermique négatif, c'est à dire une augmentation du volume de la maille cristalline quand la température décroît [13].
- Certains matériaux  $\text{CuMO}_2$  absorbent dans le domaine du visible et sont étudiés pour leurs propriétés de photocatalyse et de photodissociation de l'eau.
- Les delafossites présentent une maille triangulaire antiferromagnétique qui engendre un phénomène de frustration magnétique [22].
- Quelques composés  $\text{CuMO}_2$  ont un intérêt pour la luminescence du fait de la présence de cations  $\text{Cu}^+$  [22].

- Ces matériaux peuvent présenter des coefficients Seebeck importants, potentiellement intéressants pour la thermoélectricité [22].
- Leur structure lamellaire permet l'insertion d'atomes de lithium et donc d'envisager d'utiliser ces matériaux pour le stockage de l'énergie [22].

## VI.2. Application

Les oxydes de type Delafossite  $\text{Cu}^I\text{M}^{\text{III}}\text{O}_2$  avec  $\text{M} = (\text{Fe}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{Cr} \dots)$  en raison de leur large gamme de propriétés et de l'abondance de leurs éléments constitutifs dans la nature ont été étudiés pour plusieurs applications telles que :

1-Les oxydes conducteurs transparents de type p (TCO) [23].

2-Dispositifs électroniques transparents[36].

3-Cellules solaires à colorant [25].

4-Des photoélectrodes [26].

5-Des catalyseur et photo-catalyseurs [27].

6-Matériaux Antibactériens [28].

7-Luminescence [29].

8-Détection de gaz et de température [30].

9-Magnétique et électrique [31].

10-Stockage d'énergie [32].

11-Stockage d'oxygène [33].

12-La réduction de l'eau [34].

13-La thermoélectricité et la supraconductivité [35].

Nous avons choisis de détaillé 2 applications importantes de ces matériaux delafossite, à titre d'exemple la première et la cinquième des applications citées ci-dessus :

- ❖ TCO : Comme on la dit précédemment (cf. p.1), ce n'est réellement qu'en 1997 que l'intérêt des scientifiques à l'égard des composés structure delafossite a explosé, à la

suite de la découverte de Kawazoe et al. [2] de la conductivité de type p rapportée dans un film mince transparent de  $\text{CuAlO}_2$ . Les oxydes transparents conducteurs de type p (TCO pour Transparent Conducting Oxide) forment une classe de matériaux combinant deux propriétés : la conduction électrique et la transmittance (transparent) dans le domaine visible de la lumière. Ils sont déjà largement industrialisés et utilisés en tant qu'électrodes transparentes dans de nombreuses applications comme les écrans plats, les panneaux photovoltaïques, les dégivrateurs de vitres dans les automobiles, les dissipateurs d'électricité statique des photocopieurs, les écrans tactiles, les vitrages "intelligents" ou toutes autres applications optoélectroniques (Figure. I.11).



**Figure II.11:** Illustration de quelques applications des TCO[22].

- ❖ Concernant la cinquième application, qui est la photocatalyse, elle sera détaillée théoriquement au chapitre II, et expérimentalement au chapitre III,

*Bibliographie:*

- [1] : M.C. Friedel, C. R. Hebd. Séances Acad. “Sur une combinaison naturelle des oxydes de fer et de cuivre, et sur la reproduction de l’atacamite”, Sci 77 211, (1873).
- [2]: A.F. Rogers, Am. J. “Delafossite, a cuprous metaferrite from Bisbee, Arizona”. Sci., 35 290, (1913)
- [3]: A.F. Rogers, Am. Mineral., “Delafossite from Kimberly, Nevada”. 6 102, (1922).
- [4]: W. Soller, A.J. Thomson, Phys. “The crystal structure of cuprous ferrite”. Rev., 47 644, (1935).
- [5]: A. Pabst, Am. Mineral., “Notes on the structure of delafossite”. 31 539, (1946).
- [6]: R.D. Shannon, D.B. Rogers, C.T. Prewitt, Inorg. Chem. “Chemistry of noble metal oxides. I. Syntheses and properties of  $ABO_2$  delafossite compounds”. 10 713, (1971) .
- [7]: C.T. Prewitt, R.D. Shannon, D.B. Rogers, Inorg. Chem., “Chemistry of noble metal oxides. II. Crystal structures of  $PtCoO_2$ ,  $PdCoO_2$ ,  $CuFeO_2$ , and  $AgFeO_2$ ”. 10 719, (1971) .
- [8]: D.B. Rogers, R.D. Shannon, C.T. Prewitt, J.L. Gillson, Inorg. Chem., , “Chemistr of noble metal oxides. III. Electrical transport properties and crystal chemistry of  $ABO_2$  compounds with the delafossite structure”. 10 723, (1971).
- [9]: H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, Nature, “P-type electrical conduction in transparent thin films of  $CuAlO_2$ ”. 389 939, (1997).
- [10]: R.D. Shannon, Acta Crystallogr. A, “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides”. 32 751, (1976).
- [11]: B.V. Beznosikov, K.S. Aleksandrov, J. Structural Chem., 50 (2009) 102,  
“Prediction of compounds in the family of delafossite”.
- [12] : M. Anne Gillispie “Metal oxide-based transparent conducting oxides” these de l’université Iowa State 2006.
- [13] : F. Damay « Structures cristallines et magnétiques de composés multiferroïques à topologie triangulaire » Habilitation à Diriger des Recherches, Université Paris-Sud, 2011
- [14] : S. Rao POPURI « Etude expérimentale des relations structure effets de dimensionnalité dans des oxydes de cobalt et de vanadium » thèse de doctorat, Université Bordeaux, 2012.
- [15] : B.U. Köhler, M. Jansen, Z. Anorg. Allg. Chem., “Darstellung und strukturdaten von "delafossiten"  $CuMO_2$  (M = Al, Ga, Sc, Y)”. 543 73, (1986).

[16] :W. Von Stählin, R.H. Oswald, Z. Anorg. Allg. Chem., “Polytypie bei doppeloxiden: AgCoO<sub>2</sub>, AgFeO<sub>2</sub>, AgCrO<sub>2</sub>”.373 713, (1970).

[17]: N. Muhammad, Huda,\* Yanfa Yan, Aron Walsh, Su-Huai Wei, and Mowafak M. Al-Jassim Group-IIIA versus IIIB delafossites: Electronic structure study PHYSICAL REVIEW B 80, 035205, 2009.

[18]: J. Li, A. W. Sleight, C. Y. Jones, and B. H. Toby, “Trends in negative thermal expansion behavior for AMO<sub>2</sub> ( A=Cu or Ag ; M=Al , Sc , In , or La ) compounds with the delafossite structure,” J. Solid State Chem., vol. 178, pp. 285–294, 2005.

[19]: J. CREPELLIERE « METALORGANIC CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION OF P-TYPE DELAFOSSITE CUCRO<sub>2</sub> SEMICONDUCTOR THIN FILMS: CHARACTERIZATION AND APPLICATION TO TRANSPARENT P-N JUNCTION » Thèse de doctorat à l' Université du Luxembourg, 2016.

[20] : v. Ovidiu Garlea « Synthèse et étude de la structure et des propriétés physiques de composés MCuO<sub>2+δ</sub> de type Delafossite excédentaires en oxygène » thèse de doctorat de l'université de Grenoble, 2011.

[21] : R. Berthelot « Contribution à l'étude électrochimique du système P2-NaxCoO<sub>2</sub> : synthèse et caractérisation de nouveaux oxydes lamellaires ordonnés (A/A')CoO<sub>2</sub> (A, A' = Li,Na, Ag) » these de l'université de Bordeaux-2010.

[22] : L. Maeva, « Etude de phases delafossite CuFe<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> : vers de nouveau TCO de type p » Thèse de doctorat de l'université de toulouse, 2010.

[23]:10. F. Benko ,A.A., Koffyberg F.P.P. Preparation and opto-electronic properties of semi-conducting CuCrO<sub>2</sub>. Mater. Res. Bull.21:753–757. 1986.

[24]: P. Barquinha, Martins R., Pereira L., Fortunato E. Transparent Oxide Electronics: From Materials to Devices. John Wiley & Sons, Ltd.; Hoboken, NJ, USA: 2008.

[25] : A Renaud., Cario L., Deniard P., Gautron E., Rocquefelte X., Pellegrin Y., Blart E., Odobel F., Jobic S. Impact of Mg Doping on Performances of CuGaO<sub>2</sub> Based p-Type Dye-Sensitized Solar Cells. J. Phys. Chem. C. ;118:54–59,2014.

[26]: A. Wuttig, Krizan J.W., Gu J., Frick J.J., Cava R.J., Bocarsly A.B. The effect of Mg-doping and Cu nonstoichiometry on the photoelectrochemical response of CuFeO<sub>2</sub>. J. Mater. Chem. A. ;5:165–171. 2017.

- [27]: K. Toyoda, Hinogami R., Miyata N., Aizawa M. Calculated Descriptors of Catalytic Activity for Water Electrolysis Anode: Application to Delafossite Oxides. *J. Phys. Chem. C.* ;119:6495–6501, 2015.
- [28]: T.W. Chiu, Yang Y.C., Yeh A.C., Wang Y.P., Feng Y.W. Antibacterial property of  $\text{CuCrO}_2$  thin films prepared by RF magnetron sputtering deposition. *Vacuum.* ;87:174–177, 2013.
- [29] : J.P. Doumerc, Parent C., Chao Z.J., Le Flem G., Ammar A. Luminescence of the  $\text{Cu}^+$  ion in  $\text{CuLaO}_2$ . *J. Less Common Met.* ;148:333–337, 1989.
- [30]: E. Elgazzar, Tataroğlu A., Al-Ghamdi A.A., Al-Turki Y., Farooq W.A., El-Tantawy F., Yakuphanoglu F. Thermal sensors based on delafossite film/*p*-silicon diode for low-temperature measurements. *Appl. Phys. A.* 122:617, 2016
- [31]: M. Uhrmacher Attili RN, Lieb KP, Winzer K, Mekata M “Perturbed angular correlation measurements in 2D spin-frustrated  $\text{CuFeO}_2$ ”, *Phys Rev Lett.*; 76(25):4829-4832. 17 Jun 1996.
- [32]: J. Shu, Zhu X., Yi T. “ $\text{CuCrO}_2$  as anode material for lithium ion batteries”, *Electrochim. Acta.* ;54:2795–2799, 2009.
- [33]: X. Huang. Ni C., Zhao G., Irvine J.T.S. “Oxygen storage capacity and thermal stability of the  $\text{CuMnO}_2\text{--CeO}_2$  composite system”, *J. Mater. Chem. A.* ;3:12958–12964, 2015.
- [34]: A.K. Díaz-García, T. Lana-Villarreal, R. Gómez, “Sol–gel copper chromium delafossite thin films as stable oxide photocathodes for water splitting”, *J. Mater. Chem.* ; 3:19683–19687, 2015.
- [35] : C .Taddee, T. Kamwanna, Amornkitbamrung V, “Characterization of transparent superconductivity Fe-doped  $\text{CuCrO}_2$  delafossite oxide”, *Appl. Surf. Sci.* ;380:237–242, 2016.
- [36]: E .Taieb, A. Mongi, S. Pierre, B. S. Abdelhamid “ Structural and Magnetic Properties of Substituted Delafossite-Type Oxides  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_2$ ” , *World Journal of Condensed Matter Physics* Vol.3 No.1(2013).



**Chapitre II :**

**Techniques Expérimentales**

## I. Introduction

De nombreuses voies de synthèse existent pour la formation de composés de différentes structures (Delafossite, spinelle, pérovskite,...). Le choix d'une de ces voies dépend de l'utilisation de ces oxydes car il affecte directement la morphologie du solide et donc ses propriétés [1]. Ce chapitre est consacré en premier lieu à la description des méthodes de préparation, et en deuxième lieu aux techniques de caractérisation.

## II. Méthodes de préparation

La chimie du solide offre divers modes de préparation des oxydes mixtes, on trouve deux voies principales : la préparation par la réaction à la voie solide (céramique) et par la voie humide qui contient plusieurs techniques (synthèse par co-précipitation, méthode sol gel, hydrothermale...). Dans ce travail, nous référerons à la définition de synthèse par réaction à la voie solide.

### II.1. Synthèse par réaction à la voie solide (céramique)

C'est le mode de préparation le plus classique, très utilisé dans l'industrie. Il consiste à faire un mélange de plusieurs oxydes solides qui s'effectue en milieu alcoolique à l'aide d'un broyeur à une température inférieure à leurs températures de fusion de telle sorte que la réaction s'effectue à l'état solide. Une telle réaction se produit d'abord à l'interface entre les grains des solides, puis se poursuit par diffusion des réactifs du cœur vers l'interface réactionnelle. L'obtention d'un mélange homogène composé des particules à faible taille facilitera ensuite la cinétique de la réaction. La poudre est ensuite soumise à des traitements thermiques successifs jusqu'à l'obtention d'une seule phase [2]. L'avantage de cette technique est qu'elle est assez facile et rapide à maître en œuvre, car elle ne nécessite aucune préparation antérieure des précurseurs. La granulométrie des particules joue un rôle très important sur la vitesse de la réaction et sur l'homogénéité du composé obtenu, car la diffusion à l'état solide est lente. On peut compenser ceci en faisant des broyages intermédiaires [3]. Les étapes décrivant cette méthode sont :

#### a) Matières premières

Elles sont constituées d'oxydes, de carbonates, de nitrates, etc. Une poudre idéale peut être décrite comme étant formée de grains de petite taille (de l'ordre du 1  $\mu\text{m}$ ), de forme régulière, avec une répartition de taille très étroite. La pureté ainsi que



celle d'éventuels ajouts sont contrôlés. Le problème principal concernant les matières premières de base, qui sont sous forme de poudres, est la difficulté d'évaluer les paramètres fondamentaux traduisant la réactivité du matériau vis-à-vis des autres avec lesquels il est amené à réagir, l'histoire thermique du matériau joue ainsi un rôle très important.

### b) Mélange, Broyage

Il s'agit d'une des phases essentielles du cycle d'élaboration d'un solide. C'est également au cours de cette opération que l'on obtient une répartition uniforme des précurseurs. Les poudres sont pesées suivant les quantités stœchiométriques prévues par l'équation de réaction puis broyées manuellement, à l'aide d'un mortier (Fig. II.1), pendant un certains temps jusqu'à l'obtention d'une poudre fine. .



a)



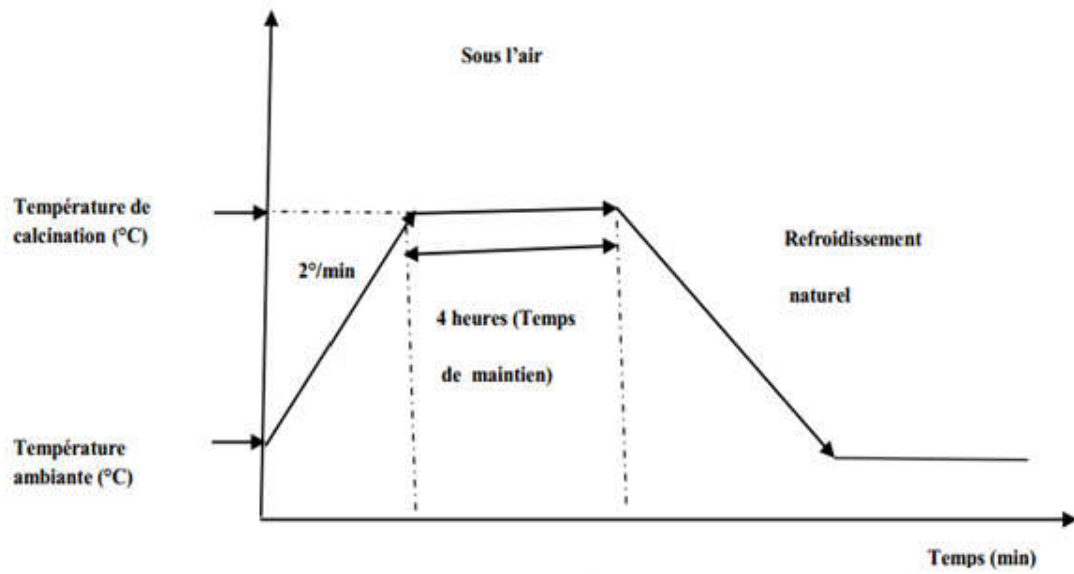
b)

**Figure II.1 :** Mortier et pilon a) en porcelaine et b) en verre, utilisés pour le broyage manuel des poudres.

### c) Calcination

Dans ce but, les matériaux sont soumis à un cycle thermique (Fig. II.2), éventuellement sous atmosphère contrôlée, au cours duquel ils vont, par des phénomènes de diffusion en phase solide, réagir et former la phase recherchée. Au cours de cette réaction il y a dégagement de dioxyde de carbone ou de dioxyde d'oxygène et éventuellement d'un peu de vapeur d'eau.

