

THESE

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Centre de Recherche : Centre de Recherche en Energie.

Structure de Recherche : Laboratoire MNNNES.

Discipline : Science des Matériaux.

Spécialité : Physico-chimie des Matériaux et Nanomatériaux.

Présentée et soutenue le 20 Avril 2019 par :

Yassine MOUHIB

Titre de la Thèse :

Valorisation des Ressources Minières Marocaines par le Développement de Procédés de Synthèse des Nanomatériaux à partir de Réactifs Non-standards Extraits de Minerais Marocains.

JURY

| | | |
|-------------------------|--|----------------------|
| Pr. Omar FASSI-FEHRI | PES, Secrétaire Perpétuel de l'Académie Hassan II des Sciences et Techniques, Rabat. | Président |
| Pr. Azzedine El MIDAOUI | PES, Président de l'Université Ibn Tofail, Kénitra. | Rapporteur/Examineur |
| Pr. Najem HASSANAIN | PES, Université Mohammed V, Faculté des Sciences, Rabat. | Rapporteur/Examineur |
| Pr. Ahmed MZERD | PES, Université Mohammed V, Faculté des Sciences, Rabat. | Examineur |
| Pr. Mohammed BELAICHE | PES, Université Mohammed V, Ecole Normale Supérieure, Rabat | Directeur de Thèse |

Année Universitaire : 2018/2019

Dédicaces.

Je dédie ce travail.

A mes Parents.

Aucun mot ne saurait témoigner l'étendue des sentiments que j'éprouve à leur égard. Je souhaite que DIEU leur préserve une longue vie avec une bonne santé.

A mes Frères et Sœurs.

Pour leur encouragement et leur affection tout au long de ma vie.

A mon Encadrant.

Pour sa confiance. Ainsi que pour tous ces efforts, encadrement et conseils.

A mes compatriotes en équipe.

Ç'était une des meilleures périodes de ma vie.

A mes Professeurs.

De m'avoir transmis leurs connaissances.

A tous mes Collègues et Amis.

A eux tous, je souhaite un avenir plein de joie, de bonheur et de succès.

Yassine MOUHIB

Remerciements.

Les travaux présentés dans cette thèse ont été réalisés au sien de l'Equipe Ferrite et Nanoferrite (FNF) sous la direction du Professeur « Mohammed BELAICHE » à la Fondation MAScIR (Moroccan Foundation for Advanced Science, Innovation and Research), en collaboration avec le Laboratoire Matériaux Nanomatériaux, Nanomagnétisme, Nanotechnologie et Enseignement des Sciences, Centre de Recherche en Energie, Université Mohammed V de Rabat.

Mes profonds remerciements s'adressent à mon Directeur de Thèse et Encadrant Monsieur « Mohammed BELAICHE » professeur d'enseignement supérieur à l'Ecole Normale Supérieure, Université Mohammed V de Rabat. Qui a proposé et dirigé ce projet de recherche. Je lui exprime ma profonde reconnaissance, pour sa disponibilité, pour tous ses conseils fructueux qui m'ont toujours été précieux, ainsi que pour sa grande culture scientifique et professionnelle, dont il a bien voulu me faire profiter au cours des années de thèse.

Je tiens à remercier Monsieur « Omar FASSI-FEHRI », Secrétaire Perpétuel de l'Académie Hassan II des Sciences et Techniques, qui me fait l'honneur de présider le Jury de ma thèse.

Je remercie vivement Monsieur « Azzedine El MIDAOUI », Président de l'Université Ibn Tofaïl-Kénitra, qui me fait l'honneur de juger et de rapporter ce travail de thèse.

Je tiens à remercier Monsieur « Mzerd Ahmed », Professeur à la Faculté des Sciences Rabat, je le remercie pour son intérêt et qui a accepté de juger ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur « Najem HASSANAIN », Professeur à la Faculté des Sciences Rabat, qui a accepté de juger et rapporter le travail de cette thèse.

Un grand merci à mes collègues et amis membres de mon équipe « FNF » c'était l'une des belles périodes de ma vie. Je remercie aussi tous ceux avec qui j'ai partagé de très bons moments à MAScIR aussi bien aux laboratoires qu'en dehors.

Un merci très chaleureux à ceux qui ont contribué par leur présence, par le soutien ou par leur aide à ma formation et à faire de moi la personne que je suis aujourd'hui. Je ne pourrais pas les nommer tous, mes Professeurs et Amis à la Faculté Polydisciplinaire de Khouribga et Faculté des Sciences et Techniques de Marrakech.

Du fond du cœur, je remercie ma famille qui m'a toujours soutenue et qui a toujours veillée sur moi.

Résumé.

Le présent travail s'inscrit dans le cadre de projets déposé auprès de l'Académie Hassan II des Sciences et Techniques, et ensuite entre le Groupe MANAGEM et la Fondation MAScIR. Le travail vise la valorisation des ressources minières Marocaines par le développement des procédés de fabrication des nanomatériaux Ferrites et Cobaltites en utilisant des réactifs non-standards extraits de minerais Marocains. Ainsi la particularité de ce travail vise à booster l'industrie minière et l'économie Marocaine car les Ferrites et Cobaltites sont des nanomatériaux multifonctionnels très utilisés dans diverses applications industriels (électroniques, magnétiques, énergies renouvelables et batteries). Ce travail original a consisté pour la première fois à élaborer puis caractériser des nanopoudres nanométriques à partir des réactifs non-standards Marocains, dans ce sens deux méthodes ont été utilisées et adapter aux réactifs non-standards insolubles dans l'eau et contiennent de nombreuses impuretés qui peuvent affecter les propriétés physico-chimiques.

Dans ce travail nous présentons les résultats expérimentaux des différentes mesures obtenues grâce aux deux méthodes de fabrications développées, qui confirment que les nanomatériaux sont de haute pureté, bas cout de fabrication, et possédante des propriétés similaires à celles des nanomatériaux issus des réactifs commerciaux. De plus, ces nanomatériaux peuvent entrer en concurrence sur le marché à ceux déjà commercialisées par d'autres sociétés. Par conséquent, ce travail peut booster la valorisation des richesses minières Marocaine, par la mise sur le marché des nanomatériaux de haute qualité à usage industriel en électronique, industries magnétiques, les énergies renouvelables et batteries.

Mots clés : Valorisation des Minerais Marocains, Réactifs non-standards, Nanomatériaux, Ferrites, Cobaltites, Méthodes de Fabrication, Structure Spinelles, Energie Renouvelables, Batteries.

Abstract.

The present work is a project deposited in the Hassan II Academy of Sciences and Techniques, and then enters between the MANAGEM Group and the MAScIR Foundation. The principal object of this work is the valorization of the Moroccan mining resources by development of the manufacturing processes of the nanomaterials Ferrites and Cobaltites by using non-standard reagents extracted from Moroccan minerals. So, there is the particularity of this work, to boost the mining industry and the Moroccan economy because Ferrites and Cobaltites are multifunctional nanomaterials used in various applications such as electronic, magnetic, renewable energy and batteries. In fact, this original work is consisted for the first time in developing and then characterizing nanometric nanopowders from non-standard Moroccan reagents, in this sense two methods have been used and adapted to non-standard reagents that are insoluble in water and contain many impurities which can affect the physicochemical properties.

In this work we present the experimental results of the different measurements obtained by the two manufacturing methods developed, which confirm that the nanomaterials are of high purity, low cost of manufacture and possessing properties similar to those of the nanomaterials coming from the commercial reagents. In addition, these nanomaterials can compete in the market with those already marketed by other companies. Therefore, this work can boost the valorization of Moroccan mining resources, by placing high quality nanomaterials for industrial use in electronics, magnetic industries, renewable energies and batteries.

Keywords: Valorization of Moroccan Minerals, Non-standard reagents, Nanomaterials, Ferrites, Cobaltites, Manufacturing Methods, Spinel Structure, Renewable Energy, Batteries.

Table des matières.

| | |
|---|----|
| Introduction Générale | 1 |
| Chapitre I : Bibliographie sur les Oxydes Spinelles, Méthodes de Synthèses et Techniques de Caractérisations | 5 |
| I- Généralité sur les Oxyde Spinelles | 8 |
| I-1- Structure spinelle | 8 |
| I-2- Distribution cationique | 9 |
| II- Notions sur le Magnétisme | 12 |
| II-1- Matériaux Diamagnétique | 12 |
| II-2- Matériaux paramagnétique | 12 |
| II-3- Matériaux ferromagnétique | 13 |
| II-4- Matériaux antiferromagnétique | 13 |
| II-5- Matériaux ferrimagnétique | 14 |
| II-6- Couplage magnétique dans la structure des oxydes spinelles | 14 |
| II-7- Cycles Hystérésis | 15 |
| III- Méthodes de synthèses des oxydes spinelles | 16 |
| III-1- Les différentes méthodes de synthèses | 16 |
| III-1-1- Synthèses par voie solide | 17 |
| III-1-1-a- Méthode conventionnelle | 17 |
| III-1-1-b- Mécano-synthèse | 18 |
| III-1-2- Synthèses par voie humide | 18 |
| III-1-2-a- Synthèses sol-gel | 19 |
| III-1-2-b- Synthèses hydrothermale et solvothermale | 19 |
| III-1-2-c- Synthèses par coprécipitation | 20 |

| | |
|--|-----------|
| III-1-3- Synthèses par autres méthodes | 20 |
| IV- Techniques de caractérisations | 21 |
| IV-1- Analyse Thermogravimétrique (ATG) | 21 |
| IV-2- Diffraction des Rayons X (DRX) | 22 |
| IV-3- Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) | 24 |
| IV-4- Microscope Electronique à Transmission (MET) | 26 |
| IV-5- Système de Mesure des Propriétés Magnétiques (MPMS) | 27 |
| Références Bibliographique « Chapitre I » | 30 |
| Chapitre II : Elaboration des Nanoferrites MFe_2O_4 (M= Zn, Co, Ni) à partir de réactifs non-standards Marocains | 33 |
| Introduction | 35 |
| 1- Les types de ferrites | 37 |
| 1-a- Hexaferrites | 38 |
| 1-b- Grenats | 38 |
| 1-c- Spinelles | 38 |
| I- Ferrites spinelles étudiés | 39 |
| I-1- Ferrite de Zinc ($ZnFe_2O_4$) | 40 |
| I-2- Ferrite de Nickel-Zinc ($Zn_{0,5}Ni_{0,5}Fe_2O_4$) | 42 |
| I-3- Ferrite de Cobalt ($CoFe_2O_4$) | 45 |
| II- Elaboration des Nanoferrites à partir de réactifs non-standards Marocains | 47 |
| II-1- Elaboration par Sels Fondus | 48 |
| II-2- Elaboration par Coprécipitation | 50 |
| III- Résultats et Discussions | 52 |
| III-1- Elaboration de $ZnFe_2O_4$ | 54 |
| III-1-1- Elaboration par Coprécipitation | 54 |

| | |
|---|------------|
| III-1-2- Elaboration par Sels Fondus | 77 |
| III-2- Elaboration de $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ par Sels Fondus | 89 |
| III-3- Elaboration de $CoFe_2O_4$ par Sels Fondus | 101 |
| IV- Conclusion Chapitre II | 116 |
| Références Bibliographiques « Chapitre II » | 118 |
| Chapitre III : Elaboration des Nanocobaltites MCo_2O_4 (M= Li, Mn) à partir de réactifs non-standards Marocains | 136 |
| Introduction | 138 |
| I- Les Batteries au Lithium | 139 |
| I-1- Les Batteries Lithium-ion (Li-ion) | 141 |
| I-2- Les Batteries Lithium-Air (Li-Air) | 144 |
| I-3- Piles à combustible | 146 |
| II- Elaboration des Nanocobaltites à partir de réactifs non-standards Marocains | 148 |
| II-1- Elaboration par Sels Fondus | 148 |
| III-Résultats et Discussions | 151 |
| III-1- Cobaltite de Lithium ($LiCo_2O_4$) | 151 |
| — Résultats et Discussions $LiCo_2O_4$ | 153 |
| III-2- Cobaltite de Manganèse ($MnCo_2O_4$) | 162 |
| — Résultats et Discussions $MnCo_2O_4$ | 165 |
| Références Bibliographiques « Chapitre II » | 173 |
| Conclusion Générale | 183 |
| Liste des Figures | 185 |
| Liste des Tableaux | 189 |



Introduction Générale

Durant la dernière décennie, les nanotechnologies ont connu un essor particulièrement important. C'est sous le développement toujours plus important des technologies de composants, des portables que de nouveaux dispositifs voient le jour. Ce type d'appareils ou de dispositifs présente un grand nombre d'avantages : une grande performance, utilité, longue durée de vie et un comportement très reproductible. La taille aussi devient de plus en plus petite, car liée à la constante miniaturisation des technologies qui les emploient. Dans ce sens des approches ou des procédés ont été développés pour tenter d'organiser, moduler des nanomatériaux à des échelles appropriées. Ainsi des composants ou dispositifs nouveaux (jonctions magnétiques tunnel, vannes de spin, cristaux photoniques, magnéto-photoniques ou magnoniques...), ont été développés. Soulignons que les nanotechnologies suscitent encore de plus en plus d'intérêt, à la fois au niveau des sciences fondamentales et applications industrielles. Certains considèrent même qu'elles seront au cœur de la prochaine accélération de la révolution industrielle.

Tous les dispositifs utilisés en électronique, télécommunication, médicaux..., sont confrontés à des défis de développement. Ainsi des composants de petites tailles opérant à l'échelle nano ou micro deviennent essentiels. Le procédé technologique de fabrication doit comprendre alors des étapes simples et faibles coûts, assurant une transition de fabrication collective ainsi qu'une adaptation facile avec les autres composants et modules utilisés.

Tous cela a donné naissance à une nouvelle science qui concerne à la fois le côté fondamental et appliqué, tout en accordant plus d'importance aux développements architecturaux des nanomatériaux. En effet, grâce à leurs propriétés originales, la facilité de façonner et moduler, les nanomatériaux permettent des innovations dans divers domaines. Actuellement, il existe un large domaine d'utilisations potentielles des nanomatériaux sous différentes formes et pour diverses applications physiques, chimiques, pharmaceutiques, cosmétiques, le traitement de cancer par hyperthermie, pour l'immobilisation d'enzymes, la séparation des protéines des cellules et pour la libération contrôlée de médicaments etc.

Les nanopoudres d'oxydes magnétiques ont suscité beaucoup d'attention et connus de très nombreuses applications. La réduction de la taille des particules a conduit à des propriétés magnétiques nouvelles et à des applications potentielles en électronique de spin (ou spintronique), en catalyse, surtout dans les domaines de la biologie et du biomédical, la conversion et stockage de l'énergie.

Pour ces nouvelles utilisations, il est nécessaire de disposer de nanoparticules fonctionnalisées avec une taille ou une distribution de taille contrôlées et de plus, stables et reproductives chimiquement et physiquement. Diverses techniques de synthèse ont été établies et décrites dans la littérature pour préparer des nanoparticules avec des tailles de grain nanométriques et généralement inférieures à 20 nm. Cependant, peu de travaux ont été consacrés à la synthèse des nanoparticules d'oxydes de dimension comprise entre 20 nm et 100 nm, car il est très difficile d'obtenir des nanoparticules présentant une distribution de taille nanométrique et une composition homogène. Les nanoparticules dans cette gamme de taille ont la plupart du temps un comportement ferrimagnétique à température ambiante, qu'il serait intéressant d'explorer dans des domaines d'applications divers....

Le développement des nanomatériaux permet aussi d'atteindre un gain important de productivité et d'ouvrir ainsi de nouvelles perspectives en accédant à une technologie innovante et valorisante, surtout quand on dispose d'une variété de matières premières intéressantes telle que celles existantes au Maroc.

Certainement, l'exploitation du sous-sol Marocain devient maintenant le complément indispensable de l'agriculture du pays. En effet, le sous-sol Marocain est très riche en sels minéraux et on ne trouve pas moins de douze substances minières faisant l'objet d'une production régulière (phosphate, zinc, plomb, manganèse, fer, cobalt, cuivre, nickel, barytine, argent, etc.) ainsi que les substances énergétiques comme le charbon et les terres rares, etc. De ce fait, le Maroc peut devenir un producteur et exportateur de plusieurs types de nanomatériaux tels que les ferrites et cobaltites, en raison des ressources minières diverses et riches en métaux qui permettront aux industriels Marocains dans le domaine matériaux de fabriquer localement des nanomatériaux (ferrites, cobaltites, ...), qui peuvent avoir un important impact en valeur ajoutée sur l'économie et l'industrie Marocaine, car cette nouvelle industrie va compléter l'industrie minière déjà sur place, afin de booster le tissu industriel marocain surtout dans le domaine des énergies renouvelables où le Maroc s'investi énormément pour une stratégie énergétique propre et durable.

Le présent travail s'intègre dans un projet déposé en 2006 par le Professeur Mohammed Belaïche, auprès du collège physique et chimie de l'Académie Hassan II des Sciences et Techniques, et d'une collaboration avec le groupe industriel MANAGEM et la fondation MAScIR en 2011, qui consiste comme objectif général de valoriser les ressources minières marocaines en faisant entrer les minerais marocains dans diverses applications en nanotechnologies. En effet, le but est le développement de nouvelles méthodes de synthèses pour l'utilisation des réactifs non-standards de qualité métallurgique extraits directement de minerais marocains, comme ceux qui nous ont été livré par MANAGEM provenant de Guemassa Marrakech, Maroc.

C'est grâce à ce projet que Monsieur le Directeur d'INANOTECH Mustapha Bousmina avait donné (après longues discussions) son accord pour l'achat du MPMS (Magnetic Physical Measurement System) et aussi du PPMS (Physical Properties Measurement System).

Dans ce travail, nous nous intéressons particulièrement à des nanomatériaux à base d'oxydes spinelles sous forme de nanoparticules. Ce travail est essentiellement expérimental, et nous nous proposons d'étudier (fabrication et caractérisation) différents nanomatériaux de ferrites et de cobaltites. Signalons qu'un effort mondial important a été déployé ces dernières années afin de développer des méthodes physiques et chimiques pour leurs synthèses sous forme de nanoparticules. Dans ce sens, nous mettons en application deux nouvelles méthodes de synthèse pour l'obtention de nanoparticules de ferrites et cobaltites. Ces deux méthodes sont moins coûteuses comparés aux autres techniques. En plus, elles permettent de générer des nanoparticules de taille intéressante, haute pureté et homogénéité, pour des applications magnétiques, catalytiques, énergétiques et électroniques. Il y a donc un aspect appliqué et un aspect plus fondamental (influence de la nanostructuration et la morphologie sur les propriétés magnétiques et électriques).

La plupart des travaux ayant comme objectif la synthèse de ces nanomatériaux ont utilisés des réactifs de qualité analytique (commerciaux) qui sont très couteux. De notre part nous allons élaborer ces nanomatériaux (ferrites et cobaltites) à partir de réactifs non-standards tels que les oxydes, hydroxydes et carbonates, sans aucune purification préalable. Ces réactifs non-standards marocains sont non solubles dans l'eau et comportent des quantités non négligeables d'impuretés (cf ICP) qui peuvent influencer via leurs présence et stœchiométries, de manière très significative et directe les propriétés magnétiques et physico-chimiques des nanomatériaux visés. Pour cela il a fallu développer des méthodes d'élaboration dont le but

est de les adapter aux types de réactifs délivrés par MANAGEM, et aussi d'éliminer toutes les impuretés existantes dans les réactifs au cours des mêmes procédés.

Le travail est purement expérimental, dans lequel on a pris en considération tous les applications liées aux propriétés du nanomatériau visé. De plus, ces propriétés sont influencées par tous les étapes de la méthode de synthèse, la composition chimique, la distribution cationique et le type de substitution. Par conséquent, les deux méthodes de synthèses développées nous ont permis de s'adapter parfaitement aux spécificités des réactifs non-standards marocains, de contrôler la composition chimique (élimination des impuretés), de réduire significativement la température de formation des nanomatériaux souhaités et la durée du recuit, comparativement à la méthode conventionnelle (la voie solide), d'offrir un contrôle notable de la taille des particules, la morphologie afin d'obtenir des nanoparticules de haute stabilité, reproductibilité et pureté chimique.

Le manuscrit est organisé en trois chapitres :

- ✚ Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique commune des ferrites et cobaltites où l'on expose les propriétés structurales et physiques des oxydes spinelles. Le chapitre comporte aussi une présentation des diverses méthodes de synthèses des poudres céramiques et leurs inconvénients par rapport aux méthodes développées dans notre travail, ainsi que les différentes techniques de caractérisations utilisées sur chaque nanomatériau élaboré.
- ✚ Le deuxième chapitre consiste en une présentation générale des ferrites spinelle de point de vu économique et industrielle. La deuxième partie de ce chapitre concerne l'étude de l'élaboration de trois nanoferrites spinelle, dont l'un des trois produits par deux différentes méthodes de synthèses. Puis la caractérisation structurale et magnétique des nanopoudres obtenues, plus des comparaisons avec les produits issus de réactifs commerciaux et des méthodes de fabrication différentes.
- ✚ Le troisième chapitre comporte un descriptif général de la problématique mondiale en énergie, les solutions envisagées, les dispositifs développés dans ce sens et le lien avec les oxydes spinelles. Le chapitre aborde aussi une étude faite sur l'élaboration et la caractérisation de deux types de cobaltites spinelle, présentés comme candidats pour l'application en batteries (Li-ion, Li-Air et Piles à combustibles).



Chapitre I

Bibliographie sur les Oxydes Spinelles, Méthodes de Synthèses et Techniques de Caractérisations.

*Le travail de cette thèse porte sur l'élaboration de nanomatériaux ayons une structure spinelle (oxydes spinelles) à partir de réactifs non-standards extraits de minerais marocains et l'étude de leurs propriétés structurales et magnétiques puis comparer les résultats avec celles des produits issus de réactifs commerciaux (Voir les **Chapitres II** et **III**). Afin de comprendre cette étude, il s'avère nécessaire de connaître les propriétés structurales et magnétiques du système spinelle. C'est pourquoi le présent chapitre représente une étude bibliographique qui décrit les propriétés de la structure spinelle telles que la structure cristalline, la distribution cationique, notions sur le magnétisme et les types d'oxydes spinelles. Ce chapitre comporte aussi une description de chaque technique de caractérisation utilisée, ainsi que les méthodes de synthèses employées pour l'élaboration des oxydes spinelles.*

Chapitre I : Bibliographie sur les Oxydes Spinelles, Méthodes de Synthèses et Techniques de Caractérisations.

| | |
|--|----|
| I- Généralité sur les Oxyde Spinelles | 8 |
| I-1- Structure spinelle | 8 |
| I-2- Distribution cationique | 9 |
| II- Notions sur le Magnétisme | 12 |
| II-1- Matériaux Diamagnétique | 12 |
| II-2- Matériaux paramagnétique | 12 |
| II-3- Matériaux ferromagnétique | 13 |
| II-4- Matériaux antiferromagnétique | 13 |
| II-5- Matériaux ferrimagnétique | 14 |
| II-6- Couplage magnétique dans la structure des oxydes spinelles | 14 |
| II-7- Cycles Hystérésis | 15 |
| III- Méthodes de synthèses des oxydes spinelles | 16 |
| III-1- Les différentes méthodes de synthèses | 16 |
| III-1-1- Synthèses par voie solide | 17 |
| III-1-1-a- Méthode conventionnelle | 17 |
| III-1-1-b- Mécano-synthèse | 18 |
| III-1-2- Synthèses par voie humide | 18 |
| III-1-2-a- Synthèses sol-gel | 19 |
| III-1-2-b- Synthèses hydrothermale et solvothermale | 19 |
| III-1-2-c- Synthèses par coprécipitation | 20 |
| III-1-3- Synthèses par autres méthodes | 20 |
| IV- Techniques de caractérisations | 21 |
| IV-1- Analyse Thermogravimétrique (ATG) | 21 |

| | |
|--|-----------|
| IV-2- Diffraction des Rayons X (DRX) | 22 |
| IV-3- Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) | 24 |
| IV-4- Microscope Electronique à Transmission (MET) | 26 |
| IV-5- Système de Mesure des Propriétés Magnétiques (MPMS) | 27 |
| Références Bibliographique « Chapitre I » | 30 |

I- Généralité sur les Oxydes Spinelles.

Les oxydes spinelles sont des phases solides qui contiennent plusieurs types de cations métalliques ayant différents états d'oxydations. Ces cations métalliques se combinent avec les ions d'oxygène (O^{2-}) donnant ainsi la formation des structures cristallographiques.

I-1- Structure spinelle.

Les oxydes spinelles sont de formule AB_2O_4 issue du minéral $MgAl_2O_4$ présenté en 1915 par Bragg et Nishikawa (Figure-I.1.a) [1-5]. A et B représentent des cations métalliques issues des métaux de transitions ayant différents états d'oxydations (Zn, Fe, Ni, Mn, Co, ...). Différentes combinaisons de cations peuvent former une structure spinelle. La combinaison de deux cations ou plus, avec une charge totale égale à huit, est presque suffisant pour équilibrer la charge des anions. Les rayons limites des cations métalliques sont approximativement entre 0,4 et 0,9 Å. Les oxydes spinelle ont une structure de symétrie cubique qui appartient au groupe d'espace $Fd3m$ (N° 227), (Figure-I.1.b) [6]. Dans cette structure spinelle, les cations métalliques se distribuent entre les sites tétraédriques (notés par Td ou A) et octaédriques (notés par Oh ou B) à l'intérieur d'un arrangement cubique compact d'ions d'oxygène (O^{2-}). La maille élémentaire de la structure spinelle comporte 32 anions O^{2-} et 24 cations métalliques répartis au sein des 32 sites octaédriques et des 64 sites tétraédriques disponibles, dont seulement 16 sites octaédriques et 8 sites tétraédriques sont occupés par les cations métalliques [7-9].

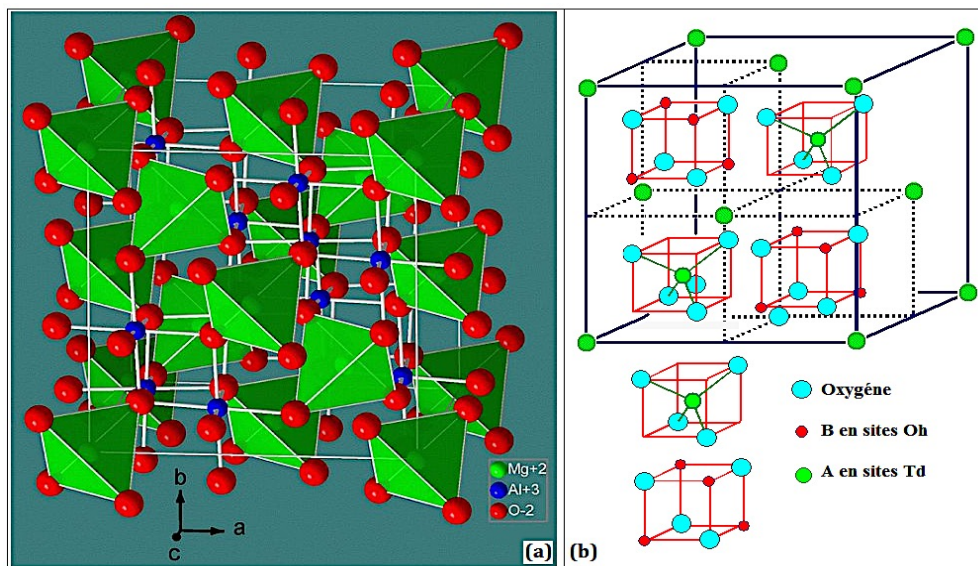


Figure-I.1. Structure spinelle.

I-2- Distribution cationique.

Chaque maille élémentaire peut être divisée en 8 cubes appelés motifs unitaires ou octants AB_2O_4 (Figure-I.1.b), où les cations métalliques A et B sont répartis dans les sites Td et Oh (Figure-I.2).

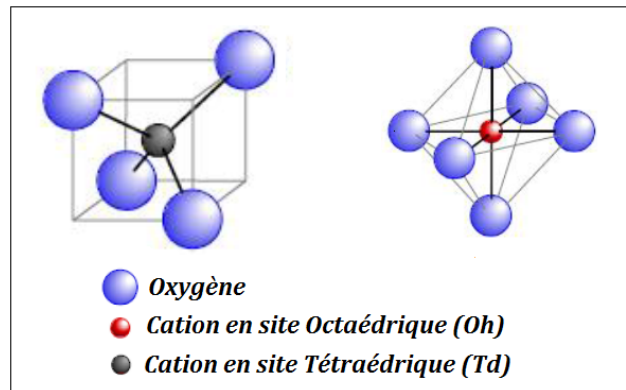


Figure-I.2. Présentation d'un site Tétraédrique (Td) et Octaédrique (Oh).

Les atomes d'oxygène (O^{2-}) de la structure spinelle ont des positions déterminées par un paramètre appelé u . Ce paramètre représente la distance entre les anions d'oxygène (O^{2-}) et les cations situés dans les sites tétraédriques (Td) c'est-à-dire la distance entre les anions d'oxygène et les points de symétrie $\bar{4}3m$ de la structure spinelle ayons $Fd3m$ comme groupe d'espace. La maille élémentaire de la structure spinelle est décrite dans les tables de cristallographie avec deux origines possibles soit sur un site tétraédrique occupé (en $\bar{4}3m$) soit sur un site octaédrique vide (en $\bar{3}m$). Pour passer d'une origine à l'autre, il suffit d'effectuer une translation de $(1/8, 1/8, 1/8)$.

Les différents sites présents dans la maille cubique élémentaire de la structure spinelle sont donnés dans le tableau-I.1 :

Tableau-I.1. *Coordonnées réduites, positions de Wyckoff et symétries ponctuelles de chaque site dans la maille élémentaire.*

| Site Cristallin | Symétries ponctuelles | Position de Wyckoff | Coordonnées des positions équivalentes (selon l'origine $\bar{4}3m$) | Coordonnées des positions équivalentes (selon l'origine $\bar{3}m$) |
|----------------------------------|-----------------------|---------------------|--|---|
| Site cationique tétraédrique (A) | $\bar{4}3m$ | 8a | 0, 0, 0 ; 1/4, 1/4, 1/4 | 1/8, 1/8, 1/8 ; 7/8, 7/8, 7/8 |
| Lacune tétraédrique | $\bar{4}3m$ | 8b | 1/2, 1/2, 1/2 ; 3/4, 3/4, 3/4 | 3/8, 3/8, 3/8 ; 5/8, 5/8, 5/8 |
| Site cationique octaédrique (B) | $\bar{3}m$ | 16d | 5/8, 5/8, 5/8 ; 5/8, 7/8, 7/8 ; 7/8, 5/8, 7/8 ; 7/8, 7/8, 5/8 | 1/2, 1/2, 1/2 ; 1/2, 1/4, 1/4 ; 1/4, 1/2, 1/4 ; 1/4, 1/4, 0 |
| Lacune octaédrique | $\bar{3}m$ | 16c | 1/8, 1/8, 1/8 ; 1/8, 3/8, 3/8 ; 3/8, 1/8, 3/8 ; 3/8, 3/8, 1/8 | 0, 0, 0 ; 0, 1/4, 1/4 ; 1/4, 0, 1/4 ; 1/4, 1/4, 0 |
| Site anionique | $3m$ | 32e | $u, u, u ; u, \bar{u}, \bar{u} ;$ $\bar{u}, u, \bar{u} ; \bar{u}, \bar{u}, u ;$ $(1/4-u), (1/4-u), (1/4-u) ;$ $(1/4+u), (1/4+u), (1/4-u) ;$ $(1/4+u), (1/4-u), (1/4+u) ;$ $(1/4-u), (1/4+u), (1/4+u)$ | $u, u, u ; \bar{u}, \bar{u}, \bar{u} ;$ $u, (1/4-u), (1/4-u) ;$ $(1/4-u), u, (1/4-u) ;$ $(1/4-u), (1/4-u), u ;$ $\bar{u}, (3/4+u), (3/4+u) ;$ $(3/4+u), \bar{u}, (3/4+u) ;$ $(3/4+u), (3/4+u), \bar{u}$ |

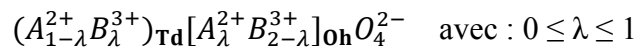
Le paramètre u peut être 0,375 pour une structure spinelle idéale et entre 0,375 et 0,385 pour une structure spinelle normale. Le paramètre u est déterminé essentiellement par le rapport entre les rayons des cations métalliques des sites Td et Oh, tandis que le paramètre de maille a est affecté directement par les rayons moyens des cations métalliques. Le tableau-I.2 présente les différentes distances interatomiques dans la structure spinelle en fonction des deux paramètres u et a [10].

Tableau-I.2. Distances interatomiques dans la structure spinelle AB_2O_4 en fonction de a et u [10].

| | |
|--|--|
| Distance A—A | $a \frac{\sqrt{3}}{4}$ |
| Distance A—B | $a \frac{\sqrt{11}}{8}$ |
| Distance B—B | $a \frac{\sqrt{2}}{4}$ |
| Distance A—O | $a\sqrt{3} \times (u-0,25)$ |
| Distance B—O | $a[3u^2 - 2,75u + \frac{43}{64}]^{1/2} \sim a(\frac{5}{8} - u)$ |
| O—O arête du tétraèdre O—O | $a\sqrt{2} \times (2u-0,5)$ |
| O—O arête octaédrique partagée O—O | $a\sqrt{2} \times (1-2u)$ |
| O—O arête octaédrique non partagée O—O | $a[4u^2 - 35u + \frac{11}{16}]^{1/2}$ |
| Rayon tétraédrique (A ou Td) | $a\sqrt{3} \times (u-0,25) - R_0$ (R_0 est le rayon de l'ion oxyde) |
| Rayon octaédrique (B ou Oh) | $a[3u^2 - 2,75u + \frac{43}{64}]^{1/2} - R_0$ $\sim a(\frac{5}{8} - u) - R_0$ |

(*) R_0 est le rayon de l'ion oxygène (1,32 Å).

Dans la structure spinelle la coexistence des sites tétraédriques (Td) et octaédriques (Oh) permet d'envisager plusieurs arrangements cationiques entre les sites Td et Oh non équivalents. Les cations divalents et trivalents peuvent échanger leur site d'occupation respectivement 8a et 16d. Dans ce cas chaque arrangement cationique se distingue grâce au degré d'inversion λ qui définit la fraction des cations divalent A^{2+} placés dans les sites Oh. Pour cela la formule générale qui présente la répartition cationique dans les différents sites s'écrit de la façon suivante :



Lorsque $\lambda=0$, le spinelle est désigné comme normale (direct) ce qui signifie que tous les cations A occupent les sites tétraédriques 8a et tous les cations B occupent les sites octaédriques 16d (exemple de $ZnFe_2O_4$). Tandis que pour une valeur de $\lambda=1$, le spinelle est dit inverse où les cations B occupent 50% des sites Td et 50% des sites Oh (exemple de $CoFe_2O_4$). Dans le cas de $0 < \lambda < 1$, le spinelle est dit mixte (exemple de $MnFe_2O_4$). Mais la

distribution cationique est variable selon la nature et l'état d'oxydation des cations (par exemple Mn^{2+} , Mn^{4+} ; Co^{2+} , Co^{3+} , Co^{4+} ;...) ce qui entraînent la variation des propriétés telles que la structure cristallographiques, la conductivité électrique et la surface spécifique, induisant ainsi des modifications importantes du comportement magnétique de ces nanomatériaux. Par exemple il existe des oxydes spinelles ayant des cations A^{2+} et B^{3+} (exemple de ferrite $ZnFe_2O_4$) et des spinelles formés par des cations A^{2+} et $B^{3+/4+}$ (exemple de cobaltite $MnCo_2O_4$). La description des ferrites et cobaltites sera aboutie respectivement dans le **Chapitre II** et **III**.

II- Notions sur le Magnétisme.

Cette partie présente les différents comportements magnétiques des matériaux spinelles (diamagnétique, paramagnétique, ferromagnétique, antiferromagnétique et ferrimagnétique). D'une manière générale, l'application d'un champ magnétique externe sur un matériau (cristallisé ou non) induit une aimantation. Si cette aimantation est totalement induite par ce champ on parlera de diamagnétisme ou de paramagnétisme. Si l'aimantation apparait spontanément en dessous d'une certaine température critique sans aucune application d'un champ magnétique on parlera dans ce cas de ferromagnétisme ou de ferrimagnétisme. Il existe un troisième cas où aucune aimantation n'est observée malgré que les moments magnétiques soient ordonnés spontanément, ce qui mène à l'antiferromagnétisme [11-12].

II-1- Matériaux Diamagnétique.

Un matériau diamagnétique se distingue par l'absence d'ordre magnétique. Ce matériau diamagnétique n'a pas de moment permanent car il comporte des atomes ayant une couche électronique complète et ne possèdent pas de moment permanent. Lorsqu'on applique un champ magnétique externe, toutes les orbitales électroniques des atomes subissent une déformation induisant ainsi une faible aimantation de sens opposé à celui du champ magnétique appliqué.

II-2- Matériaux paramagnétique.

Un matériau est dit paramagnétique seulement s'il se caractérise par l'absence d'ordre magnétique et des atomes ayant des moments magnétiques permanents sans aucune forte interaction entre ces moments magnétiques orientés de manière indépendante les uns par rapport aux autres (Figure-I.3). En absence de champ magnétique, la valeur moyenne de l'aimantation pour une direction donnée est nulle en raison de la distribution aléatoire des

moments sur les atomes et la variation de l'orientation de l'aimantation en fonction du temps sur chaque atome. Lors d'une application d'un champ magnétique externe l'aimantation résultante tend à s'orienter dans le même sens que celui-ci.

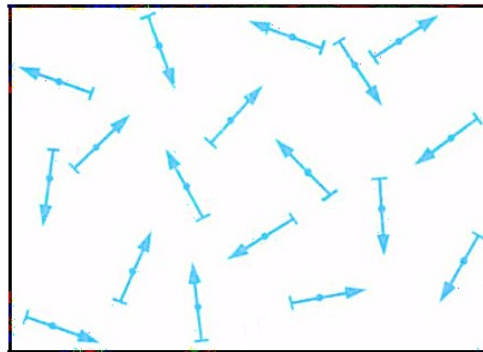


Figure-I.3. *Alignement des moments magnétiques pour un matériau paramagnétique.*

II-3- Matériaux ferromagnétique.

Un matériau ferromagnétique est formé par des atomes qui possèdent chacun un moment magnétique individuel et ils sont en interactions avec leurs plus proches voisins. Sous l'effet d'un champ magnétique, tous les moments deviennent alignés parallèlement, ce qui signifie que l'énergie d'échange entre les atomes voisins est alors plus importante que l'agitation thermique jusqu'à une température critique T_C qui est la température de Curie (Figure-I.4). Si la température devient supérieure à T_C l'agitation thermique devient plus importante que l'énergie d'échange car les forces d'interactions entre les atomes ne sont plus suffisantes pour maintenir les moments magnétiques d'une manière parallèles, et par conséquent le matériau devient alors paramagnétique.

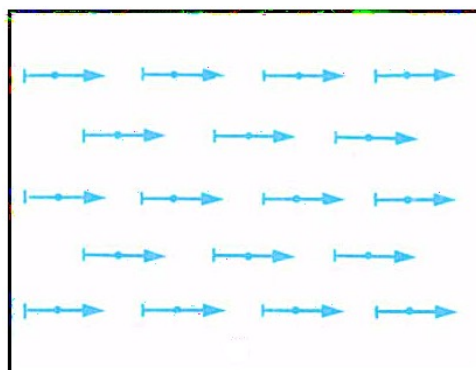


Figure-I.4. *Alignement des moments magnétiques pour un matériau ferromagnétique.*

II-4- Matériaux antiferromagnétiques.

Comme dans les matériaux paramagnétiques, les atomes portent des moments magnétiques permanents, mais cette fois ils se présentent suivant un mode antiparallèle et égal (Figure-I.5). Ces moments ne sont plus indépendants les uns des autres mais au contraire ils sont fortement

liés (couplage antiferromagnétique) jusqu'à une température critique T_N appelée température de Néel. Lorsque la température augmente et dépasse T_N l'ordre magnétique est détruit par l'agitation thermique et le matériau devient paramagnétique.

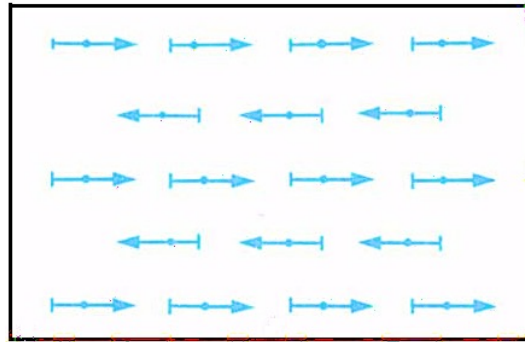


Figure-I.5. *Alignement des moments magnétiques pour un matériau antiferromagnétique.*

II-5- Matériaux ferrimagnétiques.

Pour un matériau ferrimagnétique est un matériau dont les propriétés magnétiques se situent entre celles des antiferromagnétiques (qui ne peuvent être aimantés) et les ferromagnétiques. Le couplage est semblable à celui de l'antiferromagnétique et les moments magnétiques sont antiparallèles mais présentent des amplitudes différentes donc ils ne se compensent pas et donnent lieu à une aimantation spontanée du matériau (Figure-I.6). Il existe toutefois une température critique T_C (température de Curie) qui est analogue à la température T_N (température de Néel) pour les matériaux antiferromagnétiques. Au-dessus de cette température critique l'agitation thermique devient plus importante que l'échange et le matériau devient alors paramagnétique de la même manière que celle des matériaux antiferromagnétiques.