Pour la calcination on utilise un four programmable de la marque Nabertherm - D 2804-Lilienthal/Bremen (Fig. II.3). La variation de la température de cette appareil est située entre 25°C et 1200°C.



**Figure II.2 :** Diagramme de la variation de la température du four.



**Figure II.3 :** Four de calcination de type Nabertherm.

**d) Rebroyage**

Après le traitement thermique, la poudre est rebroyée afin de réduire la taille des grains, de l'homogénéiser et augmenter sa réactivité. La poudre est alors soumise à des caractérisations structurales ou à d'autres traitements thermiques à haute température, afin d'obtenir les phases recherchées [3].

**e) Problèmes rencontrés**

Un certain nombre de problèmes liés à cette technique peuvent survenir, ils sont énumérés dans le tableau suivant :

**Tableau II.1 : Problèmes et causes liés à la méthode céramique [3]**

Problèmes possibles	Causes
Défauts d'homogénéité	Mélange mal préparé, particules de trop grande taille, mauvaise diffusion
Taille de grains trop élevée	Apparition d'une phase liquide (température trop élevée), cristallisation des grains avec grossissement
Nombreuses phases parasites (impuretés)	Défaut de précision des pesées, réaction incomplète (maintien en température trop bref ou température trop basse)
Mauvaise distribution des constituants	Mauvaise homogénéité du mélange, broyage inefficace.
Impuretés extrinsèques	Pollution par le broyeur où la nacelle, four pollué par des oxydes volatils (Pb, Bi, Li) etc.) ou réaction avec l'humidité atmosphérique.

**f) Les avantages et les inconvénients de cette méthode**

La synthèse par voie solide est le procédé industriel le plus largement employé puis qu'il est plus direct et donne des poudres fines avec des tailles de grains très fine, mais elle présente quelques inconvénients :

- Elle n'est pas économique car elle utilise les oxydes qui sont très coûteux.
- La réaction est parfois incomplète et la poudre calcinée contient généralement des agglomérats.
- Le broyage sec de mélange peut engendrer des défauts de contamination [4]

**III. Méthodes de caractérisation****III.1. Méthode des poudres- Diffraction des rayons X**

La diffraction des rayons X par des échantillons poly cristallins est probablement la technique de caractérisation la plus utilisée dans le domaine de la science des matériaux.

La connaissance des propriétés structurales et microstructurales des échantillons pulvérulents ou poly cristallins s'avèrent, en effet, nécessaire dans de nombreuses applications. C'est ainsi que la diffraction par les poudres joue un rôle primordial dans l'étude des propriétés physiques, mécaniques et chimiques des matériaux. Cette méthode nous permet de vérifier l'état d'avancement de la réaction et la pureté de nos échantillons. L'objectif final étant la détermination structurale, autrement dit la recherche des positions atomiques dans la maille cristalline [5].

**III. 1.1. Principe de fonctionnement**

Cette technique de base à toute étude cristallographique repose sur les deux faits suivants :

- structure périodique du cristal.
- nature électromagnétique des rayons X.

Le matériau est bombardé par un faisceau de rayons X monochromatiques et parallèles de longueur d'onde connue produit par une anticathode de cuivre. L'échantillon est placé au centre d'un dispositif rotatif et tourne lui-même d'un mouvement uniforme autour de l'axe

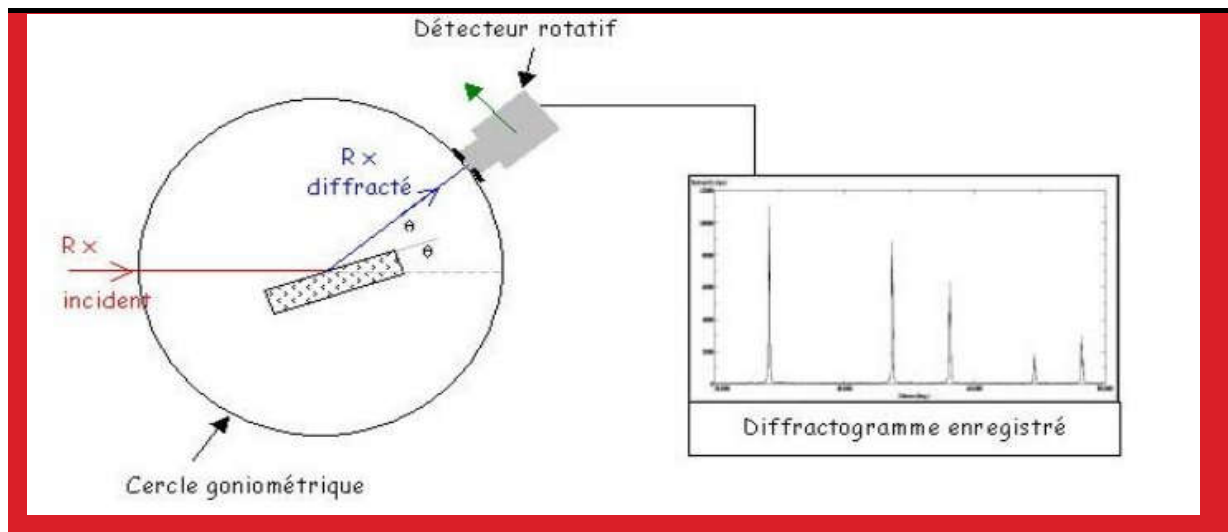
situé dans son plan (cercle goniométrique). Le faisceau incident qui se diffracte sur la structure cristalline du matériau vérifie la loi de Bragg :

$$2. d_{hkl} \cdot \sin(\Theta) = \lambda$$

Avec:  $d_{hkl}$ : distance réticulaire

$\Theta$  : angle de Bragg (rad)

$\lambda$  : longueur d'onde du faisceau incident (Å)



**Figure II.4:** Principe du diffractomètre à poudre.

Le cercle goniométrique mesure l'intensité du rayonnement X diffracté sur le matériau. L'enregistrement réalisé est la courbe de l'intensité des rayons X diffractés en fonction des angles de diffraction. Un détecteur tourne autour du même axe de l'échantillon. L'angle mesuré par le déplacement du compteur sera  $(2\Theta)$ . Le rayon diffracté sera transmis sous forme de signal qui est enregistré sous forme de diagramme (Fig. II.4).

### III.1.2. L'appareillage

L'appareil utilisé est un diffractomètre en poudre (D8 Advance Bruker) au sein du laboratoire des rayons X de l'université de Biskra (Fig. II.5). En utilisant le rayonnement  $K\alpha$  d'une anticathode en cuivre dont la longueur d'onde est égale à  $1.54056\text{\AA}$  et il fonctionne sous une tension de 40 KV et un courant de 40 mA. Les profils des raies seront mesurés à l'aide d'un système automatique de comptage point par point avec un pas de  $0.02^\circ$  pendant un temps de comptage de 2 secondes sur un domaine angulaire compris entre  $10^\circ$ -  $90^\circ$ .



**Figure II.5 :** Vue générale sur le diffractomètre de rayons X.

### III.1.3. Analyse d'un diagramme de diffraction X sur poudre

Pour identifier la phase, dans notre poudre, on compare les valeurs observées aux valeurs classées du fichier ASTM et/ou publiées dans les articles. On compare d'abord les pics correspondant aux intensités les plus élevées [6,7].

L'indexation d'un diagramme de diffraction consiste à définir les plans auxquels correspond chaque réflexion. Après l'indexation du diagramme de poudre, on obtient une liste des valeurs observées des pics associées à leurs intensités  $I$ . Généralement,

l'identification d'une phase à partir d'un spectre enregistré est relativement difficile. Ceci est dû principalement au :

**1-Décalage des pics** : le décalage des pics par rapport aux positions calculées crée des problèmes lors de l'identification, ce décalage a deux sources :

- Zéro du goniomètre : qui résulte d'un mauvais réglage de l'appareil alors que les appareils actuels sont stables et n'ont pas besoin d'être réglés.
- Hauteur de l'échantillon : si la surface de l'échantillon ne se trouve pas à un niveau bien précis (surface de référence) l'angle de déviation du faisceau diffère de l'angle calculé, les pics seront donc décalés d'un écart qui est fonction de  $\theta$  (décalage non uniforme).

**2- Les contraintes** : qui sont des forces internes de la matière, elles induisent des déformations de la maille cristalline et donc un décalage dans la position des pics induits par ces contraintes, on peut déduire l'état de contraintes de l'échantillon par :

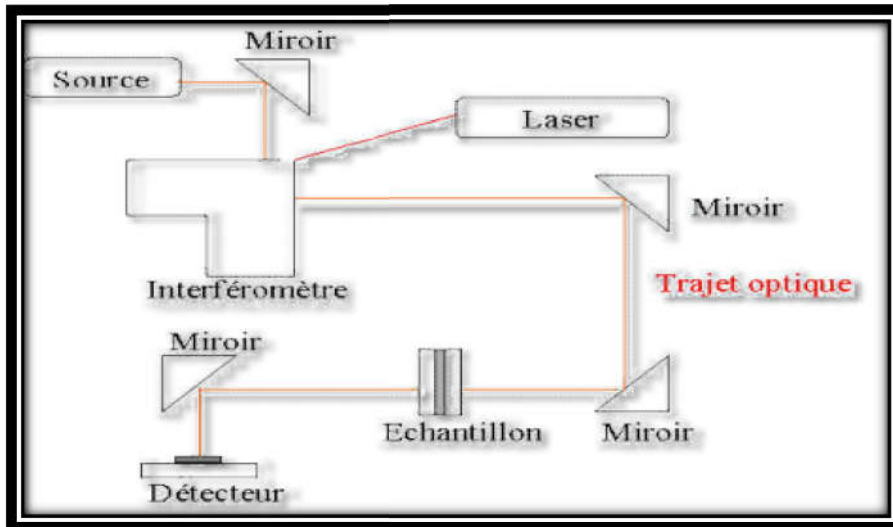
- Variation des hauteurs des pics : ce phénomène ne gêne en général l'identification d'une phase que lorsqu'il conduit à la disparition de certains pics.
- Existence ou formation de phases en très petites quantités : qui conduit à la génération des très petits pics dans le diffractogramme souvent noyés dans le bruit de fond.

### III.2. Spectromètres infrarouge

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une méthode d'identification basée sur l'absorption par l'échantillon. Cette technique peut donner des renseignements sur des particularités des structures puisque la fréquence de vibration cation-oxygène dépend de la masse du cation, de la forme de la liaison cation-oxygène et du paramètre de maille. Les liaisons vont donc vibrer à des fréquences différentes. Une création de tables d'absorption s'effectue. En observant cette absorption pour une fréquence donnée, on est capable d'en déduire la nature de la liaison.

### III. 2.1. Principe de fonctionnement

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. La figure II.6 décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.



**Figure II.6 :** Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

Le faisceau infrarouge, provenant de la source, est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente.

Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la Séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique. Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme, c'est à dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir.



### III.2.2. L'appareillage

L'appareil utilisé est un spectromètre à transformée de Fourier FTIR-8400S de type SGIMADZU dans le domaine de longueurs d'ondes compris entre 4000 - 400cm<sup>-1</sup> (Fig. II.7).



**Figure II.7 :** Vue générale de spectromètre infrarouge.

### III.2.3. L'analyse des spectres infrarouges

Pour analyser l'échantillon, 0.001g de la poudre à analysée et 0.2g de KBr seront préparés. Sous pressions on forme une pastille translucide, ensuite analysé à l'aide d'un spectromètre à Transformée de Fourier. Des modes de vibrations spécifiques et caractéristiques des liaisons chimiques seront effectuées par le rayonnement infrarouge. On compare le rayonnement incident et celui transmit par l'échantillon pour identifier les espèces chimiques présentes [8].

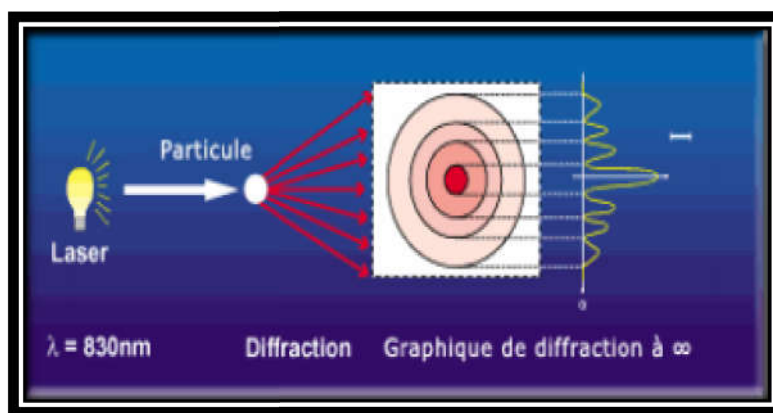
### III.3. Granulométrie laser

La granulométrie laser est une technique créée dans les années 1970. La granulométrie a pour but la mesure de la taille des particules élémentaires qui constituent les ensembles de grains de substances diverses, telles que farines, poudres, sables, etc., et la définition des fréquences statistiques des différentes tailles de grains dans l'ensemble étudié.

### III.3.1. Principe de fonctionnement

La granulométrie laser est une technique d'analyse basée sur la diffraction de lumière. D'après la théorie de Fraunhofer :

- On considère des particules sphériques non poreuses et opaques.
- Diamètre des particules supérieur à la longueur d'onde.
- Les particules sont suffisamment distantes entre elles.
- Les particules sont animées d'un mouvement aléatoire.
- Toutes les particules présentent une diffraction d'efficacité identique.



**Figure II.8 :** Schéma d'une granulométrie laser.

Lorsqu'un faisceau laser éclaire une particule, on observe des franges de diffraction. Selon Fraunhofer [9], l'intensité du rayonnement diffracté et l'angle de diffraction sont en fonction de la taille des particules. Plus la particule est petite plus l'angle de diffraction est grand (Fig. II.8).

### III.3.2. L'appareillage

L'appareil utilisé est une granulométrie laser pour poudre de type (Mastersizer 2000 Malvern) qui peut mesurer des suspensions entre 0.02 à 2000  $\mu\text{m}$  (Fig. II.9).



**Figure II.9 :** Vue générale de Granulométrie laser.

### III.3.3. L'analyse des courbes granulométriques

Pour analyser les échantillons par la granulométrie, il faut d'abord les diluer par l'eau. Comme l'eau provoque une diffraction, on la considère comme un bruit de fond. Donc, dans une étape, on mesure ce bruit seul et le compare par les différentes diffractions. Un rayon laser traverse les particules créent la courbe qui donne la taille des grains et leur distribution volumique.

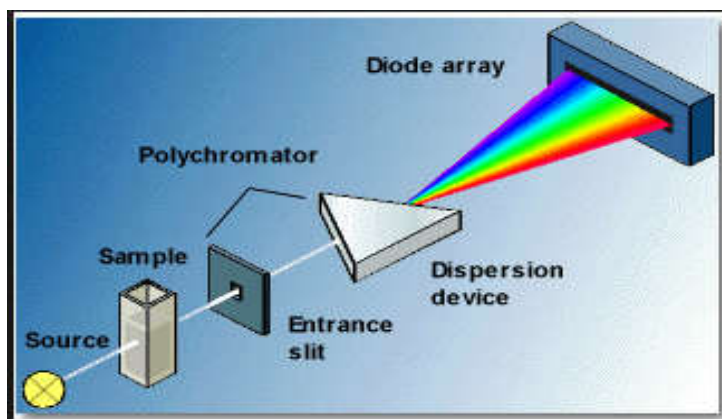
### III.4. Spectroscopie d'absorption UV-Visible

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance d'une substance chimique donnée, généralement en solution.

Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour passer d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine du visible, de 350 à 800 nm et de l'ultra-violet entre 200 et 350 nm.

L'analyse spectro photométrique est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu en fonction de la variation de la concentration du constituant de ce milieu, la lumière utilisée est sensiblement monochromatique (Fig. II.10).

L'information fournie par cette spectroscopie lorsqu'elle est combinée à l'information fournie par les données spectrales IR conduit à des propositions structurales précieuses [10].