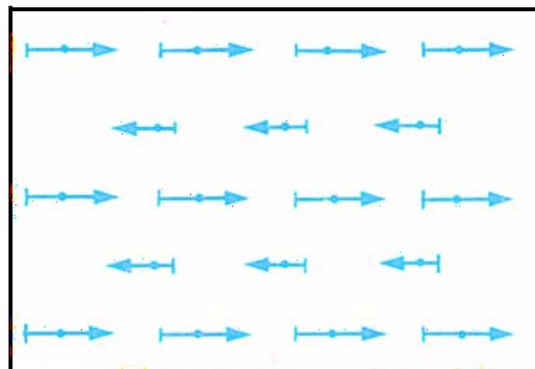


Figure-I.6. *Alignement des moments magnétiques pour un matériau ferrimagnétique.*

II-6- Couplage magnétique dans la structure des oxydes spinelles.

Selon la théorie du ferromagnétisme de Louis Néel [13], il existe deux sous réseaux magnétiques dont les moments magnétiques sont antiparallèles avec des valeurs inégales. Ces

deux réseaux correspondent aux deux sites tétraédrique (A) et octaédrique (B) de la structure spinelle AB_2O_4 . Par conséquent il existe un couplage magnétique connu sous le nom « super-échange » entre les différents sites de cette structure spinelle relié par les anions O^{2-} [14-15].

Le signe et la force du couplage entre deux ions dépendent des états du cation hybrides avec les états de l'anion, ainsi que du nombre d'électrons dans la couche 3d selon les règles empiriques de Goodenough-Kanamori [16-17]. En conséquence, l'intensité du couplage dépend de la nature des deux cations, mais aussi de la longueur et de l'angle des liaisons M-O-M. Plus celui-ci est proche de 180° , plus le couplage est fort. Plus les liaisons sont longues, moins le couplage est fort. L'ordre magnétique résulte de la nature ferromagnétique ou antiferromagnétique et de l'intensité des couplages de super échange entre cations des sites A et des sites B (couplage **A-B**), entre cations des sites A (couplage **A-A**) et entre cations des sites B (couplage **B-B**). Les deux couplages les plus importants sont les couplages **A-B** (toujours antiferromagnétique) et **B-B** le plus souvent antiferromagnétique sont prépondérants. Une illustration de la configuration d'interactions est décrite sur la Figure-I.7.

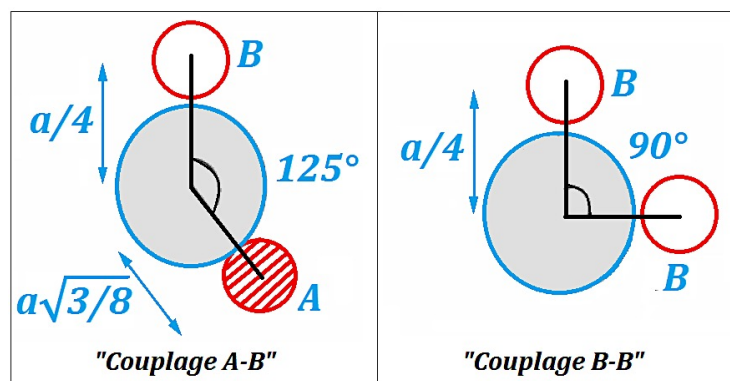


Figure-I.7. Couplage de super-échange les plus intenses dans une structure spinelle (AB_2O_4).

II-7- Cycles Hystérésis.

Les courbes d'aimantations (cycle hystérésis) sont une caractérisation magnétique expérimentale qui consiste à mesurer la variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique uniaxial (H) appliqué selon une direction précise. Si l'on applique un champ magnétique uniaxial suivant diverses directions cristallographiques, les courbes d'aimantation obtenues sont très différentes selon l'orientation du champ (H) relativement aux axes du cristal. Cela prouve que l'aimantation se dirige préférentiellement suivant certaines directions que l'on appelle directions de facile aimantation. Il faut aussi ajouter que la variation de l'aimantation créée par l'application du champ s'avère irréversible dans le cas des matériaux ferromagnétiques ou ferrimagnétiques.

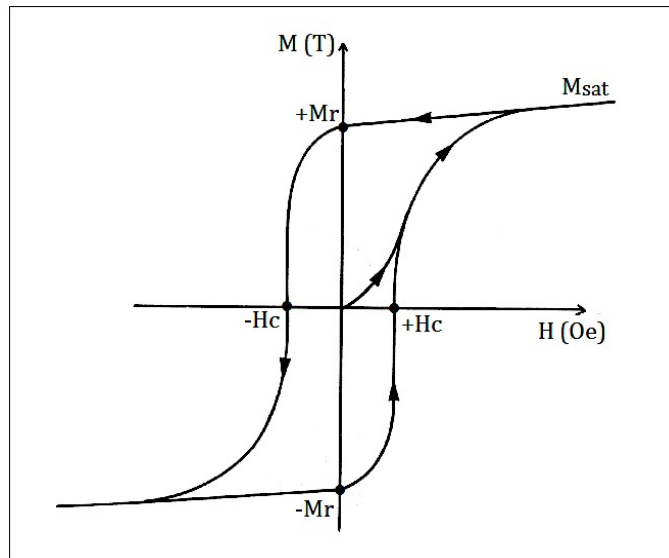


Figure-I.8. Cycle d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique ou ferrimagnétique au-dessous de la température de Curie.

Le cycle d'hystérésis $M = f(H)$ ci-dessus compte parmi les propriétés essentielles des substances magnétiques. La plupart des applications technologiques sont basées sur les caractéristiques de ce cycle. Il se caractérise par :

- Une aimantation à saturation **Ms**. C'est la valeur maximale atteinte par l'aimantation
- Un champ coercitif **Hc**. C'est le champ nécessaire pour annuler l'aimantation du matériau. Les matériaux de faible coercivité sont dits magnétiquement doux et ceux de forte coercivité sont qualifiés de magnétiquement durs.
- Une aimantation rémanente **Mr**. C'est l'aimantation conservée par le matériau à champ nul après saturation.

III- Méthodes de synthèses des oxydes spinelles.

Dans cette partie, on va présenter la classification des différentes méthodes de synthèses employées pour l'élaboration des poudres céramiques, ensuite un rappelle de quelques méthodes de synthèses.

III-1- Les différentes méthodes de synthèses.

La synthèse des poudres céramiques (oxydes spinelles) constitue la première étape majeure dans le procédé d'élaboration du matériau. La méthode de synthèse de la poudre céramique doit être reproductible et simple à mettre en œuvre. La synthèse de poudre céramique fait intervenir de nombreuses étapes comme présenté dans la Figure-I.9.



Figure-I.9. Quelques étapes de synthèse de poudre céramique.

Il existe plusieurs méthodes de synthèse des poudres céramiques, certaines sont particulièrement intéressantes pour obtenir des poudres céramiques massive, d'autres méthodes sont choisies pour obtenir des poudres céramiques ayons des nanoparticules de faible tailles. Les méthodes les plus courantes sont classées en deux types :

- Synthèse classique par voie solide (réaction à l'état solide).
- Synthèse par voie humide (réaction à l'état liquide).

III-1-1- Synthèses par voie solide.

Les méthodes de synthèse par voie solide sont les plus utilisées dans l'industrie car ce sont les méthodes les plus directes pour l'élaboration des poudres céramiques [18]. On peut mettre en considération deux méthodes de synthèse par voie solide, à savoir la méthode conventionnelle et la mécano-synthèse.

III-1-1-a- Méthode conventionnelle.

La méthode conventionnelle est issue de la métallurgie des poudres, elle est souvent nommée "voie solide". Pour la synthèse des poudres céramiques, cette méthode consiste a mélangé directement les oxydes métalliques, les carbonates ou les hydroxydes sous forme de poudre [19]. Le processus de synthèse par la méthode conventionnelle comprend trois grandes étapes :

- Mélange des réactifs de départ suivant l'équation de la réaction pour des quantités stœchiométriques bien précises, ensuite un broyage est effectué sur le mélange solide.
- Calcination du mélange solide permettant ainsi de réaliser une réaction à l'état solide tout en veillant à fixer les paramètres expérimentaux telles que la vitesse de chauffage, la température de calcination, la durée du palier et la rampe de refroidissement.
- Broyage du mélange solide calciné pour réduire la taille des agglomérations formées lors de la calcination [19].

III-1-1-b- Mécano-synthèse.

La mécano-synthèse est une méthode de synthèse utilisée dès l'année 1999 [2]. Elle a connu un grand succès car elle repose sur les mêmes étapes que pour une synthèse par la méthode conventionnelle, mais sans procéder à une calcination et avec un changement au niveau des paramètres de broyage. En effet cette méthode a comme principe de créer une activation mécanique en effectuant un broyage prolongé qui dure plusieurs heures. Ce qui permettra de transformer directement le mélange solide en une poudre céramique qui présente des particules très fines [20-24].

Comme cité précédemment, les méthodes de synthèses par voie solide sont les procédés industriels les plus largement employés puisqu'elles sont très économiques et plus directes. Mais elles présentent quelques inconvénients dont est affectée la méthode conventionnelle qui ne permet pas une diffusion élevée des réactifs ce qui pousse à utiliser des températures très élevées entre 1000 et 1200°C et même plus. Cela n'est pas le seul défaut de la méthode conventionnelle, elle offre un mauvais contrôle de la morphologie et la composition chimique, et aussi des poudres non homogènes au niveau de la taille des particules [25-27]. Pour la mécano-synthèse la réaction est parfois incomplète et le broyage sec prolongé du mélange solide peut engendrer des défauts de contamination [28-29].

Par conséquent, dans ce travail de thèse une nouvelle méthode de synthèse semi-humide a été mise en place pour résoudre tous ces inconvénients et d'être adéquate avec les réactifs non-standards (non commerciaux) marocains pour valoriser les ressources minières marocaines tout en gardant la possibilité de l'utilisation de cette nouvelle méthode dans l'industrie pour remplacer la méthode conventionnelle. La méthode de synthèse employée dans ce travail sera décrite dans la partie II du **Chapitre II**.

III-1-2- Synthèses par voie humide.

Les méthodes de synthèse par voie humide deviennent de plus en plus développées ces dernières années. Ces méthodes humides diffèrent fortement des méthodes de synthèse par voie solide telle que la nature des réactifs de départ mis en jeu lors de la réaction. Les méthodes de synthèse par voie humide utilisent des réactifs ayant une réactivité plus élevée, ce qui permet de réduire significativement la température d'obtention de poudre céramique homogène en terme de composition, de particules et d'une étroite distribution granulométrique. D'une manière générale, les méthodes de synthèse humides diffèrent par la

nature des réactifs et des solvants utilisés mais de nombreuses méthodes humides reposent sur le même principe qui permet de former des nanoparticules d'oxydes spinelle par le biais de la précipitation d'ions de transition en phase aqueuse. Parmi les méthodes de synthèse par voie humide, on peut citer la synthèse sol-gel, la synthèse hydrothermale et la synthèse par coprécipitation.

III-1-2-a- Synthèses sol-gel.

Le terme Sol-Gel correspond à l'abréviation "Solution-Gélification". Le principe de cette méthode de synthèse consiste à dissoudre des réactifs minéraux (sels) ou organiques (alcoxydes) dans un solvant adéquat afin de préparer une suspension colloïdale, ce qu'on appelle un "Sol" [30]. Ensuite, une "Transition Sol-Gel" est réalisée par l'agglomération des chaînes moléculaires du sol formant des amas qui croît et conduits ainsi à une viscosité infinie du milieu. Par conséquent le sol est transformé par le biais de réactions chimiques (d'hydrolyse, de condensation et de polymérisation) en un réseau à viscosité infinie appelé "Gel" où le solvant est retenu prisonnier dans le réseau du matériau solide. Enfin le composé final est obtenu grâce à une décomposition du gel sous l'effet d'un traitement thermique bien contrôlé. Il est à noter qu'il faut éviter toute ségrégation de phases lors de la gélification du sol car l'homogénéité chimique du composé final dépend strictement de la distribution homogène des espèces cationiques existantes dans le gel [31-33]. La méthode de synthèse sol-gel permet d'obtenir des poudres d'excellente qualité, chimiquement et géométriquement homogène, mais cette méthode de synthèse est très coûteuse et difficile à mettre en œuvre.

III-1-2-b- Synthèses hydrothermale et solvothermale.

La synthèse hydrothermale et solvothermale est caractérisée par un traitement thermique sous pression sur une solution qui comporte des réactifs à base d'oxydes, d'alcooates ou d'hydroxydes et autres. Le traitement thermique se fait par contrôle approprié des variables thermodynamiques telles que la température, pression et composition chimique moyennant un autoclave. Dans des conditions appropriées, les particules du composé ciblé sont obtenues par la dissolution préalable des réactifs de départ dans le milieu réactionnel suivi d'une précipitation.

Pour la synthèse hydrothermale le domaine de température peut varier depuis la température d'ébullition de l'eau (100°C) jusqu'à sa température critique (374°C), et le domaine de pression de 10⁵Pa jusqu'à 15MPa [34]. Mais dans le cas d'une synthèse hydrothermale, de

nombreux réactifs se décomposent en présence de l'eau bloquant ainsi certaines réactions [35]. La synthèse solvothermale vient comme solution à ce problème par l'utilisation de d'autres types de solvant. En fait, les paramètres physico-chimiques du solvant (polarité, viscosité, ...) jouent un rôle important pour la solubilité, la diffusion des réactifs dans le milieu réactionnel et la morphologie des particules [35-36].

III-1-2-c- Synthèses par coprécipitation.

La coprécipitation est la méthode humide la plus ancienne pour l'élaboration de poudre céramique par voie humide. Cette méthode humide se fait par la modification des conditions d'équilibre physico-chimique telles que la concentration des réactifs ou des solvants, le pH ou bien le potentiel d'oxydoréduction. En faite, la coprécipitation consiste à préparer un mélange liquide homogène contenant les ions métalliques des réactifs utilisés (Les alcoxydes, les nitrates, les acétates ou les chlorures). Ensuite un précipité est formé par changement du pH du milieu réactionnel grâce à une base telle que KOH et NaOH tout en suivant l'évolution des paramètres expérimentaux (Température, agitation, ...). Le précipité formé est récupéré par filtration ou centrifugation, puis lavé et séché avant de subir un traitement thermique approprié à fin de cristalliser la poudre céramique souhaitée [37-39]. La coprécipitation permet l'obtention des poudres de bonne qualité, de contrôler l'homogénéité des tailles et morphologies des cristallites ainsi que des cristaux très fins par des températures de calcination très basses. Toutefois, cette méthode de synthèse est très couteuse comme les autres méthodes humides précédemment présentées car elle utilise aussi des réactifs commerciaux très chères, et en plus de ça elle ne permet pas une synthèse par les sels d'oxydes insoluble dans l'eau [39-40].

Dans ce travail de thèse, la méthode de synthèse par coprécipitation a connu plusieurs innovations qui on permit d'adapter cette méthode humide aux réactifs non-standards marocains (oxydes et sulfates) pour la synthèse de nanopoudre céramiques d'oxydes spinelle à partir de réactifs non-standards extrais des minerais marocains. La nouvelle méthode de synthèse par coprécipitation employée dans ce travail sera décrite dans la partie **II** du **Chapitre II**.

III-1-3- Synthèses par autres méthodes.

Aujourd'hui, la recherche scientifique dans le domaine nano-technologique continue à augmenter nécessitant de plus en plus des composés ayons des nanoparticules homogènes au

niveau de la taille, de la morphologie et de la composition chimique. Ce qui pousse à chercher de nouvelles méthodes de synthèse permettant d'atteindre les objectifs précédemment cités. Des méthodes plus complexes sont développées comme la microémulsion [41-42], les voies glycothermales [43], la combustion [44-45], reverse micelle [46-47] et hydrolyse forcée [48-49], mais la plus part de ces méthodes de synthèse comportent des étapes de synthèse relativement compliquées à mettre en œuvre et des températures élevées pour des longues durées ainsi que des réactifs très chers et même toxiques. Ce qui rend très difficile d'appliquer ces méthodes de synthèse à grande échelle par crainte d'atteinte à l'environnement et de gaspillage d'énergie.

IV- Techniques de caractérisations.

IV-1- Analyse Thermogravimétrique (ATG).

L'analyse thermogravimétrique (ATG) ou thermogravimétrie est une analyse thermique qui nous permet de suivre le comportement thermique d'un échantillon. La thermogravimétrie consiste à mesurer la variation directe de la masse d'un échantillon en fonction de la température, ou bien en fonction du temps à température constante.



Figure-I.10. *Appareil d'analyse thermogravimétrique.*

Le principe en est simple : l'échantillon, placé dans une nacelle suspendue au fléau d'une balance, se trouve dans une enceinte à température programmée (Figure-I.10). Le contrôle de la température de l'enceinte utilise des thermocouples et l'équilibre de la balance est assuré en permanence par un dispositif de rattrapage automatique (asservissement électronique sur les appareils modernes). Le signal de variation de masse est donné directement par le système de rééquilibrage et enregistré en fonction du temps ou de la température, elle-même en fonction du temps. L'analyse thermogravimétrique renseigne sur le transfert de matière entre l'échantillon et son environnement. Une variation de la masse de l'échantillon lors de

l'analyse est le résultat d'une réaction thermique de l'échantillon, et donc chaque variation de masse correspond à une réaction donnée et peut être attribuée à la formation d'une substance donnée. Une perte de masse correspond à une décomposition ou formation de substances volatiles telles que de l'eau sous forme de vapeur, du gaz carbonique et/ou de substances semblables, tandis qu'une prise de masse peut être attribuée à une oxydation et/ou autres transformations chimiques.

Toutes les analyses thermogravimétriques faites sur les échantillons élaborés dans ce travail ont été réalisées à l'aide du TA Instruments, ATG Q500 que dispose la plateforme de MASCIR (Figure-I.10). L'ATG Q500 est l'analyseur thermogravimétrique le plus recommandé du monde, grâce à son four sensible aux faibles masses, une thermo-balance ultra-sensible et un efficace système de purge de gaz (avec contrôle du débit massique).

IV-2- Diffraction des Rayons X (DRX).

L'analyse d'un matériau par diffraction des rayons X est très utilisée en science des matériaux. La DRX est une technique d'analyse non-destructive qui permet d'étudier et de comprendre la microstructure et l'état mécanique du matériau à l'échelle atomique. Cette technique d'analyse rend possible l'identification des différentes phases cristallographiques du matériau, tout en donnant les informations nécessaires pour le calcul des degrés de cristallinités de chaque phase et de déterminer le paramètre de maille associé. L'analyse par diffraction des rayons X consiste généralement à envoyer un faisceau parallèle de rayons X (onde électromagnétique) pour bombarder le matériau, et regarder l'intensité de rayons X qui est diffusée selon l'orientation du matériau dans l'espace. Lorsque le faisceau de rayons X frappe un morceau de matière du matériau, les rayons X sont diffusés par chacun des atomes du morceau de matière ciblé, et les rayons X diffusés interfèrent entre eux. Le faisceau de rayons X est alors diffracté suivant des angles spécifiques liés aux distances inter-réticulaires; on parle de phénomène de «diffraction». La théorie de la diffraction des rayons X a été élaborée par W.L. Bragg ayant un principe résumé dans la relation de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda$$

avec λ : la longueur d'onde du faisceau de rayons X ;

d : la distance inter-réticulaire ;

θ : l'angle d'incidence des rayons X ;

n : l'ordre de diffraction.

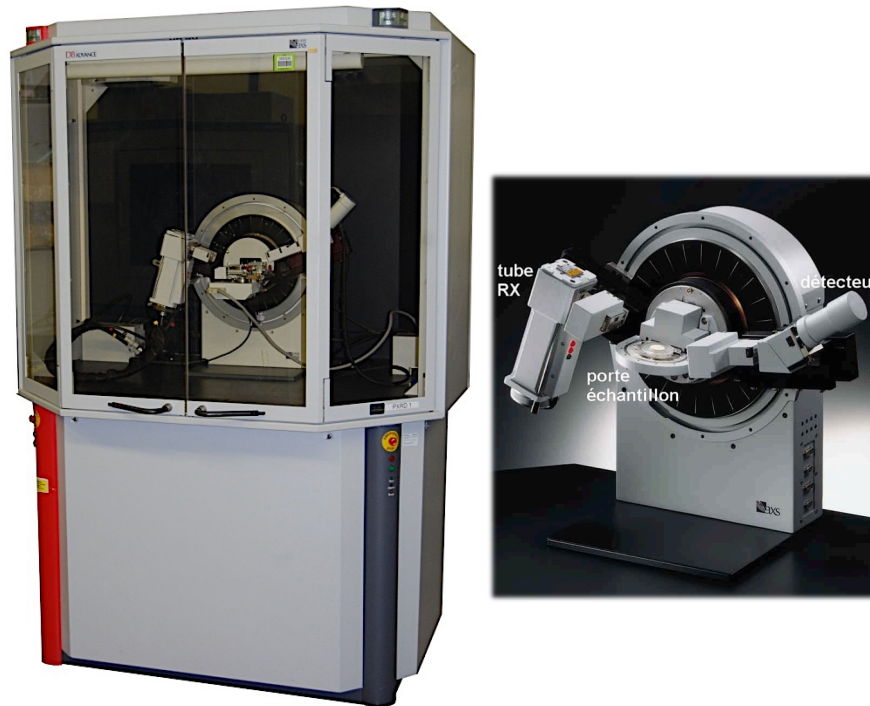


Figure-I.11. *Diffraction des rayons X Bruker D8 ADVANCE.*

Le diffractomètre qu'on a utilisé dans notre étude est de type Bruker D8 ADVANCE équipé d'un goniomètre à Bragg-Brentano possédant une anticathode au cuivre, émettant un rayonnement avec une longueur d'onde ($\lambda = 0,15406 \text{ nm}$) (Figure-I.11). La géométrie de Bragg-Brentano consiste à avoir une focalisation approchée des rayons X. Dans cette géométrie l'échantillon est irradié avec un faisceau divergent, ce qui permet d'avoir plus d'intensité qu'avec un faisceau fin (Figure-I.12.a). Mais comme il s'agit d'une étude faite sur des échantillons sous forme de poudre, on a travaillé avec une source monochromatique et un détecteur ponctuel. La focalisation approchée est réalisée avec un goniomètre de type θ - 2θ (Figure-I.12.b).

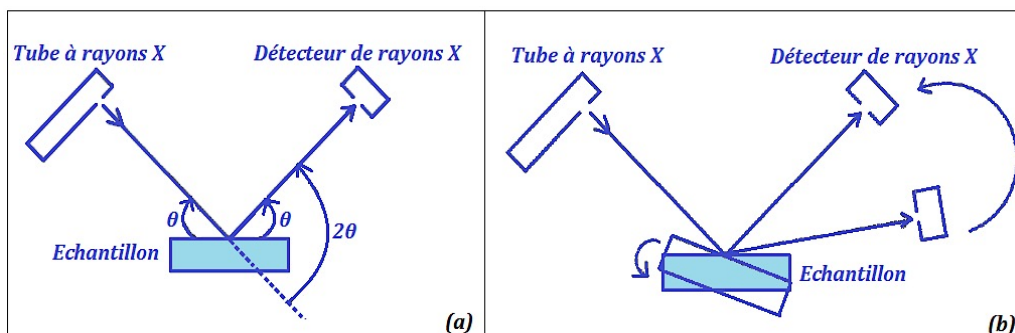


Figure-I.12. *Définition des angles dans le montage de Bragg-Brentano (a), Montage de type θ - 2θ (b).*

Les diffractogrammes X des échantillons sont enregistrés dans la gamme angulaire 0-90° en 2 θ . Les diagrammes de diffractions obtenus par chaque analyse DRX sont exploités à l'aide de quatre logiciels successifs :

- **GADDS** (*General Area Detector Diffraction System V4.1.3.4 Copyr. 1997-2009 Bruker*) : Permet une analyse rapide des phases et de déterminer la qualité cristalline des phases pour les convertir en cinq diffractogrammes X.
- **MERGE** (*Raw Ranges into One-Version 2.0.0.6*) : Permet de fusionner les cinq diffractogrammes X en un seule.
- **EVA** : Permet de corriger la ligne de base et d'utiliser la banque de données cristallographiques ICDD pour identifier les phases présentes dans l'échantillon analysé.
- **File Exchange** (*File Exchange V1.2.28*) : Permet de convertir les données sous forme de fichier reconnus par les logiciels de traçage (Origin, ...).

IV-3- Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF ou FTIR : Fourier Transformed Infrared Spectroscopy) est une méthode analytique très importante car elle permet d'identifier un grand nombre d'espèces chimiques. Cette technique est basée sur l'interaction entre un rayonnement infrarouge et le matériau analysé ce qui veut dire qu'elle repose sur l'absorption du rayonnement infrarouge liée à des transitions entre les différents états rotationnels et vibrationnels de la molécule. L'IRTF possède un rapport signal-sur-bruit nettement meilleur qu'avec un spectromètre dispersif. Elle permet de gagner considérablement en résolution avec une perte d'énergie minimale et pratiquement sans perte de sensibilité, de plus les spectres obtenus par IRTF sont extrêmement précis en longueurs d'onde. La spectroscopie infrarouge nous a permis de déterminer la formation et la pureté de nos échantillons en nous renseignant sur la structure moléculaire des échantillons analysés, et cela par une analyse infrarouge enregistrée sur un spectromètre ABB Bomem FTLA 2000-102 (Figure-I.13).



Figure-I.13. *Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.*

Normalement le mode de mesure habituel est la transmission, ce qui signifie que le faisceau infrarouge émis par la source IR traverse complètement l'échantillon (Figure-I.13). Le principe de base est l'absorption du faisceau infrarouge (typiquement $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$) par une molécule, ce qui induit une transition vibrationnelle et/ou rotationnelle. Ces absorptions sont quantifiées, la fréquence d'oscillation dépend des masses des atomes et de la force de liaison. Le faisceau infrarouge est dirigé vers l'interféromètre de Michelson et après sa modulation et sa réflexion va traverser l'échantillon (Figure-I.14). Il va ensuite frapper le détecteur où il est transformé en signal électrique qui apparaît comme un interférogramme qui est la somme de toutes les fréquences du signal, est converti en spectre infrarouge.

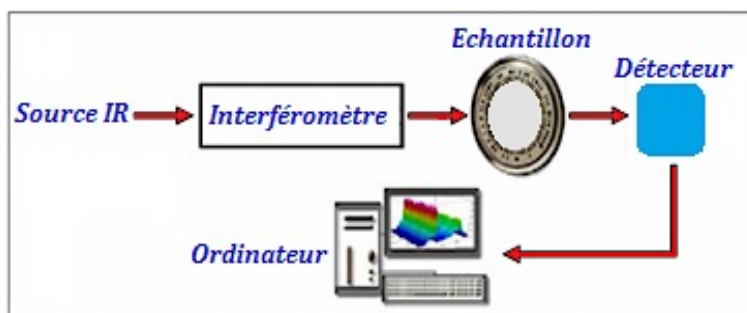


Figure-I.14. *Schéma de principe d'un spectromètre IRTF.*

Le deuxième mode de mesure est la réflexion en utilisant le SPECAC GOLDEN GATE qui est un accessoire ATR dans le spectromètre ABB Bomem FTLA 2000-102 (Figure-I.15). Le principe consiste à faire propager un faisceau IR dans un cristal (diamant, ...); si l'indice de réfraction du cristal est supérieur à celui de l'échantillon, alors le faisceau subit des réflexions totales au-delà d'un certain angle d'incidence à l'interface échantillon/cristal à l'exception d'une onde, dite onde évanescente transmise dans l'échantillon. Ce qui donne lieu à des absorptions de l'énergie par les molécules de l'échantillon donnant ainsi le spectre IR observé.

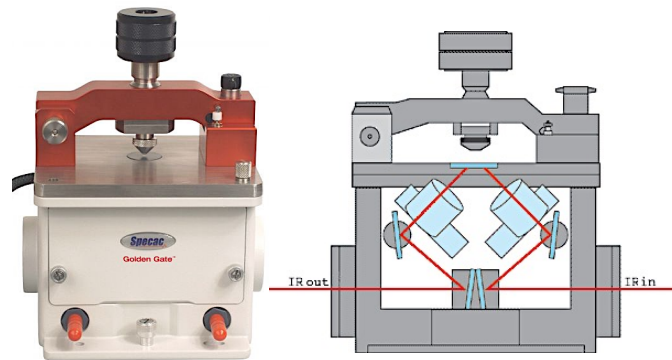


Figure-I.15. Accessoire SPECAC GOLDEN GATE et schéma de principe pour l'ATR.

IV-4- Microscope Electronique à Transmission (MET).

La microscopie électronique à transmission est la seule technique ayant le pouvoir de fournir des informations structurales et chimiques pertinentes à l'échelle nanométrique. Cette technique est basée sur l'interaction des électrons avec la matière, en projetant un faisceau d'électrons à haute énergie sur un échantillon très mince pour étudier les faisceaux transmis et/ou diffractés. L'ensemble des faisceaux transmis et traversant l'échantillon sont utilisés pour la formation de l'image de la projection 2D des objets 3D. Nos études faites sur la morphologie des différents échantillons a été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à transmission Tecnai G2/FEI avec une tension d'accélération de 120 kV (Figure-I.16). Ce microscope Tecnai G2/FEI est de fonctionnement rapide, efficace et facile pour les expériences sophistiquées nécessitant des capacités analytiques supérieures. Il offre un haut-contraste, une imagerie à haute résolution, une observation à faible dose et d'imagerie, une observation à basse température, une remarquable performance analytique et une automatisation pour plus de commodité et de performance.

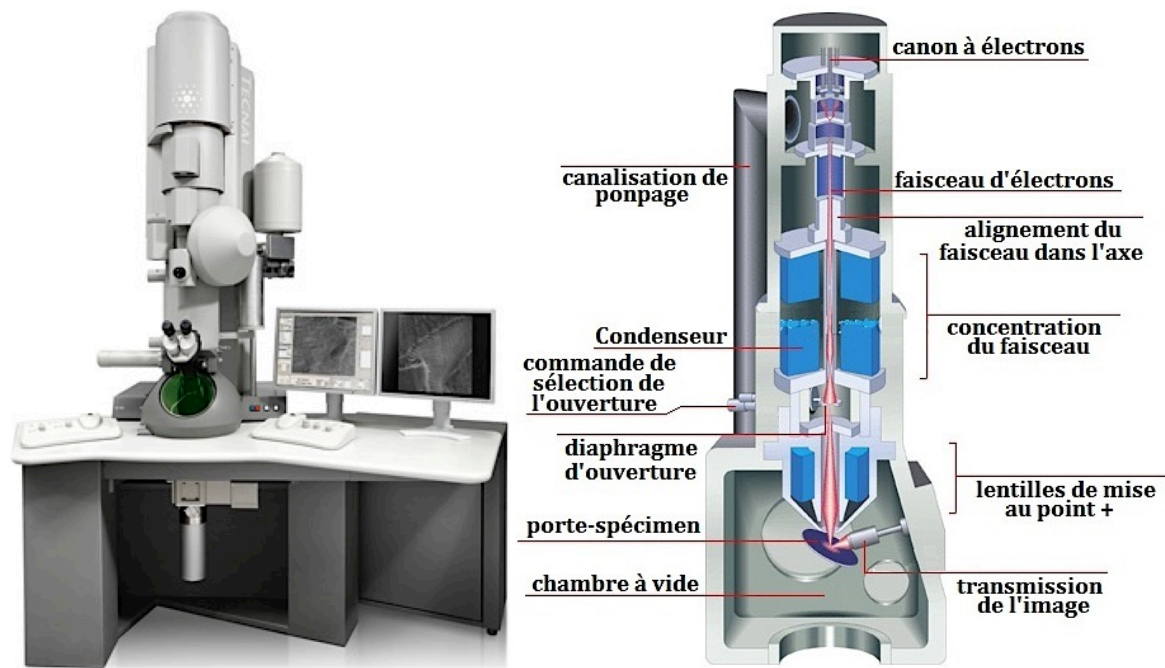


Figure-I.16. *Microscope Electronique à Transmission.*

La Figure-I.16 présente le microscope électronique à transmission Tecnai G2/FEI et ses importants composants. Les faisceaux d'électrons produits par le canon à électrons sont accélérés par une différence de potentiel puis focalisés de façon parallèle ou quasi-parallèle sur l'échantillon par le condenseur. Après interaction électron/matière, il apparaît à la sortie de l'échantillon un faisceau transmis et un ou plusieurs faisceaux diffractés. L'ensemble de ces faisceaux traverse les lentilles de mise au point qui permettent d'agrandir les images et de visualiser, sur l'écran fluorescent du microscope, soit l'image de la première image intermédiaire soit l'image du plan focal.

Le microscope électronique à transmission Tecnai G2/FEI permet aussi de faire une analyse chimique des éléments contenus dans l'échantillon (analyse EDX). Des rayons X caractéristiques des éléments chimiques sont émis lors de l'irradiation par un faisceau d'électrons. Ce rayonnement X provient du retour à l'état fondamental des atomes excités par l'irradiation. Cette analyse nous a permis d'identifier les différents éléments pour chaque échantillon analysé de façon qualitative et quantitative.

IV-5- Système de Mesure des Propriétés Magnétiques (MPMS).

Les mesures magnétiques ont été réalisées sur un échantillon sous forme de poudre à 5, 10 et 300K à l'aide d'un magnétomètre à détecteur SQUID Quantum Design MPMS EverCool Dewar "Model C-050" (Figure-I.17). Le système de mesure des propriétés magnétique (MPMS) est un système intégré, destiné à effectuer des mesures sur les propriétés

magnétiques d'un matériau, permettant ainsi de déterminer avec une grande précision l'aimantation d'un matériau pour de larges intervalles de température et de champ magnétique extérieur. Le signal magnétique du matériau est caractéristique de son moment orbital et du spin intrinsèque. L'étude des propriétés magnétiques permet non seulement de comprendre le comportement magnétique du matériau mais peut aussi nous offrir des renseignements en termes de structure électronique, interaction, ou caractère d'une transition.



Figure-I.17. *Système de Mesure des Propriétés Magnétiques.*

Le principe de cette mesure magnétique consiste à mettre 8mg de la poudre de l'échantillon dans une gélule (de 4 à 6mm de diamètre) fixée par un fil au milieu d'une paille (porte échantillon), afin d'éviter tout mouvement de la gélule sous l'effet du champ magnétique appliqué (Figure-I.18). Ensuite, la paille est enfoncée dans un système de détection grâce à une tige (Figure-I.19). Le MPMS comporte une boucle de courant dans laquelle sont incluses une ou deux jonctions Josephson. La mesure de la variation du flux magnétique au travers de la boucle de courant permet de mesurer la variation de l'aimantation de l'échantillon.

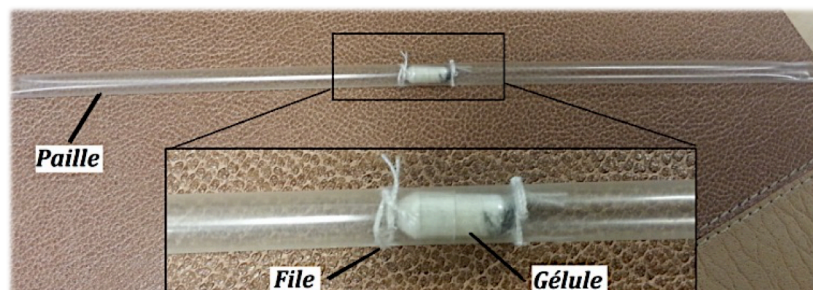


Figure-I.18. *Mode de préparation de l'échantillon.*

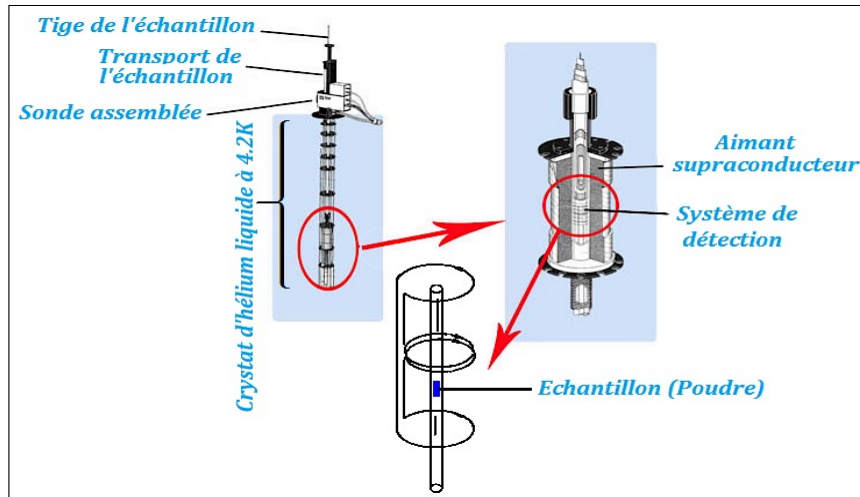


Figure-I.19. Schéma de la tête de détection du MPMS.

Références Bibliographiques « Chapitre I ».

- [1] W. H. Bragg. Nature 95, 561 (1915).
- [2] S. Nishikawa. Proc, Tkyo Math. Phys. Soc. 8, 199 (1915).
- [3] R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer. Materials Science and Technology-vol. 3B, Ed. VCH (1994).
- [4] H. D. Megaw-Crystal Structures: A Working Approach–Ed. Saunders Company (1973).
- [5] C. A. Jouenne-Traité de ceramiques et Materiaux-Ed. Septima, Paris (1990).
- [6] Sickafus, K. E., Wills, J. M. & Grimes, N. W. Journal of the American Ceramic Society, 82, 3279-3292 (1999).
- [7] D. W. Richerson–Modern Ceramic Engineering Properties, Processing, and Use in Design-2 end Ed. The University of Utab (1992).
- [8] W. D. Kingery, H. K. Bowen & D. R. Uhlmann–Introduction To Ceramics- 2^{end} Ed Cambridge, Massachusetts (1975).
- [9] G. Aliprandi–Matériaux Réfractaires et Céramiques techniques–Ed. Septima, Paris (1996).
- [10] R. Valenzuela–Magnetic Ceramics–Instituto de Investigaciones en Materiales, National University of Mexico, (1993).
- [11] D. Gignoux Livre « Magnétisme I-II », EDP Sciences, Grenoble, (2000).
- [12] L. Néel, « Aimantation A Saturation De Certains Ferrites ». Compte rendus de l'académie des sciences, II, 230, 190-2 (1950).
- [13] L. Néel, Ann. Phys, 3, 137 (1948).
- [14] D. Givord, Magnetism and Synchrotron Radiation, vol. 565, coll. Lecture Notes in Physics. Springer (2001).
- [15] S. Brice-Profeta, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (2004).
- [16] J. B. Goodenough, Phys. Rev. 171 (1968).
- [17] J. B. Goodenough, Magnetism and the chemical bond. Interscience monographs on chemistry, Inorganic chemistry section, Interscience Publishers (1963).
- [18] A. Kedous-Lebouc, Lavoisier (Ed.) Matériaux magnétiques en génie électrique 1 Germes Sciences, (2006).

- [19] F.Z. Fadil, M. Aillerie, T. Lamcharfi, F. Abdi. *Cermics International* 37, 2281-2285 (2011).
- [20] J. Lee, m. Xue, D. m. Wan and J. Wang. Published by Elsevier Science Ltd, Vol. 47, n°9, pp. 2633- 2639 (1999).
- [21] L. B. Kong , J. Maa, W. Zhub and O. K. Tanb. *Scripta mater.* Vol 44, p 345–350 (2001).
- [22] R. Sani, A. Beitollahi, Y.V. Maksimov, I.P. Suzdalev, *J. Mater. Sci*, 42, 2126 (2007).
- [23] S. B. Waje, M. Hashim, W. D. W. Yusoff, Z. Abbas, *Appl. Surf. Sci*, 256, 3122 (2010).
- [24] Y. Shi, J. Ding, H. Yin. *J. Alloy. Compd*, 308, 290 (2000).
- [25] F.J. Burghart et al. *Physica B* 289-290 (2000) 286-290.
- [26] T. Shimada et al. *Journal of Alloys and Compounds* 379 (2004) 122–126.
- [27] C.T. Lie et al. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 239 (2002) 160–163.
- [28] G. Xu, W. Weng, J. Yao, P. Du, G. Han. *Microelectronic Engineering* Vol 66. 568–573 (2003).
- [29] Z.J. Xu, R.Q. Chu, G.R. Lia, X. Shaob, Q.R. Yina. *Materials Science and Engineering*, p 113-118 (2004).
- [30] C.J .Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, 1990.
- [31] M. Kakihana, Invited review: « sol-gel » preparation of high temperature superconducting oxides, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 6 (1996) 7.
- [32] C.D.E. Lakeman, D.A. Payne, Invited Review: Sol-gel processing of electrical and magnetic ceramics, *Materials Chemistry and Physics*, 38 (1994) 305.
- [33] J. Phalippou, L. Kocon, *Elaboration des gels et des aérogels*, *Techniques de l'Ingénieur*, 10 avril 2004
- [34] T. Lamcharfi, S. Sayouri, M. Zenkouar, E. Ech-chamikh, A. Outzourhit, D. Mezzane, L. Hajji. *Phys. Chem. News*, Vol 23, 79-83 (2005).
- [35] J.-S. Lee, S.-C. Choi, Solvent effect on synthesis of indium tin oxide nano-powders by a solvothermal process, *Journal of the European Ceramic Society*, 25 (2005) 3307.
- [36] S.H. Yu, Hydrothermal/solvothermal processing of advanced ceramic materials, *Journal of Ceramic Society of Japan*, 109 [5] (2001) S65.