**Figure II.10:** Schéma de blocs du spectrophotomètre UV-visible à faisceau unique.

### III.4 .1. Principe

Son principe est basé sur la mesure de la différence entre lumière incidente et lumière transmise par la solution. En effet, lorsqu'une lumière d'intensité  $I_0$  passe à travers cette solution une partie de celle-ci est absorbée par le soluté, et l'autre partie sera transmise avec une intensité  $I$  inférieure à  $I_0$ . L'absorbance, est une valeur positive, sans unité. Elle est d'autant plus grande que l'intensité transmise est faible. L'absorbance est définie comme suit:

$$A = \log (I_0/I) = -\log T \quad (\text{Eq. 1})$$

$$T : \text{ est la transmittance définie par la relation: } T = (I/I_0) \quad (\text{Eq. 2})$$

Avec:  $I_0$ : Intensité lumineuse incidente.

$I$  : Intensité lumineuse transmise

La loi de Beer-Lambert (**Eq. 3**), indique que pour une longueur d'onde  $\lambda$ , l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration et à la longueur du trajet optique (épaisseur de la solution traversé par la lumière).

$$A_\lambda = \log (I_0/I) = \epsilon_\lambda \cdot \ell \cdot c \quad (\text{Eq. 3})$$

$A_\lambda$ : Absorbance ou densité optique à une longueur d'onde  $\lambda$  (sans unité).

$\epsilon$ : Coefficient d'extinction molaire, il dépend de la longueur d'onde  $\lambda$  et de la nature chimique de l'entité (L/mol/cm).

$\ell$ : Longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuve utilisée (cm).

$C$  : Concentration de la substance absorbante (mol/L).

Ainsi, pour une solution contenant plusieurs substances absorbantes, l'absorbance de la solution est la somme de leurs absorbances [11].

### III.4 .2. L'appareillage

Les analyses pour nos échantillons, en solution, ont été réalisées sur un spectromètre UV-Visible de type Perkin Elmer Lambda 25 UV (Fig. II.11).



**Figure II.11:** Spectrométrie UV-visible type "Perkin Elmer Lambda 25 UV".

### III.5. La photo catalyse

**En plus de l'étude structurale qui sera réaliser sur nos matériaux, nous avons trouvé qu'ils présentent des propriétés photocatalytiques, c'est pour cela nous allons détailler dans ce qui suit cette technique puis l'appliquer à nos échantillons dans le chapitre III.**

La photo catalyse est, depuis plusieurs années, considérée par les scientifiques et les industriels comme un procédé de dépollution de faibles teneurs en polluants organiques très efficace et d'un coût acceptable pour améliorer la qualité de l'environnement. Ce n'est cependant que très récemment que des procédés commerciaux ont vu le jour [12].

#### III.5.1. Définition

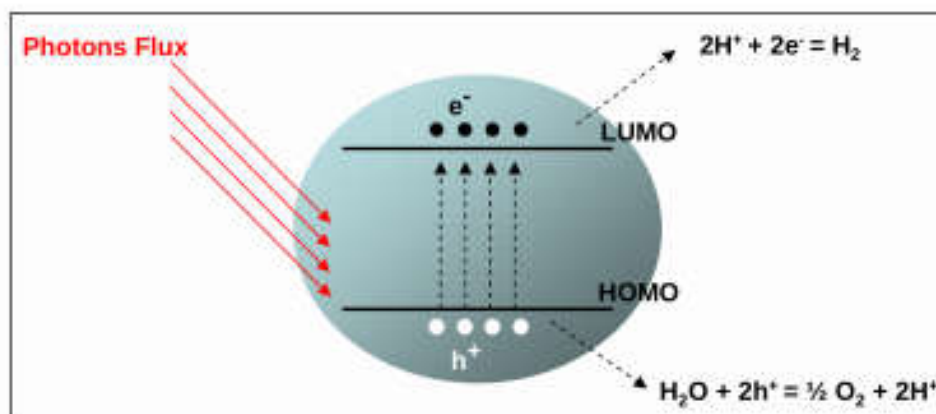
La photocatalyse est un procédé de catalyse hétérogène. En effet, la réaction de catalyse est initiée par une matière pulvérulente non miscible aux réactifs et ne se produit qu'à la surface du catalyseur. C'est un phénomène naturel qui repose sur l'activation d'un semi-conducteur par la lumière.

### III.5.2. Les photo catalyseurs

Les photo catalyseurs sont des matériaux semi-conducteurs dont l'absorption de photons permet de promouvoir un électron depuis la bande de valence vers la bande de conduction alors séparées énergétiquement par une bande interdite appelée gap. De cette promotion naît alors au sein du matériau une paire dite électron-trou qui sera à l'origine de réactions d'oxydoréduction composés adsorbés à sa surface, générant de fait des espèces radicalaires dont ( $\text{OH}^\bullet$ ) au fort pouvoir oxydant. Le photocatalyseur lui-même n'est pas dégradé mais permet d'augmenter considérablement la vitesse de la réaction.

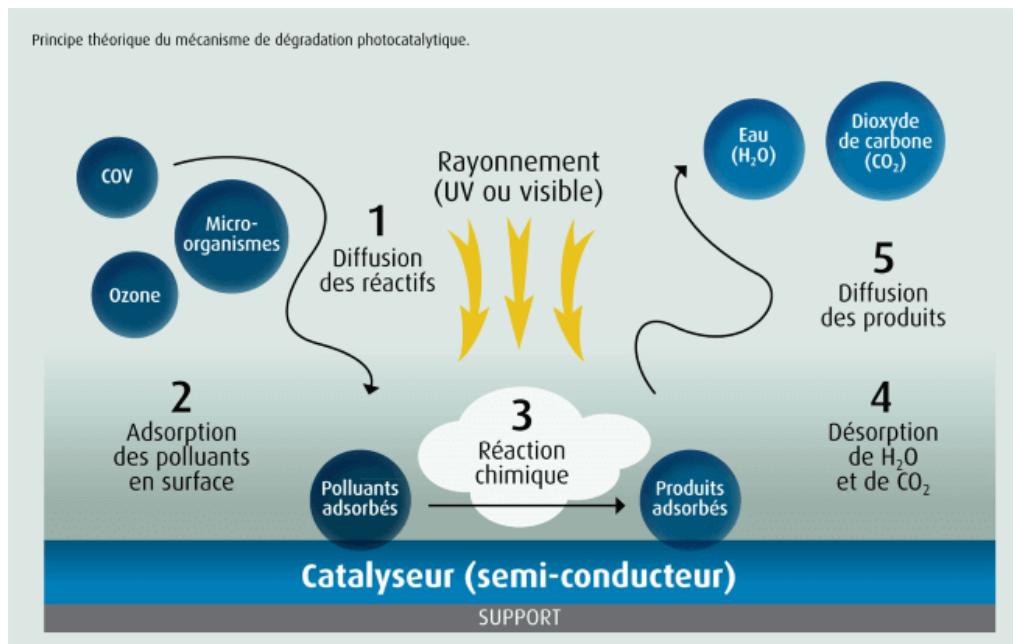
### III.5.3. Principe

Sous l'action d'un rayonnement lumineux (solaire ou artificiel principalement ultraviolets [13]), en présence d'oxygène et d'humidité, un semi-conducteur (SC) absorbe des photons d'énergie supérieure à la valeur de sa bande interdite ( $h\nu > E_g$ ), un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction, créant un site d'oxydation (trou  $h^+$ ) et un site de réduction (électron  $e^-$ ) (Fig. II.12). Les trous  $h^+$  réagissent avec les donneurs d'électrons tels que  $\text{H}_2\text{O}$ , les anions  $\text{OH}^-$  et les produits organiques R adsorbés à la surface du semi-conducteur en formant  $\text{OH}^\bullet$  et  $\text{R}^\bullet$ . Les électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que le  $\text{O}_2$  pour former des radicaux superoxydes  $\text{O}_2^{\bullet -}$  et par la suite  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Ainsi, l'absorption de photons permet la production d'espèces oxydantes ou réductrices en surface du semi-conducteur. Ces espèces générées (principalement des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  très oxydants) dans l'environnement proche du catalyseur à partir de l'eau et de l'oxygène de l'air, provoquent la destruction partielle ou complète de la majorité des composés organiques par attaque des liaisons chimiques. La demi-vie des radicaux étant extrêmement courte, ils ne sont pas exportés à distance de la surface active.



**Figure II.12 :** Schéma de principe de la photocatalyse.

Le processus de la photocatalyse hétérogène peut se décomposer en 5 étapes indépendantes comme tout procédé de catalyse hétérogène [14] illustrés sur la Figure II.13.



**Figure II.13 :** Les étapes de processus de la photocatalyse.

### III.5.4. Application

Cette technique laisse entrevoir un large champ d'applications :

- Traitement de l'eau ; contre les colorants organiques, les pesticides non-minéraux, certains engrais, les virus et bactéries), de l'air (désodorisation...) et comme agent antibactérien [15].
- Traitement de l'air : son assainissement, sa désodorisation.
- Application médicales : elles semblent possibles (par exemple pour traiter des cellules infectées).

- Application industrielles : Du verre autonettoyant utilise déjà ce principe, associé dans ce cas à une seconde propriété : la superhydrophilie. De nombreux usages sont à l'étude, dont par exemple un « textile lumineux photocatalytique » [16].

### **III. 5.5. L'appareillage**

Pour les testes photocatalytique on utilise un photocatalyseur (notre échantillon) avec des rayons solaire comme source de lumière pour dégrader le polluant organique (colorant). Grâce à un spectro photomètre UV-visible de type lambda25 perkin Elmer (cf. Fig. II.11), on mesure directement les densités optiques correspondantes à la longueur d'onde d'absorption maximale de chaque échantillons (cete méthode donne des résultat excellente pour dégradation d'un polluant)



*Bibliographie:*

- [1] : B.Ievasseur, « Effet des cations A et B dans la structure pérovskite  $ABO_3$  sur la catalyse de l'oxydation du méthanol », Thèse doctorat, université Laval Québec, 2009.
- [2] : R.Henna et D.Bouroga, « matériaux céramique de type PZT : Synthèse et caractérisation », mémoire de fin d'étude, université Mohamed Khider Biskra, 2011.
- [3] : A. Aydi, « Elaboration et caractérisation diélectrique de céramique ferroélectrique et/ou relaxeur de formule  $SnO_3-NaNbO_3$  ( $M = Ba, Ca$  »), Thèse de doctorat, université Bordeauxl, (2005).
- [4]: Z.J. Xu, R.Q. Chu, G.R. Lia, Xin Shaob and Q.R. Yina, Preparation of PZT powders and ceramics via a hybrid method of sol-gel and ultrasonic atomization. *Materials Science and Engineering*, 113-118, (2004).
- [5] : K.Rida, Synthèse et caractérisation et propriétés catalytique des oxydes  $La_{1-x}M_xCrO_3$  ( $M = Sr$  et  $Ce$ ), Thèse doctorat, université Mentheri de Constantine, 2008.
- [6] : G.Berti, R.Deihez, S.Noval, B.Peplinski, E.Tolle, J.Verollet, standardisation of Xray powder diffraction methods, *Master.Scie.Form.* 443-444. P31-34 (2004).
- [7] : R.Ouahes, *Eléments de radiocristallographie* (1984).
- [8] : S. Fatma, Synthèse et caractérisation d'un matériau de structure pérovskite à base de lathane, mémoire de fin d'étude, université Mohamed Khider Biskra, 2011.
- [9] : Site internet : <http://www.cilas.com/principe-de-granulométrie.html>.
- [10] : B. El-Hachmi, Caractérisation structurale et optique de couches minces formées par des agrégats des nanocristaux de ZnO. Mémoire de Magister.
- [11] : S. Helali, Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B) (Doctoral dissertation, Université Claude Bernard-Lyon I). (2012).
- [12] : M. Faure., Gérardin, F., Zahraa, O., Rastoix, O., & André, J. C. Photocatalyse et applications en dépollution: quelques problèmes avant une industrialisation sûre. *Environnement, Risques & Santé*, 8(4), 335-342. (2009).
- [13] : H. CARRE, *La Photocatalyse : technologie de dépollution pour améliorer le cadre de vie, respirer, bâtir, et rénover dans le respect de l'environnement*, Fédération Française de la Photocatalyse. (2008).
- [14] : J. M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis today*, 53(1), 115-129. (1999).

[15] : <https://www.teqoya.fr/technologie-purification-air-photocatalyse/>

[16] : R. Degrave, Étude multi-échelle d'un écoulement fluide/poreux avec réaction hétérogène: application à la dépollution en textile lumineux photocatalytique (Thèse de doctorat, Toulouse, INSA). (2015).



# Chapitre III

## Résultats et Discussions

## I. Introduction

Pour étudier un matériau, il faut tout d'abord définir les étapes de formations, identifier les constituants et suivre le protocole expérimental de la préparation de ce matériau. Dans notre étude tous les composés  $\text{CuAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$  ont été préparés par voie solide.

Nous exposerons, dans ce chapitre, la synthèse et la caractérisation des phases

$\text{CuAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$  par la diffraction des rayons X (DRX), l'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), granulométrie laser et par l'UV-visible. Pour conclure, une étude de l'activité photo catalytique du composé  $\text{CuCrO}_2$  et une discussion des résultats obtenus seront exposées.

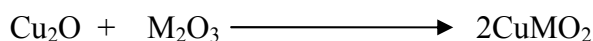
## II. Méthode de synthèse des composés

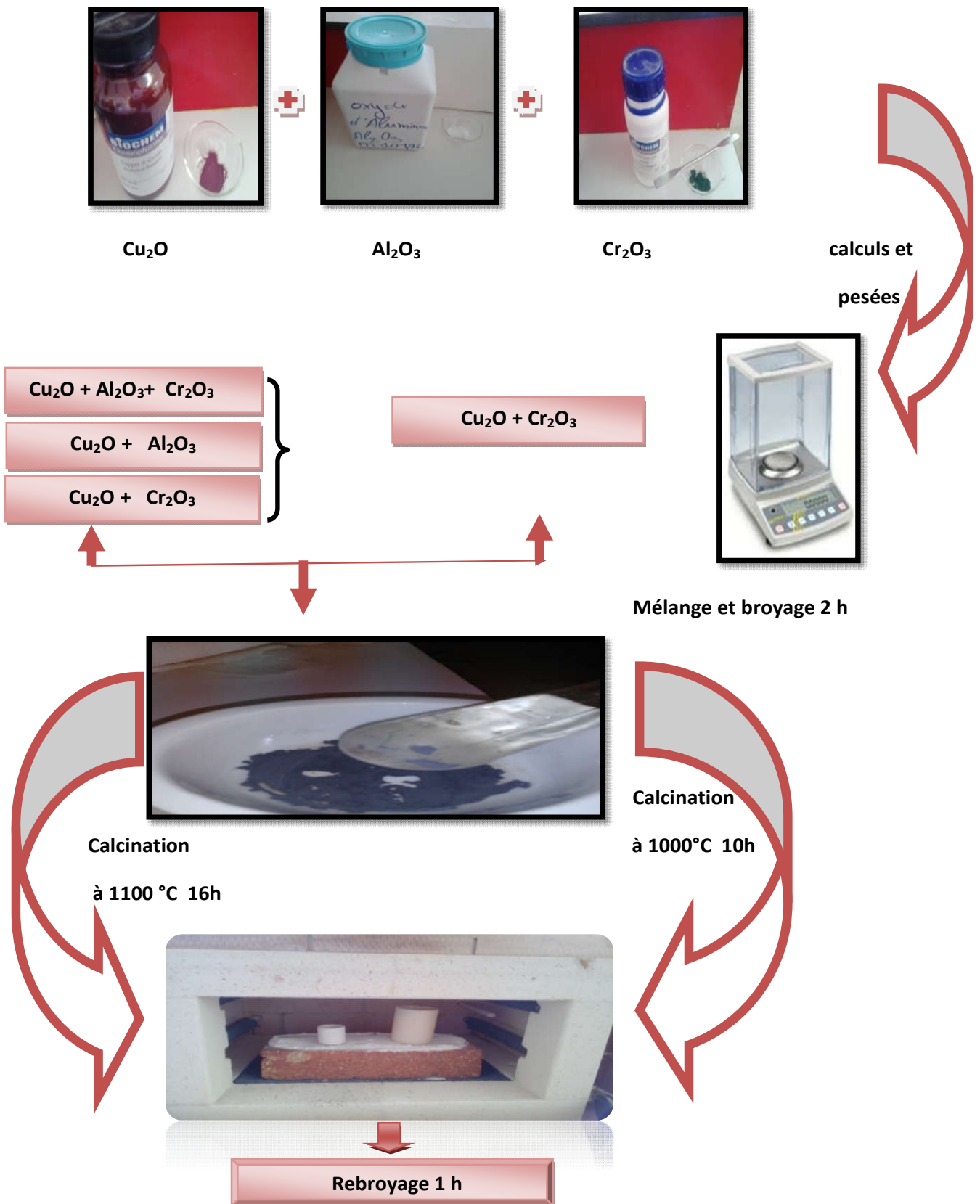
### II.1. Voie solide

Les échantillons dopés et non dopés de  $\text{CuMO}_2$  ont été préparé par une méthode de réaction à l'état solide sous air. Les réactifs  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , ont été utilisés comme matières premières. La quantité stœchiométrique de matières premières a été pesé selon  $\text{CuAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$  avec ( $x = 0, 0.2, 0.6$  et  $1$ ), bien broyé (pendant 2h) dans un mortier en verre, puis calciné à  $1100^\circ\text{C}$  pendant 16h dans l'air (pour  $\text{CuAlO}_2$ ,  $\text{CuAl}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_2$ ,  $\text{CuAl}_{0.4}\text{Cr}_{0.6}\text{O}_2$ ) et pondant 10h à  $1000^\circ\text{C}$  pour  $\text{CuCrO}_2$ .