- [37] L. Eyraud, P. Eyraud, F. Bauer, Current research in the Field of PZT ceramic and ferroelectric polymers Adv , ceram, Mater, vol. 1, n°3, p 222-231 (1986).
- [40] G. Xu, W. Weng, J. Yao, P. Du, G. Han. Microelectronic Engineering Vol 66. 568–573 (2003).
- [39] B-A Didier et J-P NONNET « Frittage : aspects physico-chimiques Partie I : frittage en phase solide » Techniques de l'ingénieur Traité Electronique AF 6 620 Paris.
- [38] S. A. Morrison, C. C. Cahill, E. E. Carpenter, S. Calvin, R. Swaminathan, E. McHenry, V. G. Harris, Magnetic and structural properties of nickel zinc ferrite nanoparticles synthesized at room temperature. J. Appl. Phys., 2004, 95, 6392.
- [44] N.M.Deraz, J. Anal. Appl. Pyrol, 88, 103 (2010).
- [45] C.H.Yan, Z.G.Xu, F.X.Cheng, Z.M.Wang, L.D.Sun, C.S.Liao, J.T.Jia, J.Solid.State. Commun, 111, 287 (1999).
- [41] Daliya S. Mathew, Ruey-Shin Juang, Chem. Eng. J, 129, 51 (2007).
- [42] V. Pillai, D.O. Shah, J. Magn. Magn. Mater, 163, 243 (1996).
- [43] Ch.-S. Lee, D.-S. Bae, Mater. Forum, 865, 544 (2007).
- [46] Victoria L. Calero-Ddel C, Carlos Rinaldi, J. Magn. Magn. Mater, 314, 60 (2007).
- [47] Charles J. O'Connor, Candace T. Seip, Everett E. Carpenter, Sichu Li, and Vijay T. John, Nanostruct.Materi, 12, 65 (1999).
- [48] Souad Ammar, Arnaud Helfen, Nouredine Jouini, Fernand Fievet, Izio Rosenman, Françoise Villain, Philippe Molinie and Michel Danot, J. Mater. Chem, 11, 186 (2001)
- [49] N. Hanh, O.K. Quy, N.P. Thuy, L.D. Tung, L. Spinu, Physic B, 327, 382 (2003).



Chapitre II

Elaboration des Nanoferrites MFe_2O_4 (M= Zn, Co, Ni) à partir de réactifs non-standards marocains.

Ce chapitre concerne une présentation détaillée des différents travaux réalisés sur les nanoferrites spinelles qu'on a élaborés dans le cadre d'une étude qui vise la valorisation des ressources minières marocaines. L'objectif de cette étude est l'utilisation des réactifs non-standards de qualité métallurgique extraits directement de minerais marocains (Guemassa), dans le but d'élaborer des nanoferrites spinelles de métaux de transition. La majorité et même la plupart des travaux qu'on trouve dans la littérature ont comme objectif la synthèse des nanoferrites par des réactifs de qualité analytique (commerciaux) de coût élevé (qui sont très chères). Dans le présent travail on présente les nanoferrites spinelles qu'on a élaboré à partir de réactifs non-standards tels que les oxydes et les hydroxydes de plus faible coût. Toutefois ces réactifs sont non solubles dans l'eau et contiennent des quantités non négligeables d'impuretés (cf ICP) qui influencent de manière directe les propriétés magnétiques et chimiques du matériau final. Pour cela il a fallu développer les procédés de fabrication dont le but est de les adaptés aux types de réactifs non-standards marocains, et aussi pour éliminer toutes les impuretés existantes dans les réactifs. Et enfin, faire des comparaisons par rapport au produit élaboré par les réactifs commerciaux.

Chapitre II : Elaboration des Nanoferrites MFe_2O_4 (M= Zn, Co, Ni) à partir de réactifs non-standards Marocains.

| | |
|--|-----|
| Introduction | 35 |
| 1- Les types de ferrites | 37 |
| 1-a- Hexaferrites | 38 |
| 1-b- Grenats | 38 |
| 1-c- Spinelles | 38 |
| I- Ferrites spinelles étudiés | 39 |
| I-1- Ferrite de Zinc ($ZnFe_2O_4$) | 40 |
| I-2- Ferrite de Nickel-Zinc ($Zn_{0,5}Ni_{0,5}Fe_2O_4$) | 42 |
| I-3- Ferrite de Cobalt ($CoFe_2O_4$) | 45 |
| II- Elaboration des Nanoferrites à partir de réactifs non-standards Marocains | 47 |
| II-1- Elaboration par Sels Fondus | 48 |
| II-2- Elaboration par Coprécipitation | 50 |
| III- Résultats et Discussions | 52 |
| III-1- Elaboration de $ZnFe_2O_4$ | 54 |
| III-1-1-Elaboration par Coprécipitation | 54 |
| III-1-2- Elaboration par Sels Fondus | 77 |
| III-2- Elaboration de $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ par Sels Fondus | 89 |
| III-3- Elaboration de $CoFe_2O_4$ par Sels Fondus | 101 |
| IV- Conclusion Chapitre II | 116 |
| Références Bibliographiques « Chapitre II » | 118 |

Introduction.

Les ferrites spinelles sont des céramiques magnétiques constitués d'oxydes de fer (Fe_2O_3) et d'oxyde métallique sous une formule chimique MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}, \dots$ ou mélange de plusieurs), grâce à leur structure spinelle qui peut accueillir une variété de cations au niveau des sites tétraédriques et octaédriques ils apportent ainsi une grande variation de propriétés [1], ces ferrites spinelles offrent des applications potentielles pour la fabrication de nombreux dispositifs tels que des aimants permanents, des dispositifs de stockage de mémoire, des dispositifs micro-ondes et pour l'application en télécommunication. L'importance des ferrites spinelles réside dans le fait qu'ils possèdent une large gamme de propriétés électriques et magnétiques remarquable telles qu'une résistivité électrique élevée, une faible perte par courants, une forte aimantation à saturation, une perméabilité élevée, une haute température de Curie, etc. [2]. L'avantage de ces ferrites spinelles est qu'ils ont une plus grande efficacité et un bas coût et sont plus faciles à fabriquer que d'autres matériaux magnétiques, et en raison de leurs applications diverses et fascinantes dans de larges domaines technologiques et scientifiques, la synthèse et la caractérisation de ces ferrites spinelles deviennent très importantes [3-4].

Le développement des ferrites spinelles a connu une évolution vertigineuse après la seconde guerre mondiale. Dans les dernières décennies, les ferrites spinelles ont été largement étudiés, du point de vue académique et technologique, par de nombreux chercheurs [5-7]. Depuis lors, des efforts intensifs ont été consacrés à ce domaine de recherche, qui ont conduit à des développements remarquables dans la science et les technologies des ferrites spinelles. Le développement des propriétés électriques et magnétiques spécifiques des ferrites spinelles ont données lieux à des applications technologiques divers tels que les périphériques de stockage de données, capteurs magnétiques, noyaux de transformateur, actionneurs, administration ciblée de médicaments, le diagnostic médical, etc. [8-13]. Cela est illustré par le chiffre d'affaire des ferrites dans le marché des aimants permanents. La figure-II.1 représente les résultats d'une étude statistique de la vente des aimants permanents depuis 1985 jusqu'à 2020. Selon les estimations des spécialistes de ce marché, le chiffre d'affaire des ferrites ne cesse d'augmenter durant les 30 dernières années et va prochainement dépasser les 4 Milliards de \$ USD pour l'année 2020 [14].

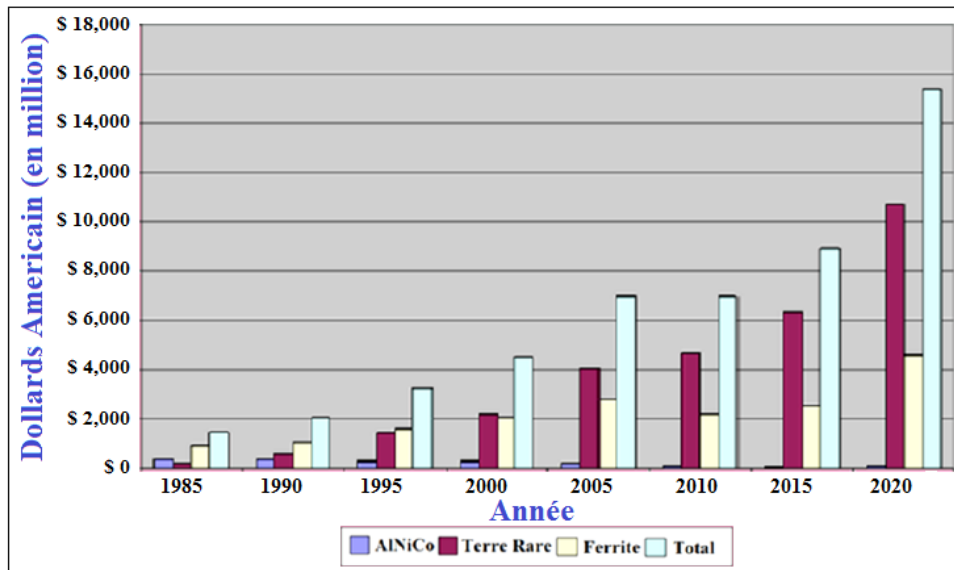


Figure-II.1. L'évolution de la vente des aimants magnétiques permanents.

En 2010, les prévisions de ventes globales de matériaux magnétiques s'élevaient à 11 Milliards de \$ USD [14]. Ainsi, le marché est tellement diversifié qu'il semble délicat de désigner un leader mondial de l'industrie de matériaux magnétiques. Historiquement, les grands producteurs de ferrites sont la Chine, les États-Unis et le Japon etc. La Chine pourra prochainement s'imposer comme leader de ce marché par sa production de ferrites qui ne cesse d'augmenter. Le dernier rapport sur la demande croissante de produits de ferrite est publié par la Chine. Ce rapport indique qu'en raison de l'utilisation massive des ferrites, leur production en Chine va dépasser les 40.000 tonnes par an jusqu'en 2020 (Figure-II.2) [15].

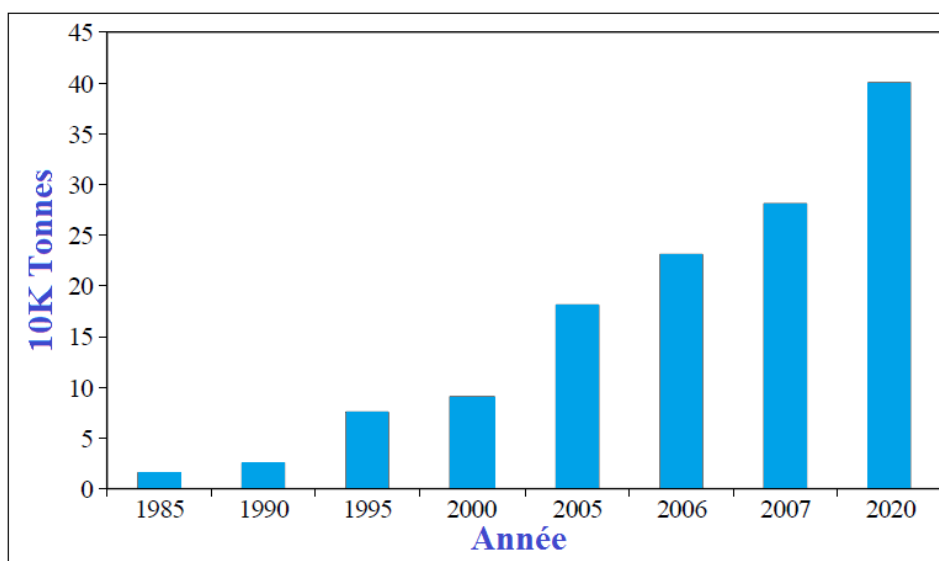


Figure-II.2. La croissance de la quantité des ferrites produites par la Chine.

Les deux dernières décennies ont vu une énorme augmentation de l'intérêt des universitaires et de l'industrie pour les ferrites spinelles qui ont entré dans la nouvelle terminologie matériaux nanostructurés. L'étude des ferrites spinelles à l'échelle nanométrique s'est présentée comme un sujet très intéressant à la fois de point de vue fondamental et application. L'importance des ferrites spinelles est illustré aussi par leurs propriétés qu'on peut moduler et optimiser facilement, par exemple n'importe quelles modifications des propriétés de ferrites spinelles pour une variété d'applications souhaitées peuvent être effectuées facilement en remplaçant le type de cations métalliques ou la quantité des substituant [16-17], ce qui fait de la sélection du dopant un critère important influençant les propriétés des ferrites spinelles et qui donne lieu aux diverses modifications souhaitées des propriétés des ferrites spinelles et les rendre flexible pour être utilisé dans différentes applications de la technologie moderne [18-19]. Par conséquent, plusieurs méthodes de synthèse sont disponibles pour la préparation des nanoparticules de ferrites spinelles, la méthode la plus couramment utilisée est la technique céramique (méthode conventionnelle), ce qui implique une réaction à l'état solide entre les précurseurs tels que les oxydes, les hydroxydes et les carbonates. Un inconvénient majeur dont est affectée la méthode conventionnelle, est qu'elle utilise des températures de calcination élevées généralement supérieurs à 1000°C, en raison de la faible diffusion des réactifs [20-22], ce qui conduit à l'obtention d'une poudre non homogène, et une large distribution de taille de particule. D'autre part, cette technique de synthèse offre un mauvais contrôle de la composition chimique et de la morphologie et parfois une non reproductibilité des propriétés physiques (magnétique et électrique). Ce qui a poussé les chercheurs depuis les années 30 a développé d'autres techniques tel que la synthèse des nanoparticules de ferrites spinelles par voie humide [23], en particulier la coprécipitation [24], la synthèse hydrothermale [25], la microémulsion [26], pyrolyse par pulvérisation [27], une technique de précurseur citrate [28] et un procédé sol-gel [29], etc. Mais aussi par une nouvelle méthode semi-humide que nous présentons dans la présente étude.

1- Les types de ferrites.

Les ferrites peuvent être classés en trois types différents selon leurs structures cristallines à savoir, ferrites spinelles, hexa-ferrites et les grenats. Le tableau ci-dessous regroupe quelques paramètres qui illustrent la différence entre ces trois types de ferrites.

Tableau-II.1. Classification des ferrites.

| Paramètres | Hexa-ferrites | Grenats | Spinelles |
|-----------------------|---|-------------------|--------------|
| Structure | Hexagonal | Cubique | Cubique |
| Formule Chimique | $M(Fe_{12}O_{19})$ | $M_3(Fe_5O_{12})$ | $M(Fe_2O_4)$ |
| Groupe d'espace | $P6_3/mmc, D6h$ | $Ia-3d$ | $Fd3m$ |
| Sites interstitielles | 12k, 2a, 4f ₂ , 4f ₁ , 2b | a, c and d | (A) & [B] |
| Exemple | $BaFe_{12}O_{19}$ | $Y_3Fe_5O_{12}$ | $CoFe_2O_4$ |

1-a- Hexa-ferrites.

Leurs noms proviennent du fait qu'ils ont une structure hexagonale. Ce sont des matériaux magnétiquement durs car ils possèdent une forte anisotropie axiale. Ils sont donc principalement utilisés comme des aimants permanents (champ coercitif H_c très élevé). Les hexa-ferrites les plus répandus sont les hexa-ferrites de baryum ($BaFe_{12}O_{19}$) et les hexa-ferrites de strontium ($SrFe_{12}O_{19}$) [30].

1-b- Grenats.

Le nom donné à ce type de ferrite provient du fait qu'ils possèdent la même structure cristallographique que le minérale $Mn_3Al_2Si_3O_{12}$ ce qui veut dire qu'ils ont une structure cubique. Ce sont des matériaux magnétiquement doux (faible champ coercitif H_c) contrairement aux hexa-ferrites. Ils sont utilisés en hyperfréquences et sont la base des dispositifs non réciproques et largement dans les circulateurs et isolateurs. Leur formule générale est de type $R_3Fe_5O_{12}$ où R est généralement un ion de terre rare. Parmi les grenats les plus répandus on peut citer le grenat d'yttrium (YIG) [31].

1-c- Spinelles.

Dans ce chapitre, nous allons accentuer notre travail sur les ferrites de structure spinelle où nous présenterons les différents travaux d'élaborations et caractérisations de ferrites spinelles de tailles nanométriques. Il faut rappeler que les ferrites spinelles sont des matériaux magnétiques ayons une structure cubique à faces centrées et sont caractérisés par la formule $MFe_2O_4 (AB_2O_4)$ où M représente des ions métalliques divalents tels que Cu, Ni, Mg, Mn, Co, Zn, Cd etc. La structure cristalline AB_2O_4 possède deux sites interstitiels nommés site tétraédrique (A) et octaédrique [B] (voir la partie I du Chapitre I). Les ferrites spinelles sont

classés en trois types, sur la base de la distribution des cations dans les deux sites principaux, le site tétraédrique (A) et le site octaédrique [B], (voir la partie I du **Chapitre I**) :

- Ferrite spinelle normale « $(M)_A[Fe_2]_BO_4$ ».
- Ferrite spinelle semi-inverse ou mixte « $(M_{1-x}Fe_x)_A[M_xFe_{2-x}]_BO_4$ ».
- Ferrite spinelle inverse « $(Fe)_A[MFe]_BO_4$ ».

I- Ferrites spinelles étudiés.

Ce chapitre est consacré à l'élaboration et à la caractérisation des nanopoudres de trois types de ferrites spinelles à savoir le ferrite de zinc, le ferrite de nickel-zinc et le ferrite de cobalt. Les caractéristiques structurales des oxydes seront étudiées en relation avec leurs propriétés physico-chimiques. Nous nous intéresserons notamment lors de ce travail aux propriétés magnétiques.

Ces trois ferrites ont été élaborés à partir de réactifs non-standards extraits de minerais marocains qui comportent beaucoup d'impuretés, ces précurseurs n'ont subi aucune purification, ils ont été utilisés tels qu'ils ont été livrés par MANAGEM, notons que ces impuretés peuvent influencer la stœchiométrie de chaque réactif et ainsi les propriétés physiques et chimiques. Dans le tableau suivant on présente une analyse élémentaire de chaque précurseur par ICP (Tableau-II.2). Comme l'analyse ICP ci-dessous le montre, tout les réactifs utilisés dans le présent travail possèdent des stœchiométries différentes par-rapport aux réactifs commerciaux tels que l'oxyde de fer et l'oxyde de zinc qui ont respectivement une stœchiométrie de $Fe_{1,61}O_3$ et $Zn_{0,96}O$ dues à la présence de pourcentages non négligeables d'impuretés comme Mg, Al, Ca, etc. Raison pour laquelle on a développé des procédés de fabrication pour les adapter à ces réactifs non-standards marocains, et aussi pour éliminer toutes les impuretés existantes dans ces réactifs.

Tableau-II.2. Résultats de l'analyse ICP des réactifs non-standards marocains.

| Impureté (%) | Fe ₂ O ₃ | Sulfates basique de zinc | Ni(OH) ₂ | ZnO | CoCO ₃ |
|--------------|-----------------------------------|---|--------------------------------------|----------------------|------------------------------------|
| Al | 0,37 | 0,0038 | 0,0093 | 0,0045 | 0,0073 |
| As | 0,0485 | 0,0003 | 0,0172 | 0,0003 | 0,0003 |
| B | 0,0069 | 0,0012 | 0,0382 | 0,0001 | 0 |
| Ba | 0,0055 | 0,0007 | 0,0006 | 0,0011 | 0,0005 |
| Be | 0,0007 | 0,0007 | 0,0006 | 0,0007 | 0,0006 |
| Bi | 0,0078 | 0,0013 | 0,0103 | 0,0016 | 0,0032 |
| Ca | 0,32 | 0,039 | 0,0397 | 0,12 | 0,61 |
| Cd | 0 | 0,0001 | 0,0078 | 0 | 0 |
| Co | 0 | 0 | 0,55 | 0,0008 | 41 |
| Cr | 0,0014 | 0,0003 | 0,0002 | 0,0006 | 0 |
| Fe | 56,34 | 0,004 | 0,0053 | 0,0074 | 0,15 |
| Mg | 0,27 | 0,37 | 3,07 | 0,25 | 0,0005 |
| Mn | 0,0444 | 0,0001 | 0,002 | 0,0034 | 0,0283 |
| Mo | 0,001 | 0,0007 | 0,0067 | 0,0006 | 0,0006 |
| Na | 0,0189 | 2,34 | 0,43 | 0,0994 | 1,79 |
| Ni | 3,92 | 0,0024 | 30,08 | 0,0048 | 0,17 |
| Pb | 0,38 | 0 | 0,0736 | 0,0009 | 0,0007 |
| Sb | 0,003 | 0 | 0 | 0,0001 | 0 |
| Se | 0 | 0,0005 | 0,0006 | 0,0005 | 0 |
| Si | 0,42 | 0,0422 | 0,15 | 0,0921 | 0,0128 |
| Sn | 0,0025 | 0,0007 | 0,0006 | 0,0007 | 0,0019 |
| Ti | 0,0095 | 0,0011 | 0,001 | 0,001 | 0,0005 |
| V | 0,0019 | 0,0021 | 0,0007 | 0,0022 | 0,0012 |
| Zn | 0,59 | 49,22 | 0,12 | 77 | 0,0119 |
| Cu | 0,14 | 0,0012 | 0,0046 | 0,0005 | 0,0004 |
| | Fe _{1,61} O ₃ | ZnSO ₄ ,3Zn(OH) ₂ | Ni _{0,47} (OH) ₂ | Zn _{0,96} O | Co _{0,83} CO ₃ |

Les ferrites de zinc, nickel-zinc et cobalt cristallisent dans une structure spinelle MFe₂O₄, qui peut être décrite par un empilement cubique à faces centrées d'anions oxygènes avec une répartition des cations Fe³⁺ et M²⁺ (M= Co, Zn, Ni) dans les sites tétraédriques (sites A) et octaédriques (sites B). Le ferrite de zinc (ZnFe₂O₄) possède une structure spinelle normale, et le ferrite de nickel-zinc cristallise dans une structure spinelle semi-inverse (mixte), tandis que le ferrite de cobalt possède une structure spinelle totalement inverse.

I-1- Ferrite de Zinc (ZnFe₂O₄).

Depuis les trois décennies, les matériaux magnétiques sous forme massifs (3 dimensions), de couches minces (deux dimensions) et plus récemment de fils ou bâtonnets (une dimension), et de nanoparticules (zéro dimension) ont fait l'objet d'un grands efforts et d'innovation de la

part des chercheurs en raison de l'observation de phénomènes physiques originaux liés à la réduction de dimensionnalité, des progrès considérables dans la fabrication, le contrôle, la reproductibilité et la caractérisation des matériaux et de leurs potentialités technologiques. Par exemple, dans le cas de nanoparticules et de systèmes nanostructurés, la réduction de la taille des matériaux entraîne l'existence de propriétés magnétiques originales liées à l'apparition de nouveaux états de surface et d'interface (grains et joints de grains), devenant importants voire prépondérants compte tenu de leur exaltation liée à l'effet de confinement. Il est important de souligner que ces nouvelles propriétés structurales et magnétiques dépendent fortement des méthodes expérimentales de synthèse et de leurs conditions d'élaboration.

Ces deux dernières décennies les nanomatériaux les plus étudiés, nous pouvons citer les ferrites spinelles nanométriques de type MFe_2O_4 ($M = Cd, Zn, Ni, Co, \dots$). Les investigations de leurs propriétés physico-chimiques intègrent plusieurs domaines de la physique, allant du magnétisme à l'optique en passant par la chimie, la mécanique, ... etc. Ils présentent l'avantage d'exister sous forme de nanoparticules, clusters ou de nanoparticules enrobées dans une matrice donnée et aussi sous forme de poudres nanostructurées (ensembles de grains séparés par des joints de grains).

Parmi ces spinelles, les ferrites de zinc ($ZnFe_2O_4$), ces ferrites présentent beaucoup d'intérêt en raison de leurs comportements magnétiques, électriques et photo-catalytiques, très utilisés dans plusieurs applications telles que le détecteur de gaz, semi-conducteurs photocatalytique [32], ferrofluides [33-35], l'imagerie médicale, vecteurs d'administration de médicaments [36]. Le ferrite de zinc est un matériau antiferromagnétique, sa température de Néel se situe aux environs de 10K, de plus il est paramagnétique à température ambiante. Cela est dû à la distribution cationique dont il dispose, où les cations divalent Zn^{2+} occupent tous les sites tétraédriques tandis que les sites octaédriques sont occupés par les cations trivalents Fe^{3+} : $(Zn^{2+})_A[Fe^{3+}]_BO_4$ [37]. Par conséquent, les propriétés magnétiques de $ZnFe_2O_4$ résultent de l'affaiblissement des interactions entre les sites tétraédriques et octaédriques par la présence de Zinc diamagnétique en site tétraédrique, ce qui signifie que les interactions entre les sites octaédriques sont les prédominantes sous forme de couplages magnétiques antiparallèles (Figure-II.3) [38-41].

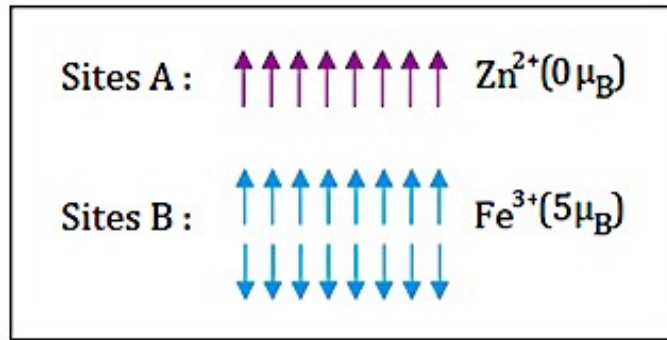


Figure-II.3. Les moments magnétiques dans le ferrite de zinc.

Comme le montre la figure ci-dessus les moments magnétiques des cations Fe^{3+} se compensent car ils sont antiparallèles, ce qui veut dire que le moment magnétique du ferrite de zinc est nulle car les cations de Zn^{2+} ont un moment égal à $0 \mu_B$. Mais cela n'est pas toujours exact, en effet de nombreux auteurs ont constaté la présence d'anomalies magnétiques sur des nanoparticules de ferrite de zinc liées à des modifications de la distribution cationique au sein de la structure spinelle qui résultent des faibles tailles de grains. En effet la méthode de synthèse telle que le sol-gel [42] et la mécano-synthèse [43-44], ainsi que les conditions de traitements thermiques peuvent conduire à la présence de zinc en site octaédrique. Ce qui induit à une nouvelle distribution cationique créant ainsi de nouvelles interactions magnétiques entre les cations Fe^{3+} des sites tétraédriques et/ou octaédriques suivant le taux de présence des cations Zn^{2+} et Fe^{3+} respectivement dans les sites octaédriques et tétraédriques conduisant ainsi à une structure partiellement inverse [45]. Ce qui modifie l'ordre magnétique du matériau car une concentration de 1% des cations Fe^{3+} dans les sites tétraédriques suffit pour changer l'ordre antiferromagnétique de ZnFe_2O_4 en un ordre ferrimagnétique en raison des interactions magnétique entre les cations Fe^{3+} des sites Td et Oh [46-48].

I-2- Ferrite Nickel-Zinc ($\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$).

Le développement des nanomatériaux et nanotechnologie a induit à un grand essor de l'électronique de puissance (micro-informatique, téléphonie, etc), qui ne cesse de s'orienter vers la miniaturisation globale des cartes et dispositifs électroniques. Dans ce domaine la recherche a focalisé sur l'intégration des composants actifs, pour des applications à plus forte puissance, le problème de la miniaturisation des composants passifs se pose. L'intégration de ces composants nécessite l'optimisation pour l'obtention de bonnes propriétés en puissance et être adaptés aux procédés d'intégration. Des densités de puissance plus élevées entraînant une élévation de la température des cartes électroniques, le nanomatériau ou le matériau

magnétique choisi pour remplir les fonctions passives devra conserver ses bonnes performances jusqu'à des températures atteignant 100°C, le tout à la fréquence de travail du convertisseur de puissance.

Les nanomatériaux magnétiques utilisés en électronique dépendent de la fréquence à laquelle ils sont utilisés. A chaque type de nanomatériau correspond une plage de fréquence pour laquelle sa perméabilité est élevée et stable, et ses pertes sont les plus faibles possibles. Il est impératif donc d'orienter le choix de la « famille » des nanomatériaux en fonction de l'application désirée. La Figure-II.4 illustre les différents types de nanomatériaux magnétiques utilisables en électronique de puissance, selon la gamme de fréquence pour laquelle ils sont optimaux. De nombreux critères sont donc à prendre en compte pour le choix des nanomatériaux magnétiques. Les mieux adaptés aux systèmes d'électronique de puissance à haute et très haute fréquence que nous présentons, sont les ferrites Ni-Zn, de formule $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$.

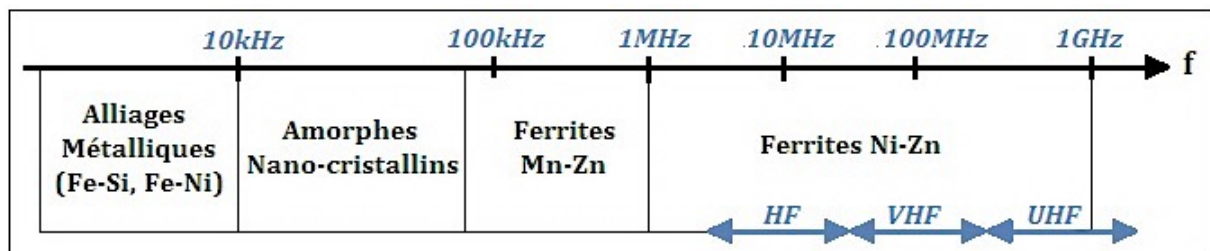


Figure-II.4. Les matériaux magnétiques de puissance utilisés en fonction de la fréquence.

Les chercheurs du laboratoire de recherche de Philips, ont déposé un brevet en 1997, dans lequel ont étudiées les variations des pertes totales de ferrites Ni-Zn en fonction de la taille des grains. Les auteurs ont remarqué que les pertes les plus faibles sont obtenues pour des tailles de grains comprises entre 1,3 μm et 2,6 μm .

Ils en concluent que les grains contenus dans cette gamme de taille sont principalement des grains ne possédant qu'un seul domaine magnétique. Ceci n'est cependant pas vérifié pour des tailles de grains très faibles ($< 1,1\mu\text{m}$), pour lesquelles les pertes totales augmentent.

Selon la littérature récemment (2011), X. Tang a étudié l'influence de la microstructure de ferrites Ni-Zn, plus particulièrement l'influence du traitement thermique. Il s'est intéressé à l'effet de la microstructure sur le champ coercitif et l'induction à saturation des matériaux. Il a remarqué que le champ coercitif diminuait lorsque la taille des grains augmentait, et que l'induction à saturation dépendait plus de la densité du matériau que de la taille des grains.

Ces mesures, conjuguées à des mesures de coefficient de surtension, ou « facteur de qualité », ont permis de confirmer que pour de meilleures propriétés magnétiques, il était nécessaire d'avoir un matériau le plus dense possible, mais dont la croissance des grains devait rester la plus limitée possible.

Dans les applications de l'électronique en puissance, pour des fréquences supérieures au mégahertz, les pertes des ferrites Mn-Zn augmentent fortement, de par la faible résistivité de ces matériaux. Les ferrites Ni-Zn, possédant une résistivité bien supérieure aux ferrites Mn-Zn, s'imposent alors comme une bonne alternative pour ces gammes de fréquence.

Les ferrites Ni-Zn sont des matériaux ferrimagnétiques [49], ils possèdent des propriétés intéressantes telles que la stabilité chimique, la résistivité électrique, une grande perméabilité magnétique à hautes fréquences, une température de Curie élevée, une résistance mécanique et une faible perte diélectrique [50-51]. Toutes ces propriétés ont fait des ferrites Ni-Zn des matériaux très utilisés dans de nombreuses applications comme dans les télécommunications [52], la catalyse [53], les circuits intégrés, les transformateurs à haute fréquence, micro-onde, antennes, mémoires d'enregistrement [54-57], capteur de gaz et d'autres applications biomédicales [58-63]. Les ferrites Ni-Zn cristallisent dans une structure spinelle mixte, ce type de ferrite peut être même décrit comme une substitution du ferrite de nickel (NiFe_2O_4) par le zinc sous la formule : $(\text{Fe}_{1-x}^{3+}\text{Zn}_x^{2+})_A[\text{Ni}_{1-x}^{2+}\text{Fe}_{1+x}^{3+}]_B\text{O}_4$, où les sites tétraédriques sont occupés par les cations Zn^{2+} avec une partie des cations Fe^{3+} , tandis que les sites octaédriques sont occupés par les cations Ni^{2+} et l'autre partie des cations Fe^{3+} [64-65]. Cette distribution cationique entraîne deux effets opposés sur le moment magnétique net des ferrites Ni-Zn. En effet, l'ajout des cations Zn^{2+} diamagnétiques diminue le moment magnétique des sites tétraédriques et contribue à l'augmentation du moment magnétique net des ferrites Ni-Zn par l'augmentation de la valeur de x . En même temps, l'ajout des cations Zn^{2+} réduit énormément le nombre des cation Fe^{3+} existant dans les sites tétraédriques et affaiblit ainsi les interactions entre les sites tétraédriques et octaédriques ce qui mène à une diminution du moment magnétique net des ferrites Ni-Zn [49]. Cela peut être expliqué en fonction de la valeur de x ; par exemple le premier effet qu'on a énoncé est plus prononcé à faibles valeurs de x ($x < 0,5$), alors que le second effet domine à des valeurs plus élevées de x ($x \geq 0,5$). En outre, il a été constaté que pour des valeurs en-dessous de 0,5 les moments magnétiques des cations Fe^{3+} des sites tétraédriques et octaédriques ont un arrangement colinéaire, tandis qu'au-dessus de la valeur 0,5 le moment magnétique des sites octaédriques prend une importance croissante, et par conséquent un arrangement antiferromagnétique est créé [49].

Dans le travail qu'on a fait, on a élaboré le ferrite Ni-Zn ayant une valeur de x égale à 0,5. Sans oublier qu'il est important de noter que l'étude qu'on a faite est basée sur l'hypothèse que les ions Zn^{2+} sont principalement insérés dans les sites tétraédriques. Bien que cette distribution de cations a été démontré de façon convaincante pour les ferrites Ni-Zn bulk, elle n'est par exacte nécessairement sur toutes les nanoparticules des ferrites Ni-Zn. En effet, des études récentes ont rapporté que certaines méthodes de préparation de nanoparticules peuvent conduire à un arrangement de cations différents, où une partie des cations Zn^{2+} est présentes dans les sites octaédriques [66-67].

I-3- Ferrite de Cobalt ($CoFe_2O_4$).

Compte tenu de la diversité des applications des ferrites et de l'évolution rapide des techniques de synthèse, il existe un grand nombre de méthodes d'élaboration des nanomatériaux à base de ferrites de cobalt ; la recherche des méthodes d'élaboration à intérêt économique qui nécessitent de faibles coûts et qui permettent d'obtenir des matériaux ayants des propriétés intéressantes (magnétiques, catalytiques, électriques...) est l'objectif commun de toutes ces investigations.

Dans ce travail, essentiellement expérimental, nous nous proposons d'étudier un nanomatériau très important qui est le ferrites de cobalt. Ces dernières années un effort mondial colossal et important a été déployé pour développer des méthodes physiques et chimiques pour leurs synthèse sous forme de nanoparticules ou de couches minces. Dans le cadre de notre travail, nous mettons en application une nouvelle méthode de synthèse, qui est une méthode combinée pour l'obtention de nanoparticules de $CoFe_2O_4$. Signalons que cette méthode est non coûteuse comparés aux autres techniques. En plus, elle permet de générer des cristallites homogènes reproductibles et de taille intéressante pour des applications magnétiques, catalytiques et électroniques.

Les ferrites de cobalt possèdent une structure spinelle totalement inverse, les cations Co^{2+} occupent les sites octaédriques, et les cations Fe^{3+} se répartissent équitablement entre les sites octaédriques et tétraédriques : $(Fe^{3+})_A[Co^{2+}Fe^{3+}]_BO_4$ [68-69]. Ces ferrites sont des matériaux qui peuvent résister à l'oxydation, à l'usure mécanique et possèdent une résistivité électrique élevée, une faible perte diélectrique, une haute aimantation à saturation et il est un isolant électrique [70]. Les propriétés physiques et chimiques des ferrites de cobalt ainsi que leurs grande stabilité chimique et mécanique, font que les nanoparticules de ces ferrites soient utilisées dans les applications d'enregistrement magnétiques tels que les cassettes audio et

vidéo et disques d'enregistrement numérique, etc. [71]. Le ferrite de cobalt est un matériau ferrimagnétique bien connu avec une grande force coercitive et une haute température de Curie [72-73]. Il possède un ordre magnétique très intéressant qui provient des différentes interactions de super-échange entre ces cations. En effet, il existe deux couplages de nature antiferromagnétique dans le ferrite de cobalt. Un fort couplage entre les cations Fe^{3+} des sites tétraédriques et les cations Co^{2+} et Fe^{3+} des sites octaédriques, et un autre couplage plus faible entre les cations Fe^{3+} des sites tétraédriques. De plus, un couplage de nature ferromagnétique existe également entre les cations des sites octaédriques, mais ce couplage est très faible car il est masqué ou dominé par les interactions entre les sites Td et Oh [74]. Le moment magnétique net par formule unité égal à $3 \mu_B$ puisque le moment magnétique résultant dans une maille de CoFe_2O_4 est déterminé par les cations de Co. Cela est dû au couplage antiferromagnétique entre les cations des sites Td et Oh comme le montre la Figure-II.5. Signalons que les valeurs expérimentales du moment magnétique de CoFe_2O_4 se situent aux environs de $3,7 \mu_B$ [75].

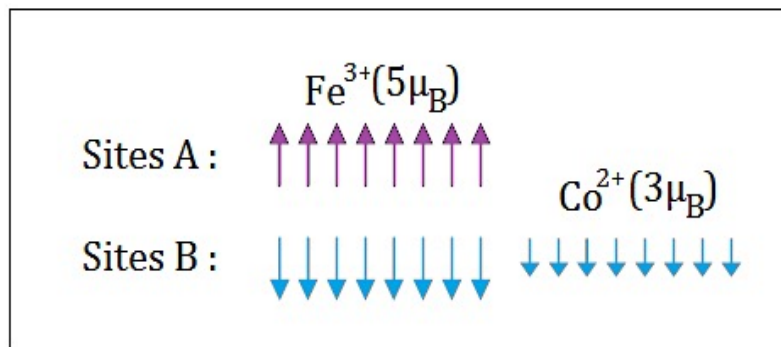


Figure-II.5. Les moments magnétiques dans le ferrite de cobalt.

A titre comparatif sur le Tableau-II.3 sont présentées quelques caractéristiques supplémentaires sur les ferrites de zinc, nickel-zinc et cobalt telles que le paramètre de maille, la masse molaire, la densité théorique, etc. Il faut noter que la densité théorique est déduite de la masse molaire M et du paramètre de maille (a) suivant cette relation :

$$d_x = \frac{8M}{N \cdot a^3} \quad (g \cdot cm^{-3})$$

Où :

- M est la masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$) ;
- N est le nombre d'Avogadro ($6,02 \cdot 10^{23} mol^{-1}$) ;
- a est le paramètre de maille (cm).

Tableau-II.3. *Distribution Cationique, structure, Paramètre de maille, masse molaire, densité théorique, etc. [1, 67-68, 76-79].*

| Type de ferrites | ZnFe ₂ O ₄ | CoFe ₂ O ₄ | Ni _{0,5} Zn _{0,5} Fe ₂ O ₄ |
|--|--|--|--|
| Distribution cationique | (Zn) _A [Fe ₂] _B O ₄ | (Fe) _A [CoFe] _B O ₄ | (Zn _{0,5} Fe _{0,5}) _A [Ni _{0,5} Fe _{1,5}] _B O ₄ |
| Structure spinelle | Normale | Inverse | Mixte |
| Paramètre de maille (Å) | 8,44 | 8,38 | 8,39 |
| Masse molaire (g/mol) | 241,1 | 234,6 | 237,6 |
| Densité théorique (g/cm ³) | 5,33 | 5,29 | 5,34 |
| Moment magnétique (μ _B) | 0 | 3 | 6 |
| Température de Curie ou Néel (K) | T _N =9 | T _C =552 | T _N =538 |

II- Elaboration des Nanoferrites à partir de réactifs non-standards marocains.

Afin de pouvoir satisfaire les besoins de la technologie moderne, des méthodes de préparation doivent être développées pour permettre la synthèse du composé souhaité avec un contrôle fin sur les caractéristiques compositionnelles, structurelles et morphologiques et donc sur les propriétés (structurelles et fonctionnelles) du produit final. Ces méthodes de synthèse doivent en outre être ajustées afin d'optimiser les paramètres et les caractéristiques de la procédure (telles que les basses températures, les rendements élevés, les courts temps de réaction et de traitement, l'homogénéité, la reproductibilité, le nombre limité d'étapes, l'utilisation limitée d'équipements complexes dangereux ou toxiques et la facilité d'exécution) tout en laissant inchangées les qualités du produit final.

Dans la littérature on trouve de nombreux travaux sur les ferrites de cobalt, zinc ou nickel-zinc élaborés par diverses méthodes de synthèses telles que la méthode Conventionnelle [80-82], Sol-gel [83-84], Coprécipitation [85-86], Hydrothermale [87-89], Sels Fondus [90-93], Microémulsion [94], Mécano-synthèse [95-97] et Autres [98-102]. Le point commun dans tous ces précédents travaux est que les ferrites ont été élaborés à partir des réactifs de qualité analytique (Commerciaux) très coûteux.

Dans le but de valoriser les ressources minières marocaines, nous avons mis au point deux nouvelles méthodes de synthèse des nanopoudres de ferrites spinelles à savoir la synthèse par

“Sels Fondus” et par “Coprécipitation“. Ces deux méthodes ont été déjà proposées dans la littérature pour l’élaboration de poudre céramique moyennant des réactifs commerciaux [103-107], mais par innovation nous avons développé et amélioré ces deux méthodes pour la synthèse des ferrites spinelles, industrielles à partir de réactifs non-standards extraits de minerais marocains, à l’échelle du laboratoire en ayant le souci du transfert technologique et des applications, tous cela va dans le sens de la valorisation des ressources minières marocaines.

II-1- Elaboration par Sels Fondus.