Les étapes de cette synthèse sont résumées dans la figure III.1.

Il faut noter que la réaction principale qui se produit est :





**Figure III.1:** Les étapes de synthèse des composés  $\text{CuAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$  par la voie solide.

## II.2. Caractéristiques des produits de départ

### ➤ L'oxyde de cuivre, $\text{Cu}_2\text{O}$ :

Appelé également oxyde cuivreux ou cuprite (état naturel). Parmi les oxydes de métaux de transition,  $\text{Cu}_2\text{O}$  a été très étudié pour ses propriétés, sa non-toxicité, son faible coût, son abondance sur terre et parce qu'il est facile à synthétiser. Les applications actuelles de  $\text{Cu}_2\text{O}$  se concentrent principalement sur les capteurs chimiques, les cellules solaires, les batteries, la catalyse et la photocatalyse [1].  $\text{Cu}_2\text{O}$  est un semi-conducteur à gap direct, naturellement de type p avec une largeur de bande interdite de 2,17 eV.



L'oxyde cuivreux est couramment utilisé comme pigment rouge dans les verres, son groupe d'espace  $\text{Pn}3\text{m}$  [2].

### ➤ L'oxyde de chrome :

Appelé vert de chrome. C'est un composé chimique de formule  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  on le trouve naturellement dans un minéral rare il est utilisé comme pigment vert. Il est insoluble dans l'eau [3,4].



### ➤ L'oxyde d'aluminium :

L'alumine ou oxyde d'aluminium de formule chimique  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Il est utilisé comme matériau réfractaire (résistant à des températures très élevées) et comme céramique.



Ces oxydes ont été utilisés avec un degré de pureté qui dépasse 90% (Tab. III.1).

**Tableau III.1** : La pureté des oxydes de départ.

Les réactifs	La pureté (%)
Cu <sub>2</sub> O	90
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.99

### III. Méthodes de caractérisation des composés CuAl<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>2</sub>

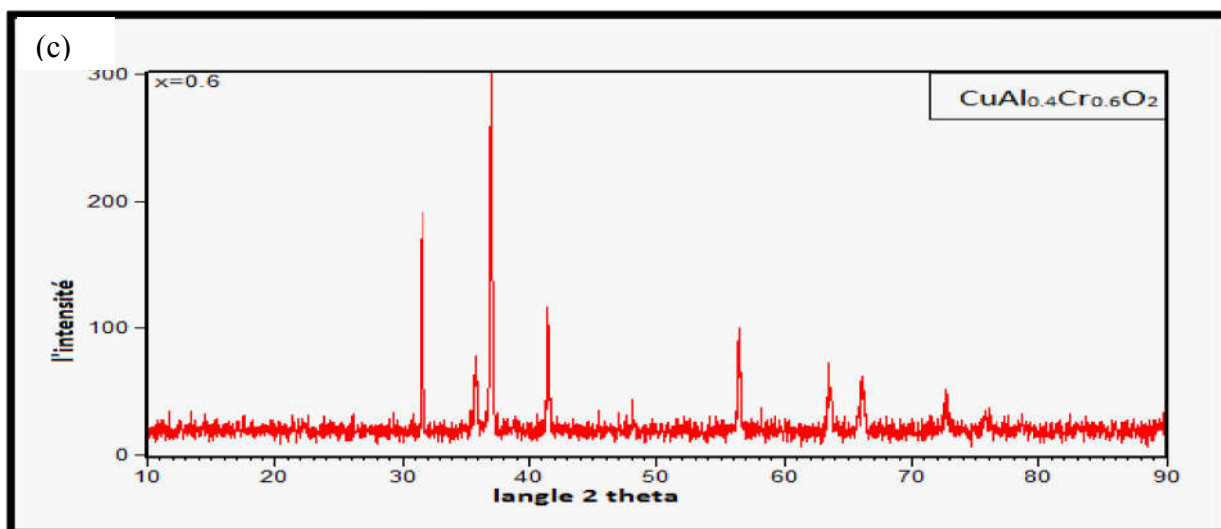
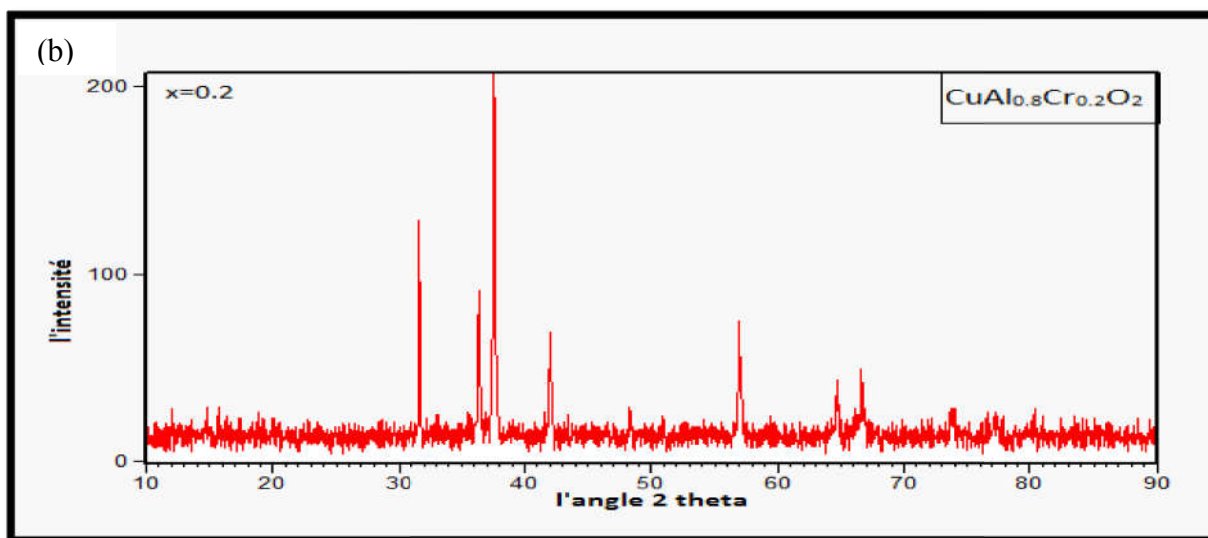
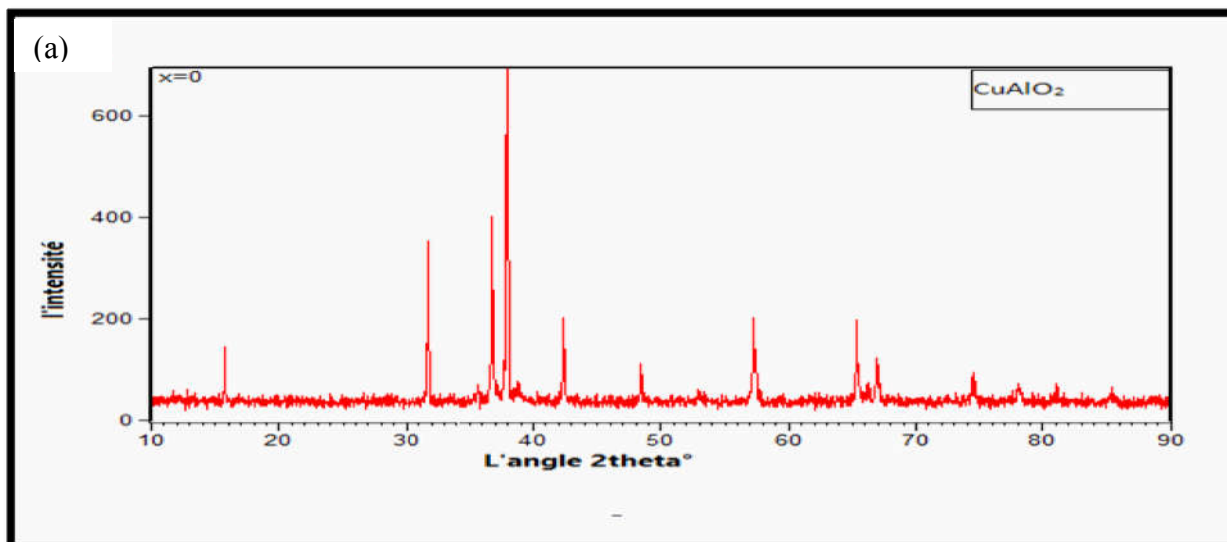
#### III.1. Analyse par la diffraction des rayons X

L'analyse de diffraction a été effectuée sur les quatre échantillons. Nous avons nommé les échantillons comme suit :

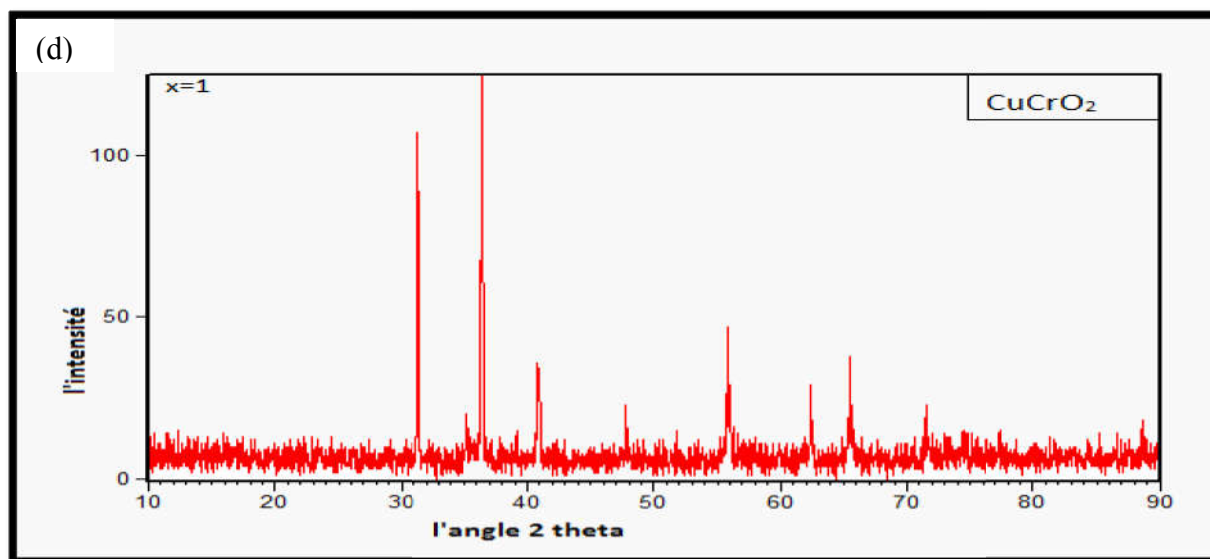
**Ech.1** : CuAlO<sub>2</sub>, **Ech.2** : CuAl<sub>0.8</sub>Cr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>, **Ech.3** : CuAl<sub>0.4</sub>Cr<sub>0.6</sub>O<sub>2</sub>, **Ech.4** : CuCrO<sub>2</sub>.

L'ensemble des diffractogrammes relatifs aux échantillons a été effectué sur un diffractomètre en poudre de type (D8 Advance Bruker) en utilisant le rayonnement K $\alpha$  d'une anticathode dont la longueur d'onde est égale à 1.54056 Å. Les profils des raies ont été mesuré à l'aide d'un système automatique de comptage point par point avec un pas de 0.02° pendant un temps de couplage de 2 secondes sur un domaine angulaire compris entre 10° - 90°.

Les figures III.2 a, b, c, d illustrent les diagrammes de diffractions des rayons X des quatre échantillons.





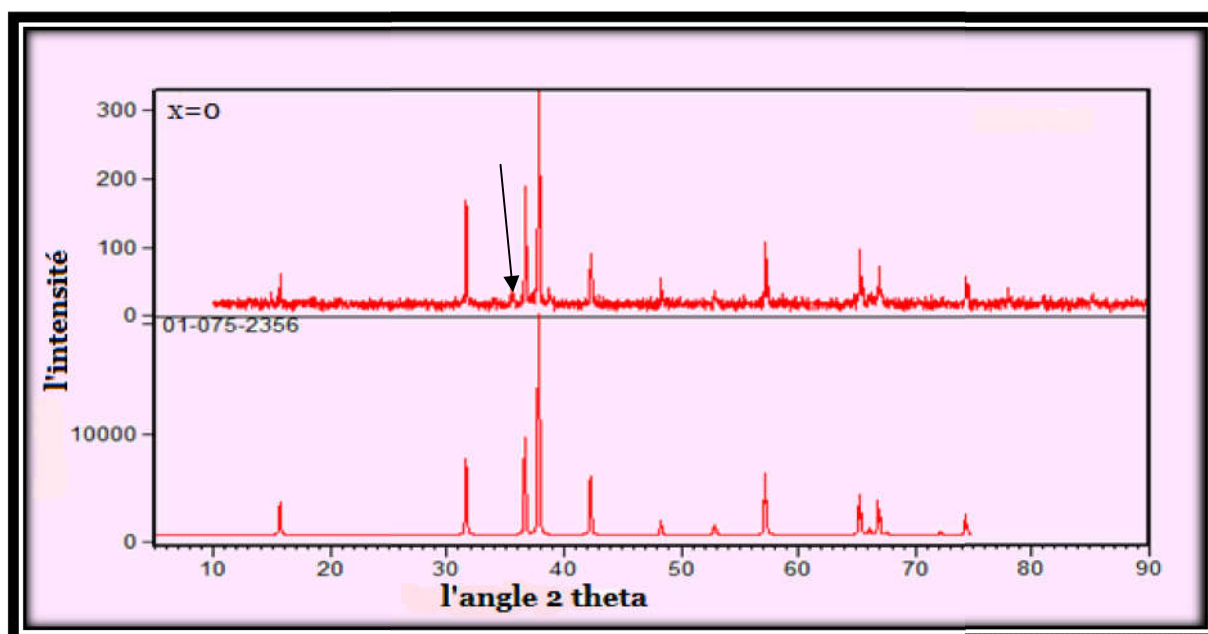


**Figure III.2 :** Diffractogramme des échantillons  $\text{CuAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ . (a)  $x = 0$  :  $\text{CuAlO}_2$ , (b)  $x=0.2$  :  $\text{CuAlO}_2$ , (c)  $x = 0.6$  :  $\text{CuAlO}_2$  et (d)  $x= 1$  :  $\text{CuCrO}_2$ .

Les valeurs observées de  $2\theta$  sont comparées aux fiches ASTM de ce type de composés, nous avons trouvé :

❖ **Pour le composé  $\text{CuAlO}_2$  (E1) :**

On comparant les spectres de diffraction de l'échantillon E1 avec celui de la fiche ASTM N° 01-075-2356 (Figure. III.3), on remarque que notre composé présente bien la structure delafossite. En fait tous les pics caractéristiques de la phase sont présents, on note aussi la présence d'un faible pic (indiqué par la flèche sur la figure) qui peut être attribuée à la phase  $\text{CuO}_2$ . Etant donné que l'intensité de ce pic est très faible, donc la concentration de l'impureté est très faible, nous pouvons considérer que notre échantillon  $\text{CuAlO}_2$  est pur.



**Figure III.3 :** Comparaison des diffractogrammes de l'échantillon  $\text{CuAlO}_2$  avec celui de la fiche ASTM de  $\text{CuAlO}_2$ .

Les positions des pics en  $2\theta$  ainsi que les indices des plans (hkl) correspondants calculés par le logiciel celref sont reportés dans le tableau III.2.a, les valeurs théoriques tirées de la fiche ASTM sont donnés dans l'annexe n°1.

Ainsi, notre composé cristallise dans un système Rhomboédrique de groupe d'espace R-3m avec les paramètres indiqués dans le tableau III.2.b.