La synthèse par sels fondus est une méthode semi-humide de préparation de poudres céramiques de différentes morphologies. Cette méthode permet de former un composé donné à partir des réactifs réactionnels dans un sel qui possède un point de fusion bas, jouant ainsi le rôle du solvant. La synthèse par sels fondus permet également de réduire significativement la température de formation du produit comparativement à la méthode conventionnelle (réaction à l'état solide classique). Elle offre en plus un contrôle notable de la taille des particules et morphologie des poudres céramiques obtenues.

Les sels utilisés dans cette méthode doivent être stables, facilement disponibles, peu coûteux, ayant une faible température de fusion et faciles à laver avec de l'eau. De plus, les sels doivent aussi avoir une faible pression de vapeur à la température de chauffage et ne provoquent pas de réactions indésirables soit avec les corps réactionnels ou le produit. Par exemple, le sel LiCl est inadapté pour la préparation de LiFe_5O_8 [108]. En effet, LiCl accélère la réaction entre Fe_2O_3 et Li_2CO_3 pour donner le composé LiFe_5O_8 , mais il est volatil à la température de réaction. Par ailleurs, il est soumis à une hydrolyse; le Li_2O produit par cette hydrolyse réagit avec LiFe_5O_8 et le convertit en LiFeO_2 .

Les sels typiquement utilisés dans la synthèse par sels fondus sont les chlorures, les nitrates, les carbonates et les sulfates alcalins. Dans de nombreux cas, des mélanges eutectiques de sels sont utilisés pour abaisser la température de formation du produit. Par exemple, les points de fusion de NaCl et KCl sont respectivement 801°C et 770°C , et dans le cas de $0,5\text{NaCl}-0,5\text{KCl}$ (composition eutectique) le point de fusion devient 650°C . De plus, $0,635\text{Li}_2\text{SO}_4-0,365\text{Na}_2\text{SO}_4$ est le sel le plus couramment utilisé parmi les sulfates en raison de sa basse température de fusion qui est 594°C , tandis que celle de $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{K}_2\text{SO}_4$ est 823°C . En effet, la réaction de formation du produit a lieu en présence de particules solides des réactifs car le sel fondu est peu différent de solvants ordinaires, qui pour rôle de dissoudre

toutes les particules des réactifs et fait précipiter les particules du produit à partir d'une phase liquide homogène.

Dans ce travail nous avons opté par le choix de la méthode de sels fondus car elle présente plusieurs avantages, tels que :

- Avantageux pour l'environnement par rapport aux solvants organiques ;
- Augmenter la vitesse de réaction ;
- Diminuer la température de réaction ;
- Augmenter le degré d'homogénéité ;
- Augmenter la conductivité ionique ;
- Obtenir des états d'oxydations qui n'existent pas dans les solutions aqueuses ;
- Contrôler la taille des particules ;
- Contrôler la morphologie des particules ;
- Contrôler l'état d'agglomération ;

Les nanopoudres de ferrites spinelles élaborées dans notre travail par la méthode de sels fondus ont été préparées selon les étapes et les paramètres présentés dans la Figure-II.6 et le Tableau-II.4. Un mélange de réactifs et de sel est broyé de manière à éliminer tous les agrégats existants avant de passer par une étape humide appelée étape de mise en solution pour augmenter l'homogénéité. Ensuite le mélange réactionnel est chauffé au-dessus de la température de fusion du sel. À la température de chauffage, le sel fond et les particules du produit se forment. Les caractéristiques de la poudre du produit sont déterminées par la température et la durée de la calcination. Ensuite, le produit obtenu est refroidi à température ambiante, broyé manuellement et lavé par l'eau chaude désionisée pour éliminer le sel, enfin la poudre céramique est récupérée après séchage. Cette procédure de synthèse est proche de celle du procédé de métallurgie des poudres conventionnelle et peut être facilement mis à l'échelle industrielle pour la fabrication de grandes quantités de matériaux.

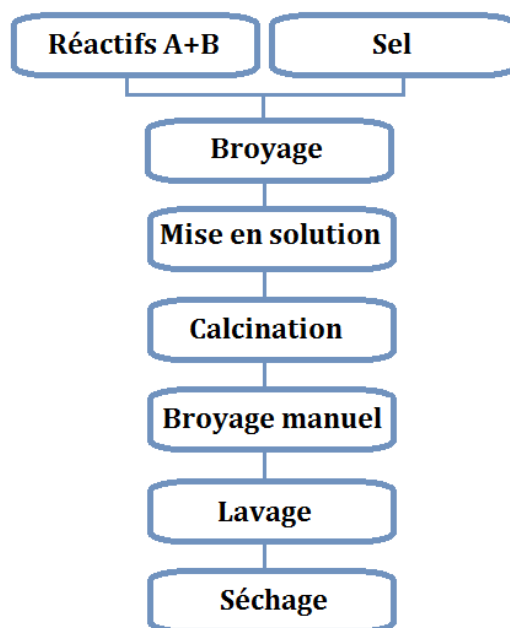


Figure-II.6. Schéma des étapes de la synthèse par sels fondus.

Tableau-II.4. Les différents paramètres étudiés.

| Type de Ferrites | Type de Réactifs | Sel | Rapport Massique $R_s = \text{Sel}/\text{Réactifs}$ | Durée de Broyage | Température de Calcination | Durée de Calcination |
|--|--|-------------|--|------------------|----------------------------|----------------------|
| ZnFe₂O₄ | Fe_{1,61}O₃ + Zn_{0,96}O | NaCl | 0.5 ; 1 et 2 | 150 min | 800-900°C | 1-2h |
| CoFe₂O₄ | Fe_{1,61}O₃ + Co_{0,83}CO₃ | NaCl | 0.5 ; 1 et 2 | 150 min | 700-1100°C | 1-3h |
| Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄ | Fe_{1,61}O₃ + Zn_{0,96}O + Ni_{0,47}(OH)₂ | NaCl | 0.5 ; 1 et 2 | 150 min | 800-950°C | 0.5-3h |

II-2- Elaboration par Coprécipitation.

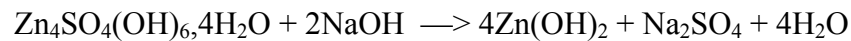
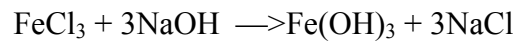
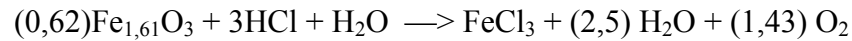
La synthèse de ferrites spinelles par la méthode de coprécipitation a fait l'objet de plusieurs travaux et publications. Cette méthode qui tient compte des lois relatives aux solutions (faibles concentrations), ne permet pas l'obtention de grandes quantités de produits en une seule opération. Comparées à ceux des synthèses par voie solide ou voie sèche (technique de frittage), ses domaines d'applications, sensiblement plus restreints, seront donc plutôt liés à des productions à hautes valeurs ajoutées.

Cette méthode de synthèse présente cependant un certain nombre d'avantages et d'intérêt résultants non seulement de la finesse des particules précipitées, mais surtout de la haute pureté chimique de la poudre obtenue. Cette poudre peut, bien sûr, être frittée pour obtenir une matière dense comparable à celle issue de la voie céramique conventionnelle, mais peut aussi, par mélange avec d'autres composés, constituer des matériaux dits composites ou nanocomposites à propriétés "réglables".

Dans le cas de ferrite de zinc (ZnFe_2O_4), par exemple Qiaoling Li et al ont utilisé la méthode de coprécipitation pour la synthèse de ZnFe_2O_4 avec des réactifs de qualités analytiques, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ avec l'eau distillée comme solvant. La synthèse a été faite à 50°C pendant 10h avec ajout de solution de NaOH jusqu'à $\text{pH}=12$. Le précipité obtenu est séché à 80°C puis divisé en masse et calciné à différentes températures [109]. Howon Lee et al ont élaboré le ZnFe_2O_4 comme catalyseur avec le chlorure de zinc et le chlorure de fer dissous dans l'eau distillée. Ils ont ajouté une solution NaOH (3M) goutte à goutte sous agitation vigoureuse jusqu'à $\text{pH}=12$. Le mélange reste sous agitation vigoureuse pendant 12h puis gardé pendant une nuit à température ambiante. Après filtration, lavage et séchage à 175°C pendant 16h, suivi d'une calcination à 650°C pendant 6h [110]. S.D. Jadhav et al ont choisis le sulfate de zinc et le sulfate de fer comme réactifs de départ pour la synthèse de ZnFe_2O_4 . Le $\text{pH}=10$ est obtenu avec une solution de NaOH et H_2O_2 . Le précipité est obtenu après filtration est séchage sous vide à 110°C . Enfin le précipité est traité à une température de 500 et 900°C pendant 4h [111]. Ces publications présentent les démarches de la synthèse de ZnFe_2O_4 par la méthode de coprécipitation à partir des réactifs de qualité analytique avec des solvants toxiques, dangereux et corrosif. Ces publications décrivent des protocoles de synthèses très longues en termes de temps de synthèse (16h et même parfois plus de 24h) avec des températures de traitement élevés.

Pour remédier à ces inconvénients la synthèse par coprécipitation a été faite moyennant des réactifs de très bas coût de type oxydes et sulfates ($\text{Fe}_{1,61}\text{O}_3$ et $4\text{ZnSO}_4(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Cette synthèse vise à élaborer une nanopoudre de ferrite de zinc économique à partir de réactifs oxydes et sulfates non-standard (non commerciaux) de qualité métallurgique extraits de minerais marocains. La nature des réactifs utilisés, rend le procédé beaucoup plus respectueux à l'environnement que ceux proposés dans la littérature utilisant la même méthode de synthèse. En plus dans notre démarche de synthèse nous a permis d'abaissé la température de cristallisation de la phase spinelle de ZnFe_2O_4 et de réduire le temps de synthèse, d'où un gain énergétique important. La dissolution de l'oxyde de fer et le sulfate base de zinc

respectivement dans l'acide chlorhydrique et l'eau désionisée permet d'obtenir deux solutions, une acidifiée et une aqueuse permettant ainsi d'adapter les réactifs non-standards marocains pour la synthèse par coprécipitation selon les réactions suivantes :



Ensuite les deux solutions seront mélangées avec des paramètres contrôlés avant l'ajout goutte à goutte de la solution NaOH qui active la précipitation des espèces formées. Après filtration, et le lavage par l'eau chaude désionisée, la poudre séchée subit un traitement thermique afin de cristalliser le ferrite de zinc.

Les étapes de la synthèse par coprécipitation sont présentées dans la Figure-II.6 suivant :

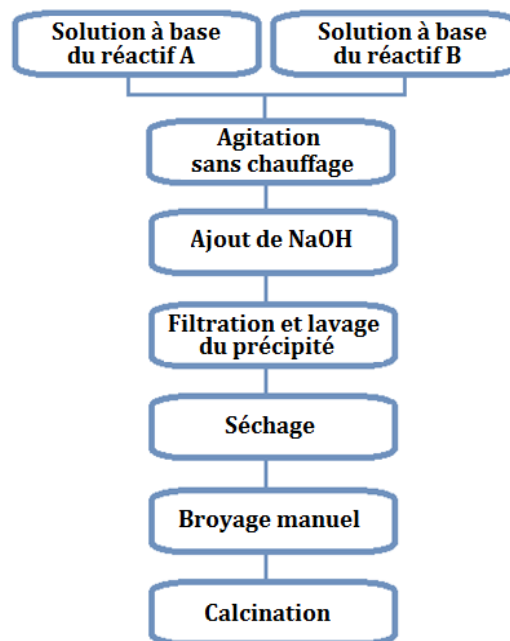


Figure-II.7. Schéma des étapes de la synthèse par coprécipitation.

III- Résultats et Discussions.

La caractérisation des échantillons a été réalisée systématiquement par l'analyse thermogravimétrique (ATG) du mélange réactionnel (avant calcination), ce qui nous permet d'observer et d'étudier le comportement thermique de nos échantillons (fusion, dégradation, ...), afin d'obtenir les informations utiles avant le traitement thermique. La diffraction par les rayons X (DRX) permet de caractériser et de contrôler la structure des échantillons (identification des phases ainsi que leurs puretés, détermination du paramètre de maille et de

la taille des cristallites). Ensuite, l'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (IRTF) nous offre la possibilité de confirmer la présence de la phase et sa pureté (bands d'absorptions caractéristiques de la phase). Une fois la phase identifiée pure (résultats DRX et FTIR), nous réalisons des observations au microscope électronique à transmission (MET) couplé par l'analyse dispersive en énergie (EDX), qui nous ont permis d'étudier la morphologie, la composition chimique, la pureté et la distribution des tailles des nanoparticules. Enfin, l'échantillon préalablement synthétisé est caractérisé par le système de mesure des propriétés magnétiques (MPMS) afin d'étudier le comportement magnétique à la température ambiante et à basse température, sous faible et fort champ appliqué.

Avant de présenter et d'expliquer les résultats obtenus pour chaque type de ferrite spinelle, on adoptera la notation suivante :

T-h [Rs]

Avec : T = Température de calcination ;

h = Durée de la calcination ;

Rs = La valeur massique ($\frac{\text{masse du sel}}{\text{masse des réactifs}}$) dans l'élaboration par Sels Fondus.

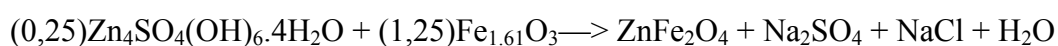
Exemple 1 : La notation 400-5 correspond à une calcination à 400°C pendant 5 heures.

Exemple 2 : La notation 900-2[Rs=1] correspond à un rapport massique égale à 1 et une calcination à 900°C pendant 2 heures.

— Ferrite de Zinc « ZnFe_2O_4 » —

III-1-1- Elaboration de ZnFe_2O_4 par Coprécipitation.

D'après les étapes que nous avons présentées précédemment (Partie II-2 du **Chapitre II**) pour la synthèse de ZnFe_2O_4 par la méthode de coprécipitation, la réaction globale est :



- Analyse ATG.

L'analyse thermogravimétrique faite sur le précipité séché obtenu après la synthèse par coprécipitation a été effectuée par une température allant de 20 à 1000°C selon la vitesse 5°C/min sous air. La Figure-II.8 montre les différents changements de masse qu'a subi le précipité séché par l'augmentation de la température. On distingue deux changements de masse, la première se situe entre 20 et 400°C (perte de 18% en poids) correspondant à la perte totale des molécules d'eau adsorbée sur la surface de la poudre, ainsi que celles issues de la déshydratation de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [112-114]. Ensuite on assiste à un plateau stable jusqu'à 600°C température qui correspond à une augmentation du poids de 2%. Cette augmentation est le résultat de la décomposition partielle du ferrite à haute température qui donne lieu à la formation de l'oxyde de fer (Fe_2O_3). En effet plusieurs travaux [115-119], ont faits le point sur la formation de l'hématite par un traitement thermique au-dessus de 600°C et ont observés cette transformation chimique grâce à la Diffraction des rayons X. De notre part, on va aussi confirmer les résultats obtenus par l'analyse thermogravimétrique moyennant la DRX où on va étudier les différentes phases produites en fonction de la température de calcination.

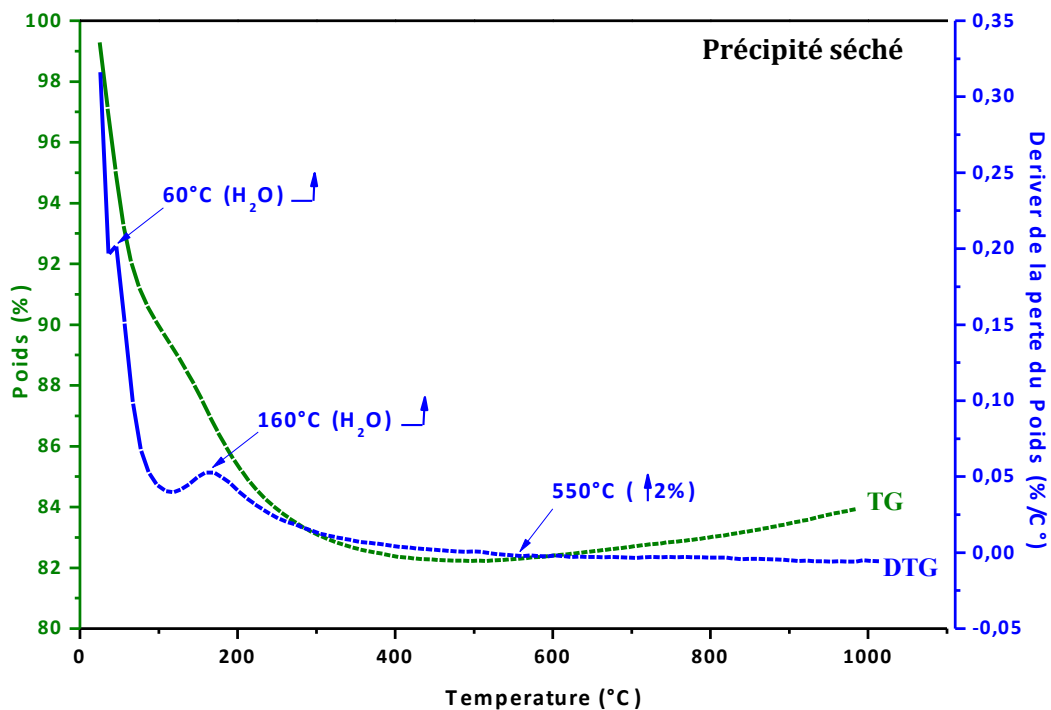


Figure-II.8. Courbes TG et DTG de l'analyse thermique sur mélanges réactionnels.

- Analyse par Diffraction des Rayons X.

Afin de confirmer le résultat de l'analyse thermogravimétrique faite sur le composé obtenu par coprécipitation, on a choisi de faire une étude en fonction de la température de calcination. La Figure-II.9 regroupe les diffractogrammes X des échantillons élaborés aux différentes températures de calcination (400, 500, 600, 700, 900 et 1000°C) pendant 5 heures.

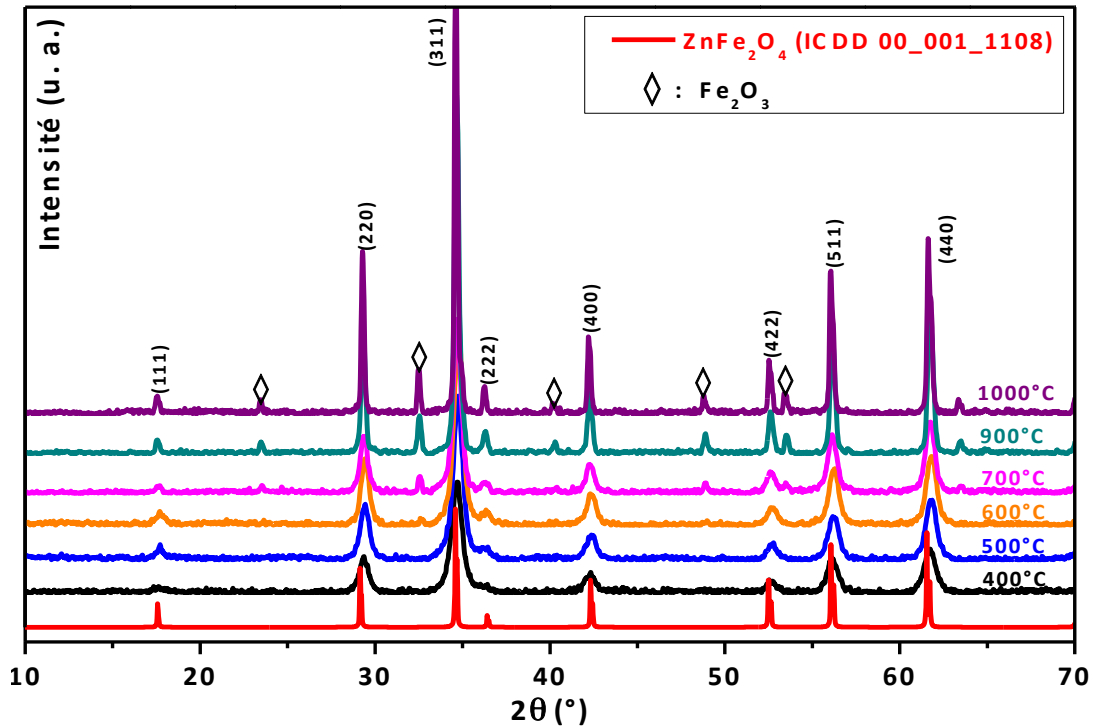


Figure-II.9. *Diffractogrammes X des échantillons élaborés par coprécipitation.*

Sur la figure ci-dessus sont présentés, les diffractogrammes RX des différentes nanoparticules obtenues, tous les pics de diffraction obtenus sont attribués, à la phase ferrite de zinc de structure spinelle cubique, en effet les raies de diffraction sont celles caractéristiques de la phase de ferrite de zinc conformément au fichier standards ICDD (00-001-1108) pour tous les échantillons. Les pics de diffraction entre 10 et 70° correspondent parfaitement aux plans réticulaires hkl : (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511) et (440) qui confirment la formation des spinelles de structure cubique avec le groupe spatial $Fd\bar{3}m$. En plus, on remarque clairement que l'augmentation de la température de calcination conduit à des pics de diffraction plus intenses et plus étroites, ce qui illustre une augmentation de la taille des particules en fonction de la température de calcination par un effet appelé mûrissement, cela signifie qu'en augmentant la température la surface des particules s'agglomèrent ce qui les attache les unes aux autres et ainsi augmenté leur taille [116, 118-119], à noter aussi que la raison pour laquelle la taille des grains augmente considérablement peut être due aussi à la dominance de l'énergie d'activation pendant le processus de croissance du grain. Aucun pic de phase cristalline parasite n'est détecté pour les échantillons 400-5 et 500-5, ce qui confirme l'inexistence d'impuretés dans ces deux échantillons. Au-dessus d'une température de 600°C on peut observer l'apparition des pics propres à la phase d'hématite et leurs intensités augmentent avec l'augmentation de la température de calcination ce qui est dû à la décomposition partielle de la phase ferrite de zinc. Cette décomposition peut être expliquée en

fonction de la pression lors de la calcination. Il faut rappeler que l'étape de calcination se fait sous air, par conséquent lorsque la pression partielle d'oxygène est supérieure à la pression de décomposition du ferrite spinelle, ce dernier se décompose. Le travail qu'a fait Ping-Hu et al. [120] confirme le résultat obtenu dans notre étude. Ping-Hu et al. ont réalisés une étude comparative entre deux poudres calcinées respectivement sous air et sous Ar, et ont montré que le ferrite spinelle obtenu par la poudre calcinée sous atmosphère d'Ar présente une haute pureté à haute température par rapport à la poudre calcinée sous air [120]. Cela peut s'expliquer qu'à haute température de calcination sous air le ferrite spinelle se décompose donnant ainsi la formation de l'hématite.