**Tableau III.2.a:** Liste des pics de diffraction pour E1.

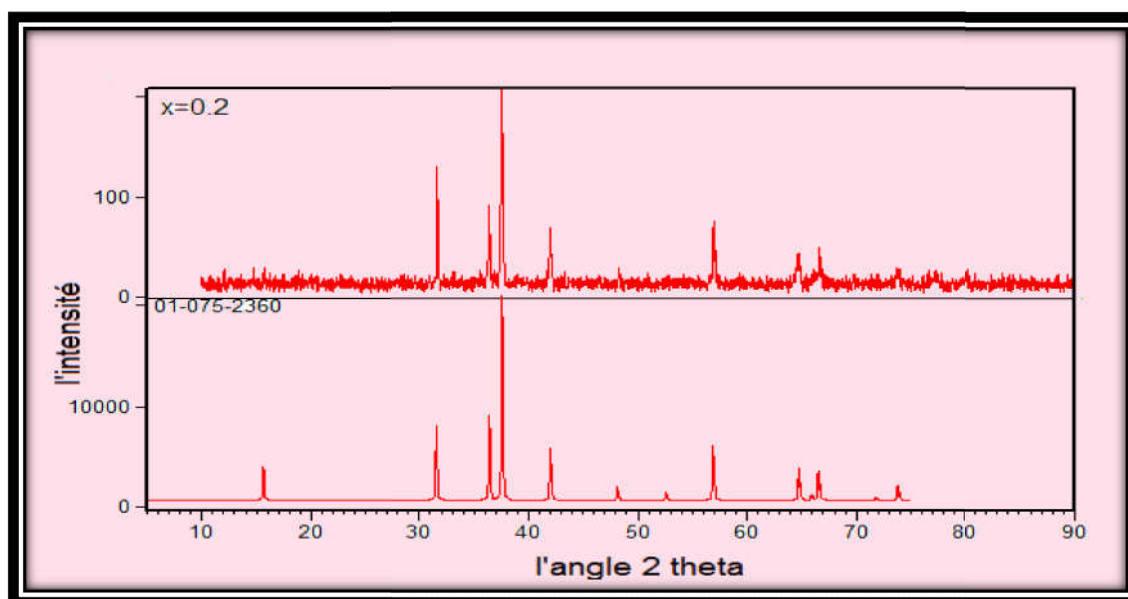
h	k	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
0	0	3	15.7522	15.7522	15.7090	0.0432
0	0	6	31.7548	31.7548	31.7233	0.0315
1	0	1	36.7825	36.7825	36.7299	0.0526
0	1	2	37.9515	37.9515	37.9066	0.0449
1	0	4	42.3765	42.3765	42.3356	0.0409
1	0	7	52.9491	52.9491	52.9680	-0.0189
0	1	8	57.3139	57.3139	57.3157	-0.0018
1	1	0	65.3574	65.3574	65.3646	-0.0072
1	0	10	66.9746	66.9746	67.0077	-0.0331
2	0	2	78.1014	78.1014	78.1204	-0.0190

**Tableau III.2.b** : Paramètres cristallographiques du composé E1.

Paramètre	Théorique	Calculer
a (Å)	2.8584	2.8553
b (Å)	2.8584	2.8553
c (Å)	16.9580	16.9233
Alpha (°)	90.00	90.00
Beta(°)	90.00	90.00
Gamma(°)	120.00	120.00
Volume de maille ( $10^6 \text{pm}^3$ )	119.99	119.49

❖ **Pour le composé  $\text{CuAl}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_2$  (E2) :**

D'après la fiche ASTM N°01-075-2360, le spectre de notre composé présente la phase delafossite (Figure. III.4). Cette phase est pure car aucune impureté n'est observée et tous les pics caractéristiques de delafossite sont présents.



**Figure III.4:** Comparaison des diffractogrammes de l'échantillon  $\text{CuAl}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_2$  avec celui de la fiche ASTM de  $\text{CuAlO}_2$ .

La liste des pics, leurs positions en  $2\theta$  ainsi que les indices des plans (hkl) correspondants calculés par le logiciel celref sont reportés dans le tableau III.3.a. Toutes les valeurs théoriques retirées de l'affiche ASTM correspondante sont données dans l'annexe 2.

Ainsi, notre composé cristallise dans un système Rhomboédrique de groupe d'espace R-3m. Les paramètres cristallins calculés par le logiciel celref et ceux théoriques (tirées de la fiche ASTM correspondante) sont donnés dans le tableau III.3.b.

**Tableau III.3.a:** Liste des pics de diffraction pour l'échantillon E2.

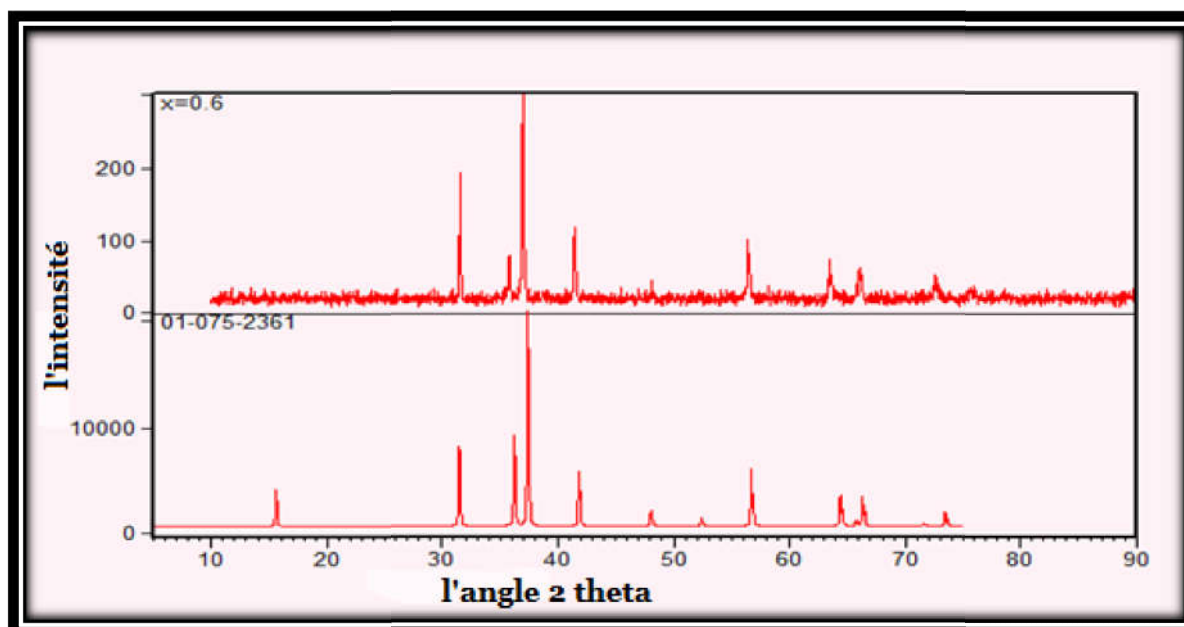
h	k	l	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
0	0	3	15.6917	15.6917	15.6374	0.0543
1	0	1	36.4122	36.4122	36.4312	-0.0190
0	1	2	37.5851	37.5851	37.6054	-0.0203
1	0	4	42.0221	42.0221	42.0225	-0.0004
1	0	7	52.6518	52.6518	52.6151	0.0367
0	1	8	57.0067	57.0067	56.9427	0.0640
1	1	0	64.7299	64.7299	64.7829	-0.0530
1	0	10	66.6544	66.6544	66.5828	0.0716
1	1	6	73.8345	73.8345	73.8594	-0.0249
2	0	2	77.3387	77.3387	77.3919	-0.0532
2	0	5	82.5256	82.5256	82.4196	0.1060
1	0	13	83.4543	83.4543	83.4740	-0.0197
1	1	9	84.5764	84.5764	84.6679	-0.0915
0	0	15	85.6883	85.6883	85.7179	-0.0296

**Tableau III.3.b :** Paramètres cristallographiques du composé E2.

Paramètre	Théorique	Calculer
a (Å)	2.8778	2.8781
b (Å)	2.8778	2.8781
c (Å)	17.0010	17.0002
Alpha (°)	90.00	90.00
Beta(°)	90.00	90.00
Gamma(°)	120.00	120.00
Volume de maille ( $10^6 \text{pm}^3$ )	121.93	121.95

❖ **Pour le composé  $\text{CuAl}_{0.4}\text{Cr}_{0.6}\text{O}_2$  (E3) :**

D'après la fiche ASTM N°01-075-2361, le spectre de notre composé présente la phase delafossite (Figure. III.5). Cette phase est pure car aucune impureté n'est observée et tous les pics caractéristiques de delafossite sont présents.



**Figure III.5:** Comparaison des diffractogrammes de l'échantillon  $\text{CuAl}_{0.4}\text{Cr}_{0.6}\text{O}_2$  avec celui de la fiche ASTM de  $\text{CuAlO}_2$ .

La liste des pics, leurs positions en  $2\theta$  ainsi que les indices des plans (hkl) correspondants calculés par le logiciel celref sont reportés dans le tableau III.4.a.

Toutes les valeurs théoriques retirées de l'affiche ASTM correspondante sont données dans l'annexe 3.

Ainsi, notre composé cristallise dans un système Rhomboédrique de groupe d'espace R-3m. Les paramètres cristallins calculés par le logiciel celref et ceux théoriques (tirées de la fiche ASTM correspondante) sont donnés dans le tableau III.4.b.

**Tableau III.4.a:** Liste des pics de diffraction pour l'échantillon E3.

h	k	l	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
0	0	6	31.5795	31.5795	31.5633	0.0162
0	0	9	48.1431	48.1431	48.1533	0.0102
1	1	3	66.8082	66.8082	66.8082	0.0000

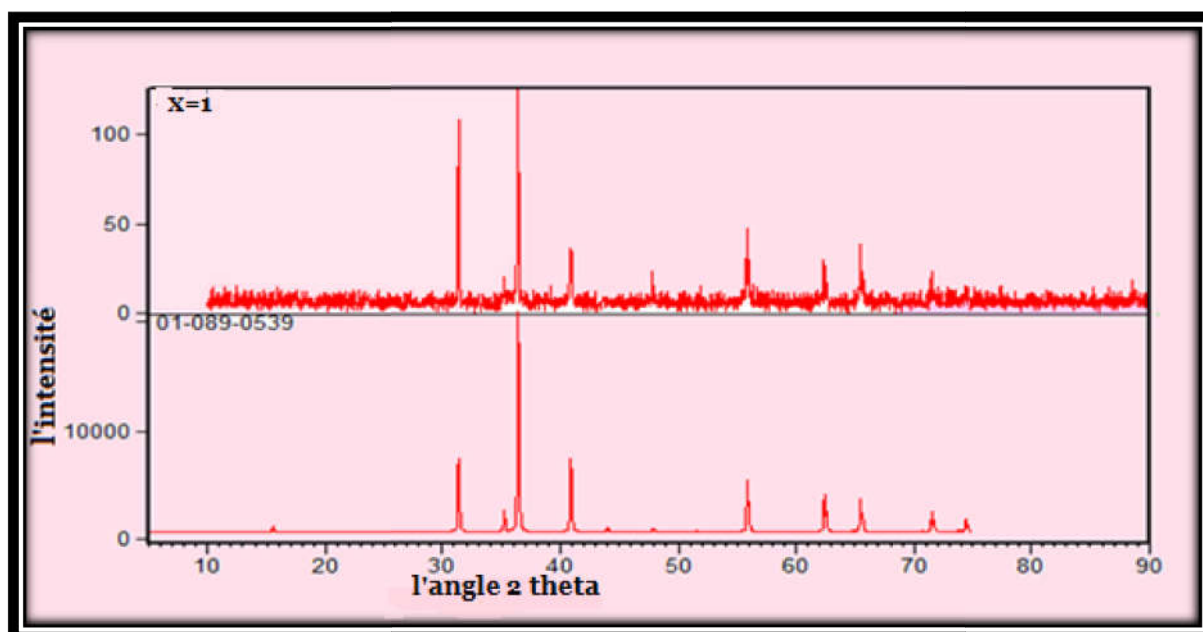
**Tableau III.4.b :** Paramètres cristallographiques du composé E3.

Paramètre	Théorique	Calculer
a (Å)	2.8915	2.8901
b (Å)	2.8915	2.8901
c (Å)	17.0340	17.0069
Alpha (°)	90.00	90.00
Beta(°)	90.00	90.00
Gamma(°)	120.00	120.00
Volume de maille (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> )	123.34	123.02

❖ **Pour le composé CuCrO<sub>2</sub> (E4) :**

D'après la fiche ASTM N°01-089-0539, le spectre de notre composé présente la phase delafossite (Figure. III.6). Cette phase est pure car aucune impureté n'est observée et tous les pics caractéristiques de delafossite sont présents.

Il faut bien signaler que ce composé a été calciné à 1000°C (10h).



**Figure III.6:** Comparaison des diffractogrammes de l'échantillon  $\text{CuCrO}_2$  avec celui de la fiche ASTM de  $\text{CuCrO}_2$ .

La liste des pics, leurs positions en  $2\theta$  ainsi que les indices des plans (hkl) correspondants calculés par le logiciel celref sont reportés dans le tableau III.5.a.

Toutes les valeurs théoriques retirées de l'affiche ASTM correspondante sont données dans l'annexe 4.

Ainsi, notre composé cristallise dans un système Rhomboédrique de groupe d'espace R-3m. Les paramètres cristallins calculés par le logiciel celref et ceux théoriques (tirés de la fiche ASTM correspondante) sont donnés dans le tableau III.5.b.

**Tableau III.5.a:** Liste des pics de diffraction pour l'échantillon E4.

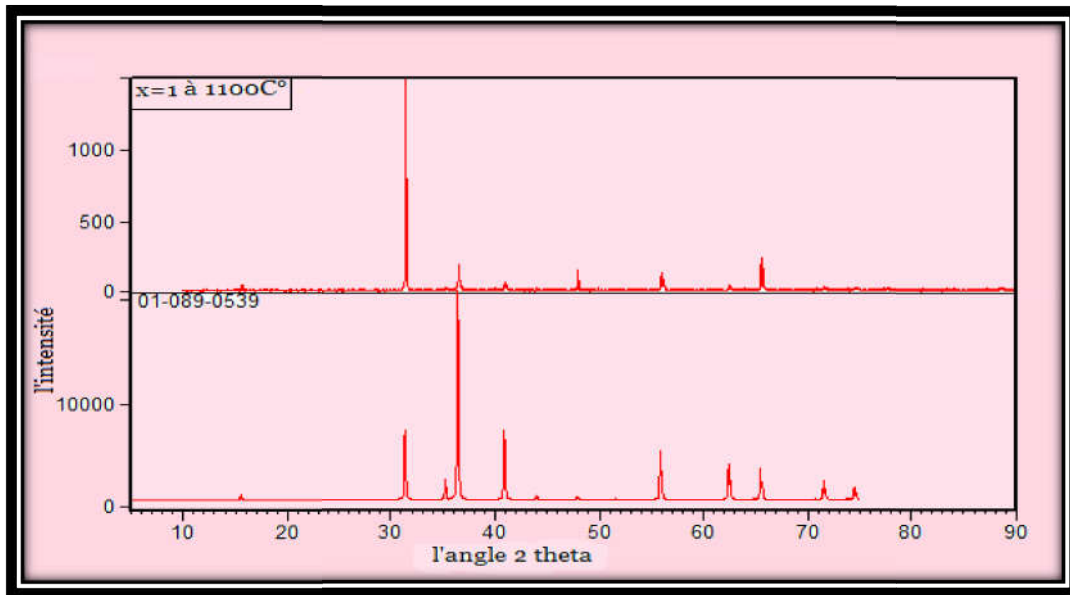
h	k	l	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
0	0	3	15.5272	15.5272	15.5476	-0.0204
0	0	6	31.3866	31.3866	31.3910	-0.0044
1	0	1	35.2313	35.2313	35.2224	0.0089
0	1	2	36.4335	36.4335	36.4166	0.0169
1	0	4	40.9169	40.9169	40.8930	0.0239
0	1	5	44.0532	44.0532	43.9999	0.0533
0	0	9	47.8440	47.8440	47.8809	-0.0369
0	1	8	55.9029	55.9029	55.8905	0.0124
1	1	0	62.4510	62.4510	62.4220	0.0290
0	0	12	65.5096	65.5096	65.5102	-0.0006
1	1	6	71.5067	71.5067	71.5433	-0.0366
2	0	2	74.4600	74.4600	74.4738	-0.0138
0	2	7	85.2898	85.2898	85.1401	0.1497
0	1	14	88.5885	88.5885	88.6192	-0.0307

**Tableau III.5.b :** Paramètres cristallographiques du composé E4.

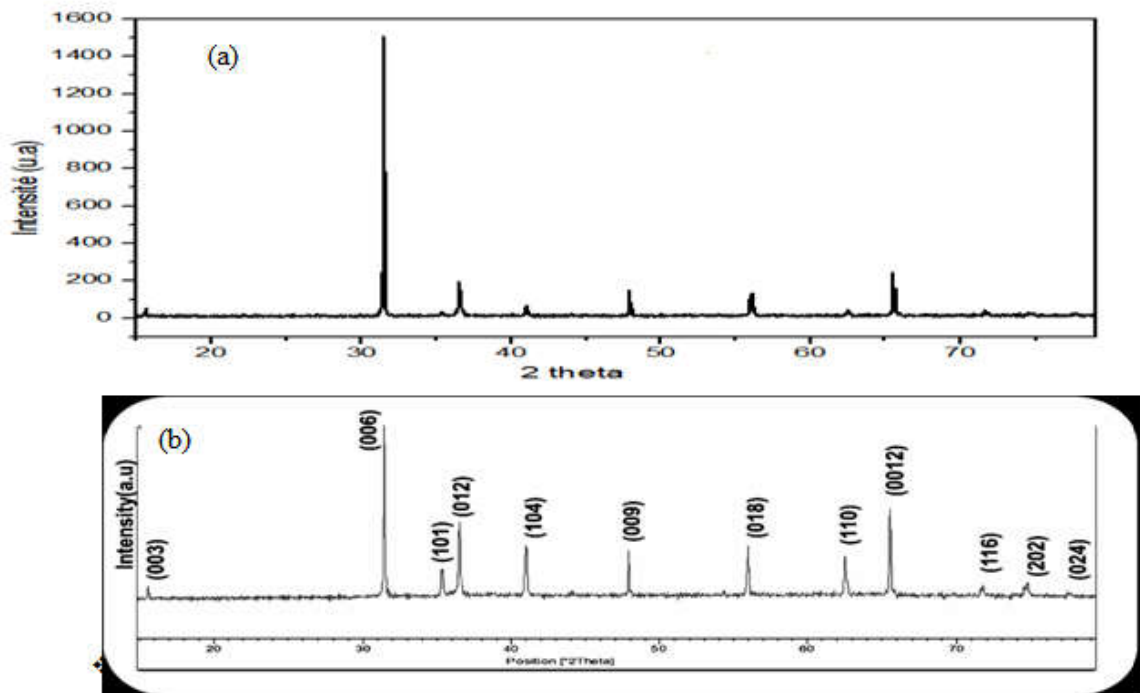
Paramètre	Théorique	Calculer
a (Å)	2.9734	2.9753
b (Å)	2.9734	2.9753
c (Å)	17.1000	17.1000
Alpha (°)	90.00	90.00
Beta (°)	90.00	90.00
Gamma (°)	120.00	120.00
Volume de maille (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> )	130.93	131.08

- Il faut bien noter que nous avons préparé le composé  $\text{CuCrO}_2$  dans les mêmes conditions de synthèse des autres composés ( $T=1100^\circ\text{C}$  durant 16h) et nous avons obtenue un spectre pure sans impuretés mais le problème était dans l'intensité des pics (Figure III.7.a), c'est pour cela que nous avons décidé de changer les conditions de synthèse ( $T= 1000^\circ\text{C}$  durant 10h) et nous avons obtenue le résultat ci-dessus.
- Signalant que le même résultat a été obtenu par Satish Bolloju et coll. [5] (Figure. III.7.b) mais ils ont indexé la phase dans le système Rhomboédrique selon la même fiche ASTM (N°01-089-0539).





**Figure III.7.a:** Comparaison des diffractogrammes de l'échantillon  $\text{CuCrO}_2$  (Calciné à  $1100\text{C}^\circ$ ) avec celui de la fiche ASTM de  $\text{CuCrO}_2$ .



**Figure III.7.b:** Comparaison des diffractogrammes de notre échantillon  $\text{CuCrO}_2$  avec celui de la référence [5].

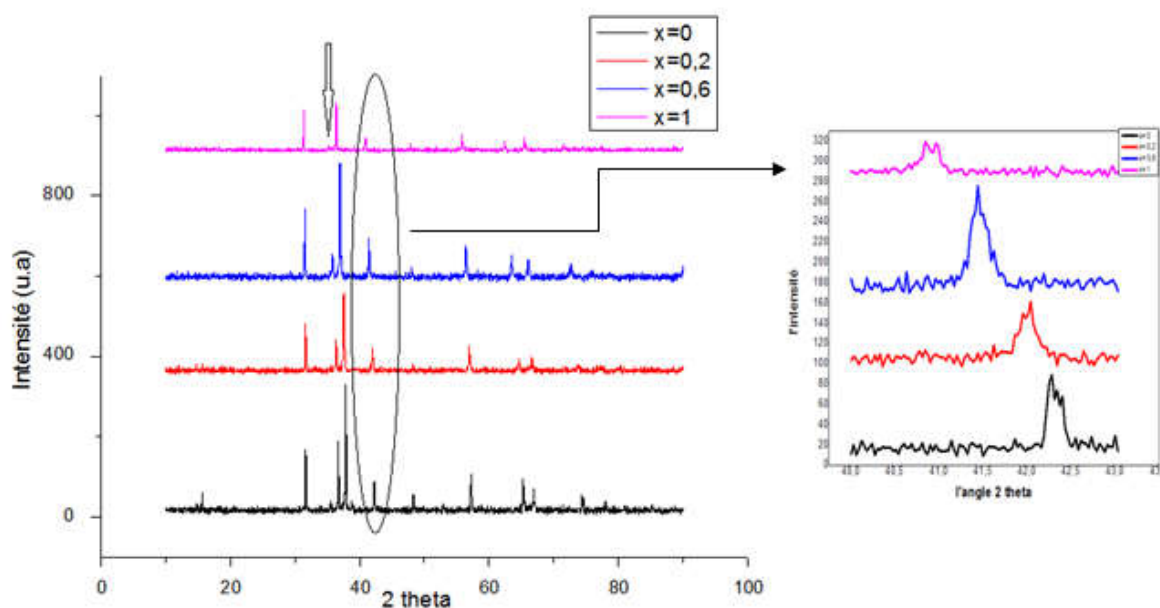
➤ **Discussion des résultats de DRX**

Nos résultats de diffraction des rayons X ont révélé la pureté de toutes nos compositions (E1, E2, E3 et E4). En fait :

1/ La structure delafossite existe pour les composés non dopé de formule  $\text{CuAlO}_2$ ,  $\text{CuCrO}_2$  et elle existe aussi dans les composés dopés de formule  $\text{CuAl}_{0.4}\text{Cr}_{0.6}\text{O}_2$ ,  $\text{CuAl}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_2$ . Ces composés cristallisent dans un système Rhomboédrique de groupe d'espace R-3m.

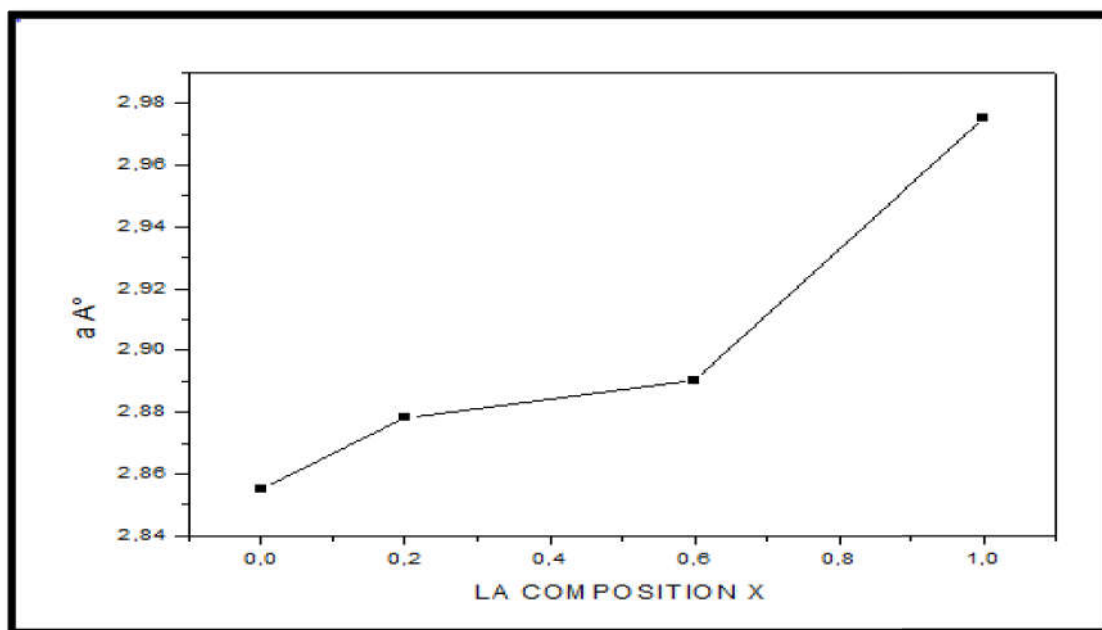
2/ La substitution d' $\text{Al}^{3+}$  par le  $\text{Cr}^{3+}$  à induit :

- i) un décalage des pics vers les angles bas, quand x augmente, et une variation de leur intensité (Fig. III.8).
- ii) une augmentation des paramètres de maille a et c avec l'augmentation de taux de chrome (x) (Figure. III.9.a et b). ceci est en accord avec l'augmentation des rayons ioniques, avec la substitution, de  $0.535\text{Å}$  pour  $\text{Al}^{3+}$  à  $0.615\text{Å}$  pour  $\text{Cr}^{3+}$ .

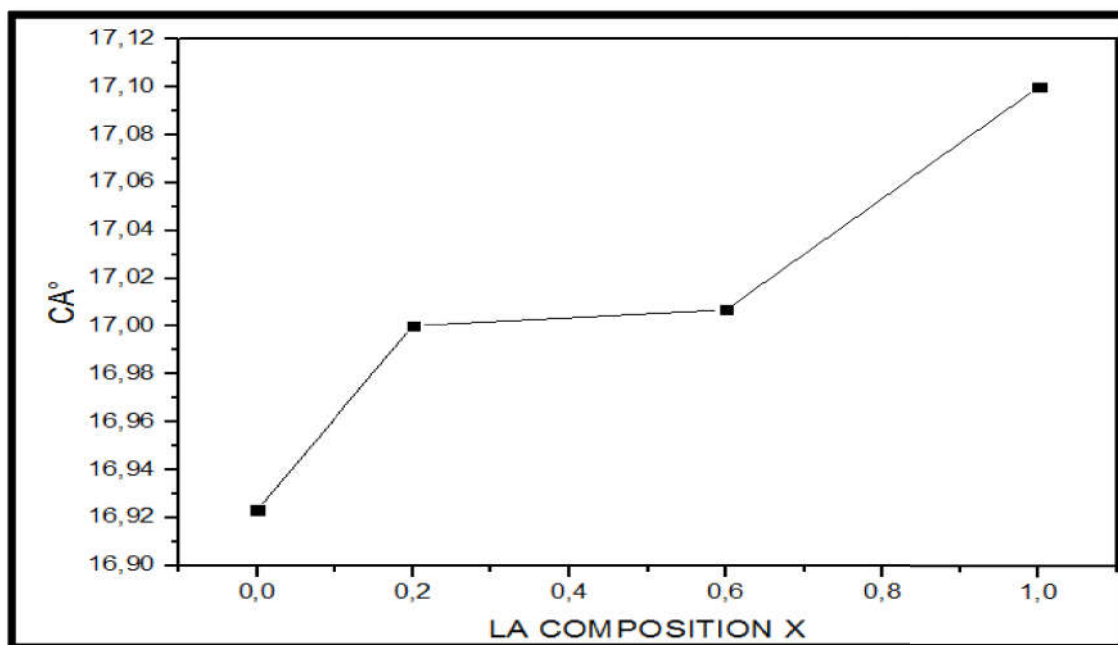


**Figure III.8 :** Démonstration de la variation de l'intensité des pics et leurs décalages avec la substitution (l'augmentation de x).

a)



b)



**Figure III.9 :** Evolution des paramètres de maille (a) a et (b) c en fonction de x.

### III.2 . Analyse par la spectroscopie infrarouge (FTIR)

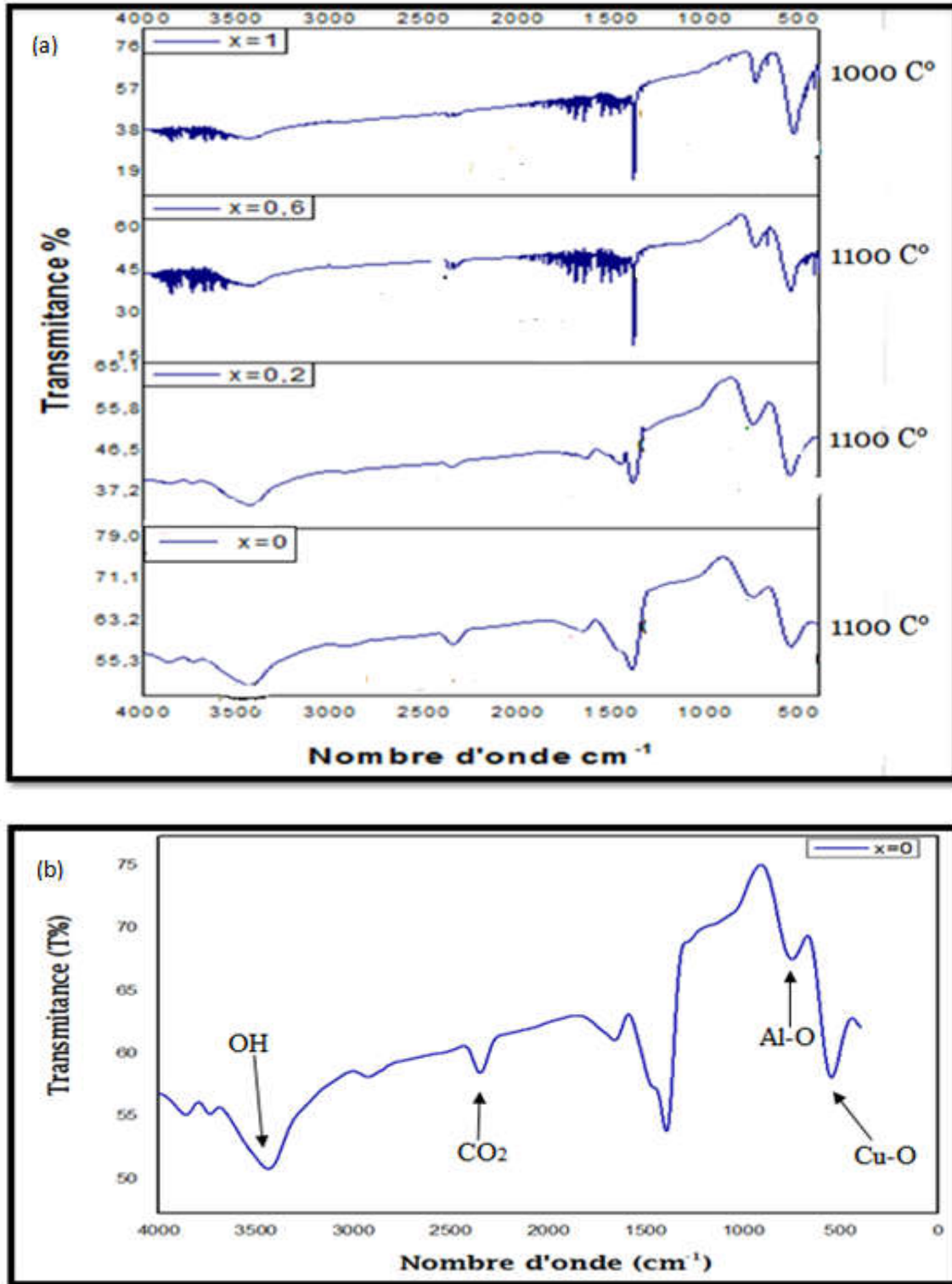
Les spectres infrarouge en transmission ont été réalisés sur un spectromètre à transformée de Fourier (FTIR – 8400S SHIMADZU). Les longueurs d'ondes étudiées sont comprises entre  $400 - 5000\text{cm}^{-1}$ . La technique de granulé de KBr a été utilisée, 1 mg d'échantillon pour 200 mg de matrice de KBr.

L'analyse par spectroscopie infrarouge a été effectuée sur les quatre échantillons

$\text{CuAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$  ( $x = 0, 0.2, 0.6$  et  $1$ ). Leurs spectres sont représentés sur la figure III.10.a. Notons que tous nos échantillons ont la même allure de spectre IR.

Il ressort des spectres que tous les pics sont attribués aux pics d'absorption des vibrations des liaisons Cu-O, O-Cu-O et Al (Cr)-O. Le pic d'absorption observé à  $550\text{cm}^{-1}$  est dû à la vibration d'élongation de la liaison Cu-O. Les pics d'absorption à  $750\text{cm}^{-1}$  proviennent de vibrations d'élongation Al (Cr)-O dans des octaèdres  $\text{Al}(\text{Cr})\text{O}_6$  déformés [6-7]. Le pic d'absorption autour de  $2350\text{cm}^{-1}$  provient du  $\text{CO}_2$  atmosphérique [6]. Les pics autour de  $1500\text{cm}^{-1}$  reste encore à identifier, selon nos connaissances. Notons que le pic observé à  $3423\text{cm}^{-1}$  dans tous les spectres correspond à celui de OH ( $\text{H}_2\text{O}$ ) [8]. Nous avons montré, comme exemple, dans la figure III.10.b, ces pics pour un échantillon qui est  $x = 0$ .

Il faut bien signaler qu'il y a seulement quelques rapports sur les spectres FTIR de  $\text{CuMO}_2$  dans la littérature.



**Figure III.10 :** Spectre infrarouge (a) des échantillons  $\text{CuAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$  ( $x = 0, 0.2, 0.6$  et  $1$ ) et (b) de l'échantillon  $x = 0$ .

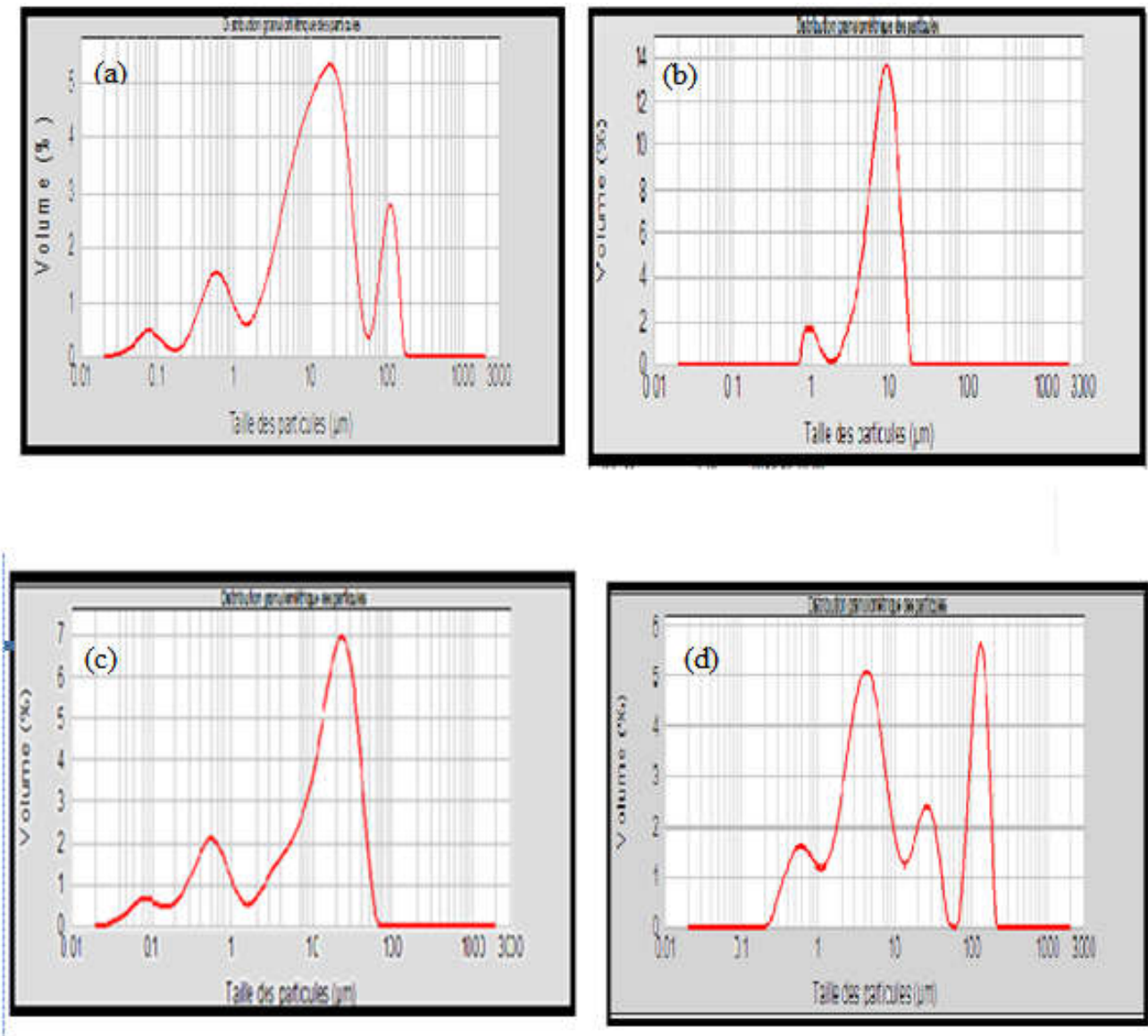
### III.3 . Analyse par la granulométrie laser

Les spectres relatifs des oxydes  $\text{CuAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$  avec ( $x= 0 ; 0,2 ; 0,6 ; 1$ ) ont été effectués sur la granulométrie laser pour poudre de type Mastersizer 20000 Malvern, qui peut mesurer des suspensions entre 0.02 à 2000  $\mu\text{m}$ . Les mesures ont été effectuées en milieu liquide (eau additionnée hexamétaphosphate). Les poudres désagglomèrent dans un bain ultrasons.

Les figures III.11 (a-d) représentent les courbes qui donnent la taille moyenne des grains et leur distribution volumique. Les résultats obtenus, par granulométrie laser, sur nos compositions ont montré des courbes de distribution granulométrique larges qui présentent des agglomérats de quelques microns (6-12 $\mu\text{m}$ ). Les spectrogrammes des échantillons font apparaître une répartition de 2 à 4 populations.

Le tableau III.6 rassemble les valeurs des tailles moyennes des grains des différents échantillons.

Il est important de signaler que dans ce type de matériaux la méthode de synthèse et surtout le temps de broyage ont une très grande influence sur la taille des grains.



**Figure III.11 :** Distribution granulométrique des échantillons : (a) E1 , (b) E2, (c) E3 et (d) E4.

**Tableau III.6 :** Taille moyenne des grains des différents échantillons.

Echantillon	x =0	x = 0.2	x=0.6	x =1
D(0.5) µm	8.196	12.163	11.519	6.231

### III.4. Analyse par UV-VISIBLE

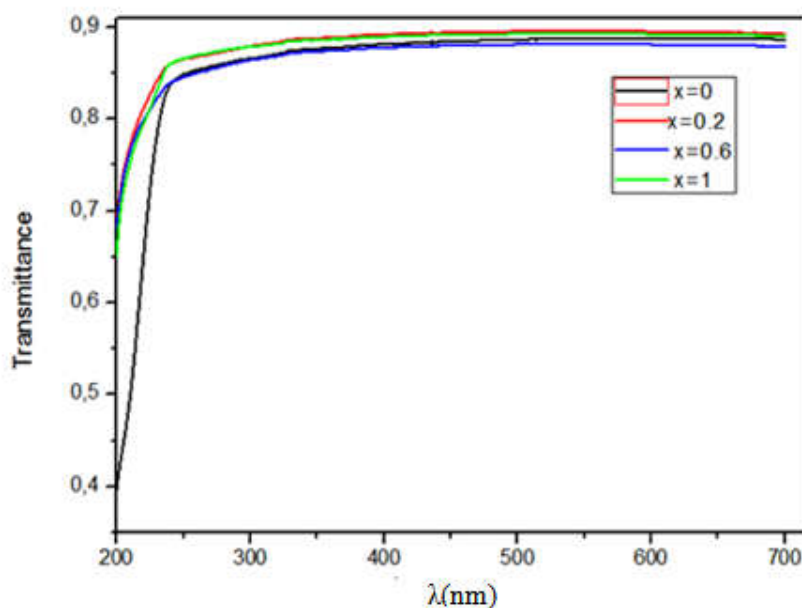
Le spectre UV-Vis dépend habituellement de la taille des nanoparticules. La longueur d'onde maximale d'absorption diminue avec la taille des particules.

L'analyse par UV-VISIBLE a été effectuée sur les quatre échantillons (E1, E2, E3 et E4). L'ensemble des spectres relatifs aux échantillons a été effectué sur un spectrophotomètre UV-Visible «type Perkin Elmer Lambda 25 UV ».

Pour faire cette analyse :

- on prépare les solutions diluées de tous les échantillons à concentration  $10^{-4}$  mol/l
- on introduit toutes les solutions dans des fioles jaugées, avec agitation.
- on fait l'analyse.

La figure suivante suivante présente la transmittance des échantillons (E1, E2, E3 et E4) en fonction de longueur d'onde.



**Figure III.12 :** Spectres de UV-Visible des échantillons  $\text{CuAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$  avec ( $x=0 ; 0,2 ; 0,6$  et  $1$ ).

Les spectres révèlent que la valeur de transmittance de la lumière des particules de  $\text{CuAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$  est autour de  $\sim 87-89\%$  dans la gamme de longueurs d'onde de 600 à 700 nm. Les valeurs résultantes s'avèrent être plus élevées que les valeurs rapportées par [9].

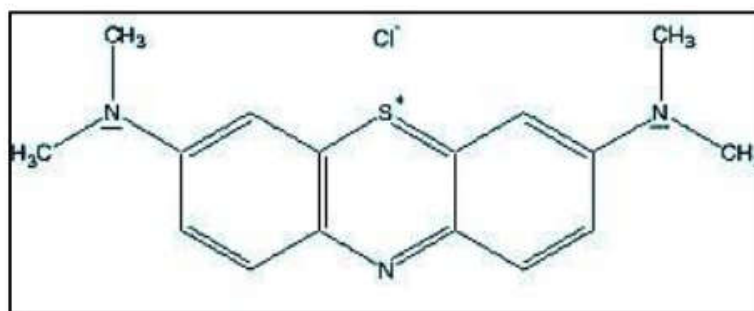


#### IV. Etude de l'activité photocatalytique des oxydes mixtes :

Cette étude a été réalisée pour l'échantillon  $\text{CuCrO}_2$  (E4), qui s'est avéré d'après la littérature qu'il présente la propriété photocatalytique.

L'efficacité photocatalytique des particules de  $\text{CuCrO}_2$  préparées a été mesurée par rapport à la dégradation du colorant bleu de méthylène (BM) sous irradiation solaire. Le processus de dégradation a été suivi par spectrophotométrie UV-vis (type "Perkin Elmer Lambda 25") à la longueur d'onde d'absorption maximale ( $\lambda_{\text{max}}$ ) de 664 nm de BM.

➤ **Bleu de méthylène :** Le colorant bleu méthylène est un colorant cationique d'indice CI 52015, sa formule est  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}^+\text{Cl}^-$  (Figure. III.13) et sa masse molaire est de  $319,85 \text{ mol.g}^{-1}$ . La couleur de BM est déterminée par son état redox: quand il est sous sa forme oxydée, il est bleu, mais sous sa forme réduite, il est incolore. Son absorbance montre l'existence de trois bandes d'intensité variable et localisées respectivement vers 246 nm, 293 nm et 664 nm [10].



**Figure III.13 :** Molécule du Bleu de méthylène.

➤ **Description de l'analyse :** Pour la réalisation de cette étude nous avons suivie les étapes suivantes :

- On prépare une solution du BM de concentration  $1.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$
- 0.001mg de catalyseur ( $\text{CuCrO}_2$ ) a été dispersé dans 50ml BM et placé dans l'obscurité sous une agitation magnétique constante durant 30 min pour obtenir la suspension avec un équilibre d'adsorption / désorption.
- La suspension obtenue a été exposée au rayon solaire avec une agitation magnétique durant 2h30min. La dégradation photo catalytique commence, la variation de la concentration en solution du polluant organique est suivie en effectuant des prélèvements à des intervalles de temps réguliers.

- À des intervalles de 30 minutes, les échantillons ont été obtenus et filtrés pour séparer les nanoparticules de  $\text{CuCrO}_2$ , et les solutions transparentes ont été obtenues pour étudier leurs spectres d'absorption.
- Les échantillons sont prélevés avec une seringue recueillie dans des tubes revêtus d'aluminium (pour éviter le contact avec la lumière du jour) et analysés par spectrophotométrie UV-Visible.

➤ **Résultats de l'analyse :**

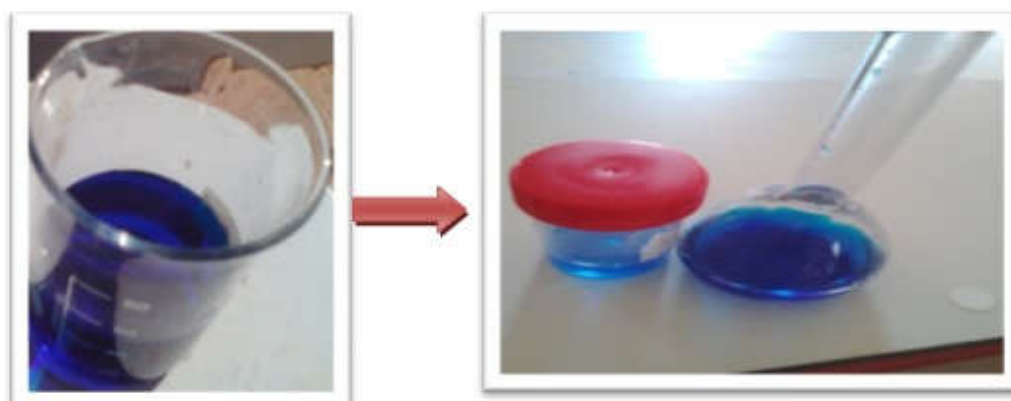
L'efficacité de dégradation de MB est représentée sur les figures III.14.a et b.

On observe sur la figure III.14.a le changement de coloration de BM du bleu foncé au bleu plus claire. Sur la figure III.14.b, on remarque que l'intensité des bandes d'absorption a diminué avec le temps sous l'irradiation de la lumière du soleil. Cette diminution des intensités indique la dégradation du colorant sur la surface des particules de  $\text{CuCrO}_2$ . L'absorbance du départ du BM sans l'effet du photocatalyseur était 3.8461 ( $t=0\text{mn}$ ) puis elle passe après 150mn d'effet du photocatalyseur à 2.7321 pour  $\lambda_{\text{max}} = 664\text{nm}$ . La même observation est faite pour la valeur de l'absorbance à  $\lambda_{\text{max}} = 292 \text{ (nm)}$ , elle passe de 3.4883 à 2.0803 (tableau III. 7).

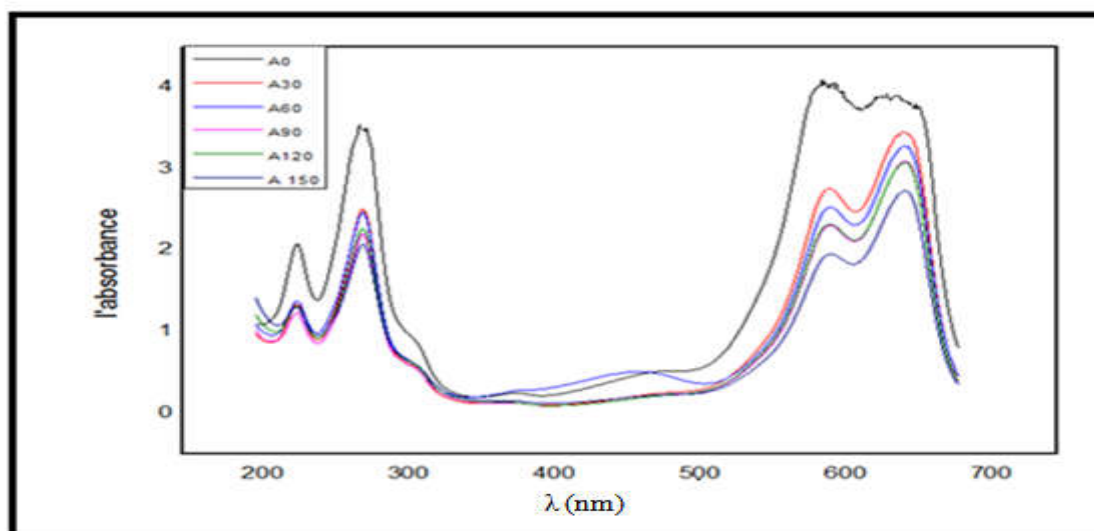
**Tableau III. 7 :** Evolution avec le temps de l'intensité de l'absorbances de BM pour  $\lambda_{\text{max}}=664$  et  $\lambda_{\text{max}}=292 \text{ nm}$ .

Le temps (min)	Absorbance à $\lambda_{\text{max}}=664$ (nm)	Absorbance à $\lambda_{\text{max}}=292$ (nm)	Absorbance à $\lambda_{\text{max}}=292$ (nm)
t=0	3.8461	3.4883	2.0786
t=30	3.4481	2.509	1.3476
t=60	3.2688	2.4685	1.3824
t=90	3.0928	2.2021	1.2392
t=120	3.0761	2.2699	1.3221
t=150	2.7321	2.0803	1.308

(a)



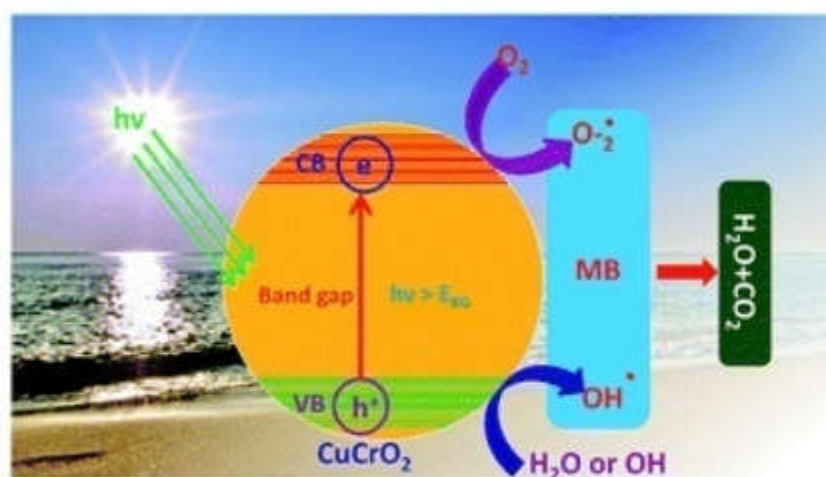
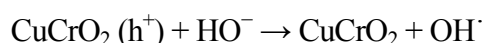
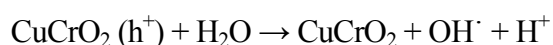
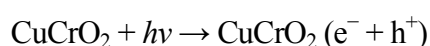
(b)



**Figure III.14:** L'effet du photocatalyseur  $\text{CuCrO}_2$  sur : (a) la couleur de BM et (b) L'intensité d'absorption de BM en UV-visible.

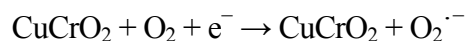
➤ **Explication du phénomène :**

La dégradation du BM sur les nanoparticules de  $\text{CuCrO}_2$  pourrait être expliquée sur la base de la génération de radicaux libres hydroxyles ( $\text{OH}^\cdot$ ), c'est-à-dire d'agents hautement oxydants. Lorsque les particules de  $\text{CuCrO}_2$  ont été irradiées à la lumière du soleil, des trous ( $h^+$ ) ont été formés dans la bande de valence du matériau  $\text{CuCrO}_2$  après l'excitation des électrons ( $e^-$ ) dans la bande de conduction. Cela pourrait être possible en raison de la plus grande énergie de la lumière solaire par rapport à l'énergie de la bande interdite de  $\text{CuCrO}_2$  (3,1 eV [11]). Dans un milieu aqueux contenant de l'oxygène, les trous et les électrons produisent des radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\cdot$ ) et des anions radicalaires superoxydes ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ), respectivement. Les radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\cdot$ ) sont des oxydants forts et attaquent la molécule de colorant (BM) pour fournir le produit oxydé, comme le montre la figure III.15. Ces étapes sont résumées dans les réactions photochimiques données ci-dessous [9]:

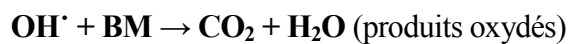


**Figure III.15:** Schéma de la dégradation photocatalytique de BM en utilisant des nanoparticules de  $\text{CuCrO}_2$ .

Dans la bande de conduction, les électrons ( $e^-$ ) de  $\text{CuCrO}_2$  réduisent l'oxygène moléculaire ( $\text{O}_2$ ) en radicaux hydroperoxyde (c'est-à-dire une forme protonée de superoxyde) :



La dégradation des composés adsorbés (c'est-à-dire BM) est susceptible de se produire soit par l'oxydation directe à la surface des photocatalyseurs, soit par des radicaux hydroxyles:



*Bibliographie:*

- [1] A, chappelle, Elaboration et caractérisation des films minces nanocomposites obtenus par pulvérisation cathodique radiofréquence en vue de leur application dans le domaine des capteurs de CO<sub>2</sub>” université de Toulouse 2012”
- [2] A, Altaweel, ”Synthèse de nanostructures d’oxyde de cuivre par micro-post décharge micro-ondes à pression atmosphérique” Université de Lorraine, (these doctora).2014.
- [3] J.E.Greedyon , R.Bruce king, John wiley et sons.Magnetic oxides, Encyclopedia of inorganic chemistry, 1994.
- [4] A.F.Holleman et E.Wiberg “inorganic chemistry” Academic press, New York, 2001.
- [5] S. Bolloju, R. Srinivasan “Synthesis of Single Crystalline Delafossite CuCrO<sub>2</sub> by sol-gel growth”, International Journal of ChemTech Research, Vol.6, No.6, pp 3265-3267, Aug-Sep 2014
- [6] AN. Banerjee, Kundoo S, Chattopadhyay KK ,Thin Solid Films 440:5. doi: 10.1016/S0040-6090(03)00817-4CrossRefADSGoogle Scholar. (2003).
- [7] Trate P ,Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc 23:2127. doi: 10.1016/0584-8539(67)80100-4CrossRefADSGoogle Scholar. (1967).
- [8] J. Manam and S. Das, “Thermally stimulated luminescence studies of undoped, Cu and Mn doped BaSO<sub>4</sub> compounds,” Indian Journal of Pure and Applied Physics, vol.47, no.6, pp.435–438, 2009.
- [9] T. Ahmad, Ruby Phul, Parvez Alam, Irfan H. Lone, Mohd. Shahazad, Jahangeer Ahmed, Tansir Ahamad and Saad M. Alshehri “Dielectric, optical and enhanced photocatalytic properties of CuCrO<sub>2</sub> nanoparticles”; *RSC Adv.* **7**, 27549-27557. 2017.
- [10] B. A. Naàima et coll. « Contribution à la valorisation de boues de station d’épuration par l’appréciation d’une nouvelle méthodologie de l’essai au bleu méthylène », mémoire de licence de l’université des sciences et de la technologie d’Oran, 2011.

## CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail été la synthèse et la caractérisation des matériaux de structure delafossite,  $\text{CuAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$  avec  $x=0, 0.2, 0.6$  et  $1$ . Nous avons choisie comme méthode de synthèse la voie solide.

Après avoir établi les diverses étapes de la préparation des poudres, les conditions de traitement thermiques de solide ont été mis au point afin d'obtenir les phases recherchées. On a caractérisé ces phases par la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), La spectroscopie UV-Visible et la granulométrie laser.

Pour les résultats de DRX, nos résultats sont en accord avec la littérature. En fait la structure delafossite existe pour les composés non dopés  $\text{CuAlO}_2$  et  $\text{CuCrO}_2$  et aussi les composés dopés  $\text{CuAl}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_2$  et  $\text{CuAl}_{0.4}\text{Cr}_{0.6}\text{O}_2$ . Nos composés cristallisent dans un système rhomboédrique de groupe d'espace  $R-3m$ . La substitution d'aluminium par le chrome a impliqué un décalage des pics de diffraction vers les angles bas. L'affinement des paramètres de maille  $a$  et  $c$  avec le logiciel celref a révélé une augmentation de ces paramètres avec l'augmentation du taux de substitution ceci est en accord avec l'évolution des rayons ioniques de  $0.535\text{\AA}$  pour  $\text{Al}^{3+}$  à  $0.615\text{\AA}$  pour  $\text{Cr}^{3+}$ .

L'analyse par la spectroscopie IR des échantillons a donné des bandes à  $550\text{cm}^{-1}$ , due à la vibration d'élongation de la liaison Cu-O, et à  $750\text{cm}^{-1}$ , due à la vibrations d'élongation Al (Cr)-O dans des octaèdres  $\text{Al}(\text{Cr})\text{O}_6$  déformés.

L'analyse par granulométrie laser, nous a permis de suivre la taille des particules de l'oxyde  $\text{CuAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ .

Nous avons étudiés aussi dans la dernière partie du chapitre III l'efficacité photocatalytique des particules de  $\text{CuCrO}_2$  préparées par rapport à la dégradation du colorant bleu de méthylène (BM) sous irradiation solaire. Cette étude a été suivie par spectroscopie UV-Visible. La réduction de l'intensité des bandes d'absorption du BM aqueux indique la dégradation du colorant par irradiation solaire sur la surface des particules de  $\text{CuCrO}_2$ .

Comme perspectives, on peut enrichir ce travail par une étude approfondie en utilisant d'autres méthodes de caractérisation : MEB, MET, BET et XPS...etc.

**Annexe n°1 : Tableau : Liste des pics dans CuAlO<sub>2</sub> (E1)**

N°.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	3	5,65267	15,664	12,1
2	0	0	6	2,82633	31,631	32,8
3	1	0	1	2,44949	36,658	43,5
4	0	1	2	2,37625	37,830	100,0
5	1	0	4	2,13771	42,242	27,5
6	0	1	5	1,99950	45,318	0,1
7	0	0	9	1,88422	48,261	6,8
8	1	0	7	1,73141	52,834	4,6
9	0	1	8	1,61010	57,164	30,6
10	1	1	0	1,42920	65,227	19,9
11	0	0	12	1,41317	66,061	3,2
12	1	0	10	1,39901	66,817	17,1
13	1	1	3	1,38560	67,550	0,9
14	0	1	11	1,30861	72,121	1,5
15	1	1	6	1,27541	74,308	9,9
16	0	2	1	1,23444	77,219	1,7
17	2	0	2	1,22474	77,945	6,3
18	0	2	4	1,18812	80,832	2,7
19	2	0	5	1,16272	82,981	0,1
20	1	0	13	1,15404	83,746	0,1
21	1	1	9	1,13869	85,138	3,0
22	0	0	15	1,13053	85,900	0,1
23	0	2	7	1,10220	88,674	0,4



**Annexe n°2 : Tableau : Liste des pics dans CuAlO<sub>2</sub> (E2)**

N°.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	3	5,66700	15,624	13,1
2	0	0	6	2,83350	31,549	34,6
3	1	0	1	2,46589	36,406	41,6
4	0	1	2	2,39158	37,579	100,0
5	1	0	4	2,14990	41,991	26,3
6	0	1	5	2,01011	45,066	0,1
7	0	0	9	1,88900	48,131	6,9
8	1	0	7	1,73939	52,573	4,1
9	0	1	8	1,61706	56,896	29,1
10	1	1	0	1,43890	64,734	17,2
11	0	0	12	1,41675	65,873	3,0
12	1	0	10	1,40445	66,524	15,6
13	1	1	3	1,39465	67,053	0,4
14	0	1	11	1,31348	71,812	1,2
15	1	1	6	1,28295	73,799	7,7
16	0	2	1	1,24279	76,605	1,0
17	2	0	2	1,23295	77,329	4,9
18	0	2	4	1,19579	80,208	1,9
19	2	0	5	1,17002	82,351	0,1
20	1	0	13	1,15802	83,393	0,1
21	1	1	9	1,14465	84,591	2,1
22	0	0	15	1,13340	85,630	0,1
23	0	2	7	1,10871	88,018	0,2
24	0	1	14	1,09166	89,760	1,5

**Annexe n°3 : Tableau : Liste des pics dans CuAlO<sub>2</sub> (E3)**

N°.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	3	5,67800	15,594	13,7
2	0	0	6	2,83900	31,487	35,5
3	1	0	1	2,47748	36,229	41,4
4	0	1	2	2,40243	37,403	100,0
5	1	0	4	2,15858	41,814	25,5
6	0	1	5	2,01769	44,887	0,1
7	0	0	9	1,89267	48,032	7,1
8	1	0	7	1,74515	52,386	3,8
9	0	1	8	1,62212	56,702	28,5
10	1	1	0	1,44575	64,390	16,2
11	0	0	12	1,41950	65,729	2,9
12	1	0	10	1,40843	66,312	15,1
13	0	1	11	1,31706	71,587	1,1
14	1	1	6	1,28832	73,441	6,8
15	0	2	1	1,24869	76,178	0,8
16	2	0	2	1,23874	76,901	4,3
17	0	2	4	1,20121	79,773	1,6
18	2	0	5	1,17520	81,910	0,1
19	1	0	13	1,16097	83,134	0,1
20	1	1	9	1,14891	84,205	1,7
21	0	0	15	1,13560	85,425	0,1
22	0	2	7	1,11333	87,560	0,1
23	0	1	14	1,09437	89,478	1,3

**Annexe n°4 : Tableau : Liste des pics dans CuCrO<sub>2</sub> (E4)**

N°	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	3	5,70000	15,533	2,2
2	0	0	6	2,85000	31,362	31,9
3	1	0	1	2,54633	35,217	9,2
4	0	1	2	2,46564	36,410	100,0
5	1	0	4	2,20579	40,879	33,9
6	0	1	5	2,05713	43,981	1,8
7	0	0	9	1,90000	47,835	1,3
8	1	0	7	1,77225	51,525	0,3
9	0	1	8	1,64470	55,855	25,6
10	1	1	0	1,48670	62,413	18,7
11	1	1	3	1,43857	64,751	0,2
12	0	0	12	1,42451	65,469	16,8
13	0	1	11	1,33084	70,733	0,2
14	1	1	6	1,31813	71,520	10,2
15	0	2	1	1,28389	73,736	0,4
16	2	0	2	1,27317	74,461	6,4
17	0	2	4	1,23282	77,339	3,1
18	2	0	5	1,20496	79,475	0,2
19	1	0	13	1,17086	82,279	0,7
20	0	0	15	1,14000	85,017	0,1
21	0	2	7	1,13900	85,110	0,1
22	2	0	8	1,10289	88,604	4,6

## Résumé :

Les oxydes de type Delafossite  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}\text{O}_2$  avec  $\text{M} = (\text{Fe}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{Cr} \dots)$  en raison de leur large gamme de propriétés et de l'abondance de leurs éléments constitutifs dans la nature ont été étudiés pour plusieurs applications telles que les oxydes conducteurs transparents de type p (TCO), dispositifs électroniques transparents et des photoélectrodes mais aussi pour une catalyse remarquable et une photo-catalyse.

L'objectif principal de ce travail repose sur la synthèse et la caractérisation structurale des composés  $\text{CuAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$  pour  $(x = 0, 0.2, 0.6, 1)$ . La synthèse de ces composés a été réalisée selon la voie solide. La pureté des phases a été contrôlée et confirmée par la diffraction des rayons X (DRX). D'autres techniques de caractérisations ont été effectuées telles que : l'analyse infrarouge à transformée de Fourier (IR), UV-Visible et la granulométrie laser.

L'efficacité photocatalytique des particules de  $\text{CuCrO}_2$  préparées a été mesurée par rapport à la dégradation du colorant bleu de méthylène (BM) sous irradiation solaire.

**Mots clés :** Delafossite, Photocatalyse, DRX, IR, UV-Visible et la granulométrie laser.

## Abstract :

Delafossite  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}\text{O}_2$  oxides with  $\text{M} = (\text{Fe}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{Cr} \dots)$  due to their wide range of properties and the abundance of their constituent elements in nature have been studied for several applications such as p-type transparent conductive oxides (TCO), transparent electronic devices and photoelectrodes but also for remarkable catalysis and photo-catalysis.

The main objective of this work is based on the synthesis and structural characterization of  $\text{CuAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$  compounds for  $(x = 0, 0.2, 0.6, 1)$ . The synthesis of these compounds was carried out according to the solid route. The purity of the phases was controlled and confirmed by X-ray diffraction (XRD). Other characterization techniques have been performed such as: Fourier transform infrared (IR), UV-Visible and laser particle size analysis.

The photocatalytic efficiency of the prepared  $\text{CuCrO}_2$  particles was measured against the degradation of the methylene blue dye (BM) under solar irradiation.

**Key words:** Delafossite, Photocatalysis, DRX, IR, UV-Visible and laser granulometry.