La taille moyenne des cristallites (D_{DRX}) a été calculée en utilisant la formule de Debye-Scherer :

$$Eq.1 : D_{DRX} = \frac{0.9\lambda}{(\beta * \cos\theta)}$$

de même, le paramètre de maille (a) de la phase cubique est déduit à partir des d_{hkl} à l'aide de la formule :

$$Eq.2 : a = d_{hkl} * \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

Les valeurs de D_{DRX} et a sont regroupées dans le Tableau-II.5 où il est clair que le paramètre de maille et la taille des cristallites augmentent avec l'augmentation de la température de calcination. Ce qui signifie que la taille des particules dépend significativement de la durée et la température de calcination [118-119]. Le $ZnFe_2O_4$ synthétisé à basse température (400 et 500°C) présente une pureté élevée par rapport au procédé classique (méthode conventionnelle), et la valeur moyenne du paramètre de maille pour chaque échantillon est obtenue à partir de la variation des distances d_{hkl} en fonction de $1/\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ (Figure-II.10.a, b, c, d, e et f). Le paramètre de maille déterminé pour les purs échantillons 400-5 et 500-5 est en très bon accord avec ceux trouvées dans la littérature par plusieurs méthodes de synthèses (Tableau-II.6) [121-128].

Tableau-II.5. Paramètre de maille et taille des cristallites.

| Echantillons | 400-5 | 500-5 | 600-5 | 700-5 | 900-5 | 1000-5 |
|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| a (Å) | 8,429 | 8,441 | 8,444 | 8,456 | 8,479 | 8,517 |
| D_{DRX} (nm) | 11 | 14 | 15.5 | 17 | 28 | 37 |

Tableau-II.6. Paramètre de maille de $ZnFe_2O_4$ préparé par plusieurs méthodes.

| Méthodes de Synthèses | Paramètre de Maille (Å) | Références |
|--------------------------------------|-------------------------|----------------------------|
| Présent travail “Coprécipitation“ | 400-5 : 8,429 | [Présent travail] |
| | 500-5 : 8,441 | |
| Présent travail “Sels Fondus“ | 900-2[Rs=1] : 8,443 | |
| Voie Solide | 8,445 | M. A. Hakim et al. [121] |
| | 8,4585 | T. Shimada et al. [122] |
| | 8,452 | M. Niyafar et al. [123] |
| Sol-Gel | 8,42 – 8,4411 | M. Mozaffari et al. [124] |
| | 8,445 | M. Niyafar et al. [123] |
| | 8,4402 – 8,4458 | R. S. Yadav et al. [125] |
| | 8,39 | K. R. Lestari et al. [126] |
| Coprécipitation | 8,438 | C. Nordhei et al. [127] |
| | 8,443 | W. Zhang et al. [128] |
| Hydrothermale | 8,44 | K. R. Lestari et al. [126] |
| Mécano-synthèse | 8,441 | M. Niyafar et al. [123] |

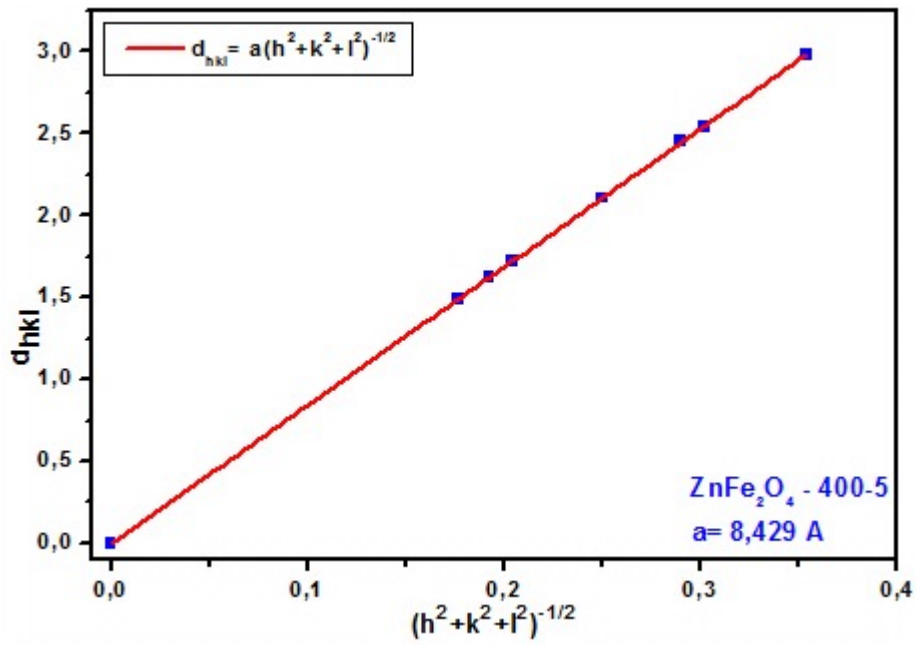


Figure-II.10.a. Paramètre de maille de l'échantillon 400-5.

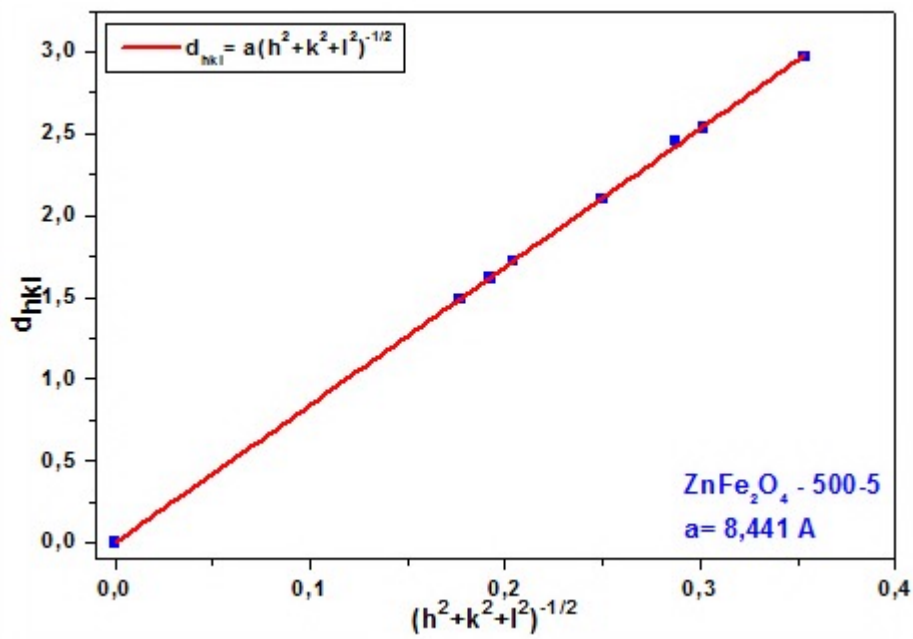


Figure-II.10.b. Paramètre de maille de l'échantillon 500-5

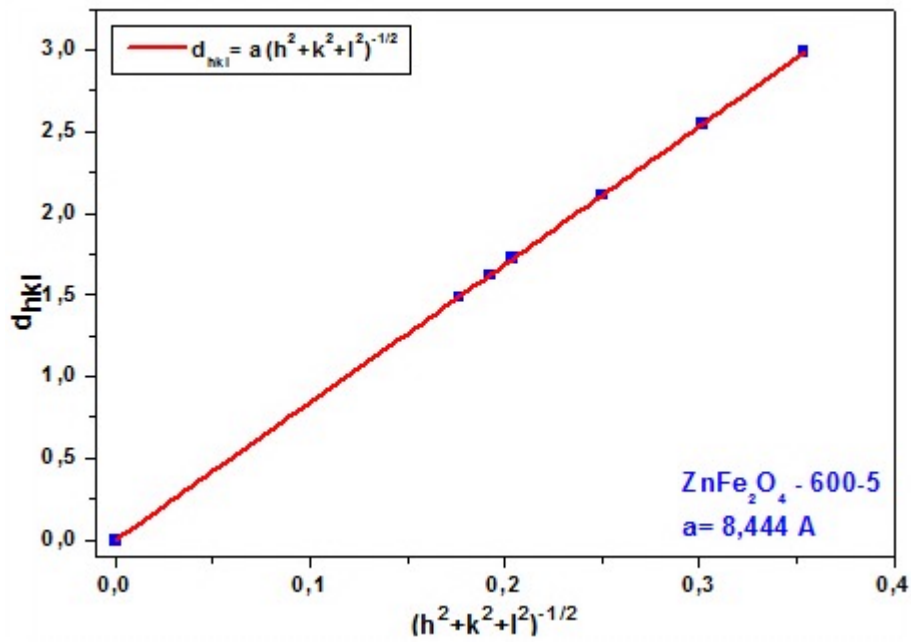


Figure-II.10.c. Paramètre de maille de l'échantillon 600-5.

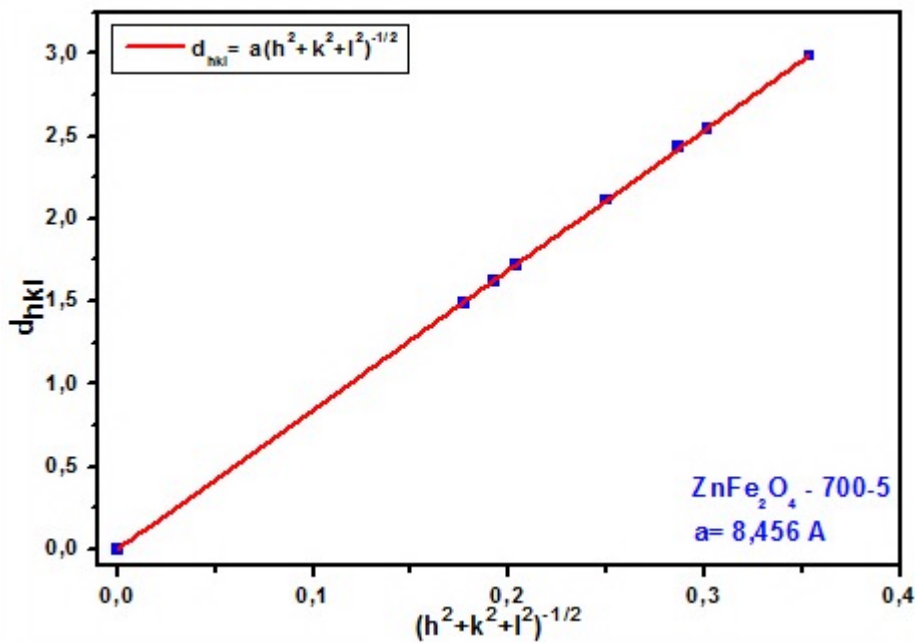


Figure-II.10.d. Paramètre de maille de l'échantillon 700-5.

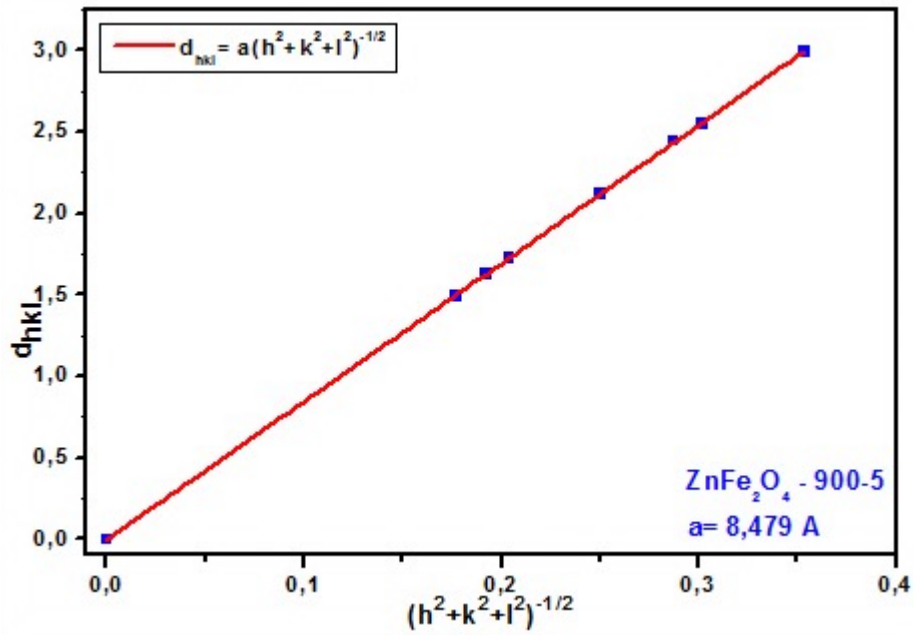


Figure-II.10.e. Paramètre de maille de l'échantillon 900-5.

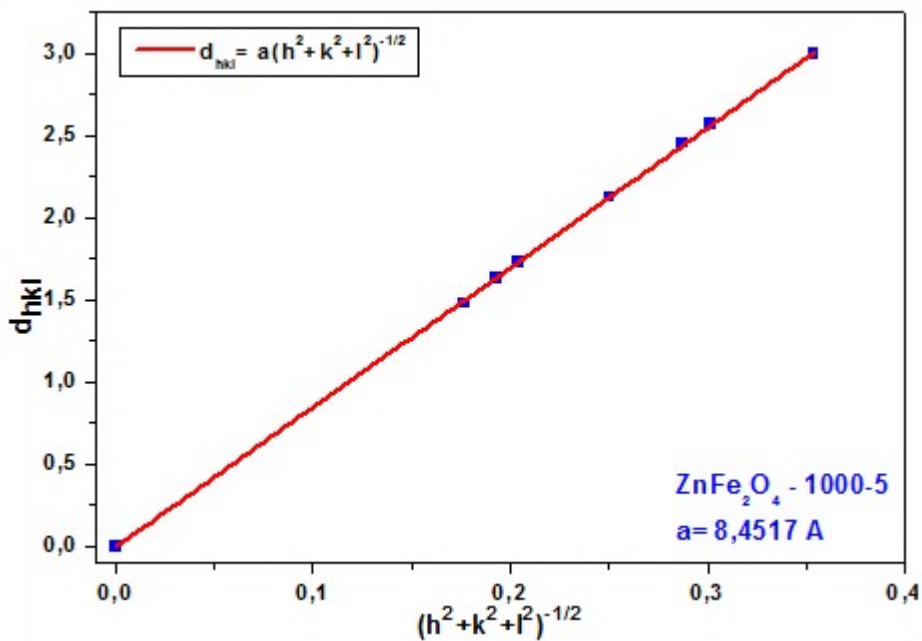


Figure-II.10.f. Paramètre de maille de l'échantillon 1000-5.

Les distances interatomiques relatives aux deux échantillons purs (400-5 et 500-5) sont présentées dans le Tableau-II.7. On a calculées ces distances interatomiques par les équations groupées dans le Tableau-I.2 du **Chapitre I**. Le paramètre de position d'oxygène u a été calculé par l'équation.4 à l'aide du rayon ionique r_A du site tétraédrique [129].

La distribution cationique du ferrite de zinc est $(Zn^{2+})_A[Fe^{3+}]_BO_4$, donc :

$$Eq.3: \quad r_A = r_{Zn^{2+}}$$

$$Eq.4: \quad u = \left[(r_A + R_0) \frac{1}{a\sqrt{3}} + 0.25 \right]$$

Avec : r_A = Rayon ionique du site A ;

R_0 = Rayon de l'ion oxygène ;

a = Paramètre de maille.

Tableau-II.7. Etude comparative des distances interatomiques (en Å) de $ZnFe_2O_4$ élaboré par le présent travail à d'autres travaux.

| Distances Inter-atomiques | Présent travail | | Voie solide [129-130] | | Coprécipitation [127, 133] | | Sol-Gel [137] | Autre (*) [131] |
|---------------------------|-----------------|--------|-----------------------|-------|----------------------------|-------|---------------|-----------------|
| | 400-5 | 500-5 | | | | | | |
| A—A | 3,6498 | 3,6550 | 3,643 | 3,655 | 3,692 | — | 3,650 | 3,647 |
| A—B | 3,4944 | 3,4994 | 3,503 | 3,499 | — | 3,497 | 3,494 | 3,413 |
| B—B | 2,9801 | 2,9843 | 2,989 | 2,984 | 3,015 | 2,997 | 2,980 | 2,975 |
| A—O | 1,8249 | 1,8275 | 1,982 | 1,915 | 1,846 | 1,978 | 1,938 | 1,961 |
| B—O | 2,1072 | 2,1102 | 2,015 | 2,064 | 2,132 | 2,012 | 2,118 | 2,090 |

(*) *Technique chimique propulsive auto-suffisante.*

Le paramètre de position d'oxygène calculé pour les deux échantillons 400-5 et 500-5 est respectivement 0,3911 et 0,3909. Il faut signaler que le paramètre de position d'oxygène u dépend de plusieurs facteurs tels que la composition chimique, la méthode de préparation et la procédure du traitement thermique. Dans notre cas le paramètre u est légèrement au-dessus de la valeur d'un ferrite idéal qui possède un paramètre u égale à 0,375 [132]. Cela est dû probablement aux facteurs mentionnés ci-dessus ainsi qu'un faible déplacement de l'anion dû à l'expansion des interstices tétraédriques. Et c'est le même cas pour la plupart des spinelles ayons un paramètre u supérieur à 0,375 tels que présenté par V. G. Patil et al. ($u=0,398$) [130], B. Daruka Prasad et al. ($u=0,3934$) [131], Rimi Sharma et al. ($u=0,3951$) [134]. En effet, chaque site A se dilate par un déplacement égal des quatre ions d'oxygène voisins, vers et le long de la diagonale du cube, pour former un tétraèdre avec un ion A ayant une symétrie cubique. Cependant, six ions d'oxygène entourant un site B sont décalés de telle sorte que cet octaèdre d'oxygène se déplace de la même quantité quand le premier se dilate. Donc, un léger écart par rapport à la valeur parfaite du paramètre u peut se produire en raison d'ions oxygène relativement plus grands, ce qui provoque une faible distorsion de la structure de la maille pour créer un espace pour les cations aux sites interstitiels disponibles. Enfin, Les valeurs obtenues pour les distances interatomiques calculées pour nos échantillons sont voisines à

ceux trouvées dans la littérature (Tableau-II.7 [127, 129-131, 133-135, 137]). Ce qui confirme l'obtention de $ZnFe_2O_4$ de haute qualité à partir des réactifs non-standards marocains moyennant la méthode de coprécipitation innovée par notre travail.

- Analyse Infrarouge.

L'étude qu'on a faite par DRX nous a permis de confirmer le résultat obtenu par ATG mais aussi de prouver l'état de la cristallinité et la pureté des échantillons élaborés. Mais pour bien s'assurer de la pureté des deux échantillons élaborés à 400-5 et 500-5, on a procédé à une analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR) pour détecter les éventuelles phases parasites en détectant les bandes de vibration spécifiques de la structure spinelle et des autres phases existantes. Pratiquement, le composé en poudre fine, est dispersé dans du bromure de potassium (Kbr) Les spectres de la famille des ferrites à base de zinc sont présentés sur la Figure-II.11. Les spectres FTIR des deux échantillons ont été mesurés sur une gamme spectrale entre 300 et 4000 cm^{-1} . Les deux spectres présentent quatre principales bandes, la première bande est située à environ 355 cm^{-1} , et la deuxième est à environ 532 cm^{-1} . Ces deux bandes de vibrations correspondent aux vibrations d'élongation des liaisons Fe—O dans les sites octaédriques, et aussi aux vibrations d'élongation des liaisons Zn—O dans les sites tétraédriques, caractéristiques de la structure spinelle normale de ferrite de zinc, tandis que les deux autres bandes d'absorption sont attribuées au groupe OH adsorbé au niveau de la surface de la poudre [121-137].

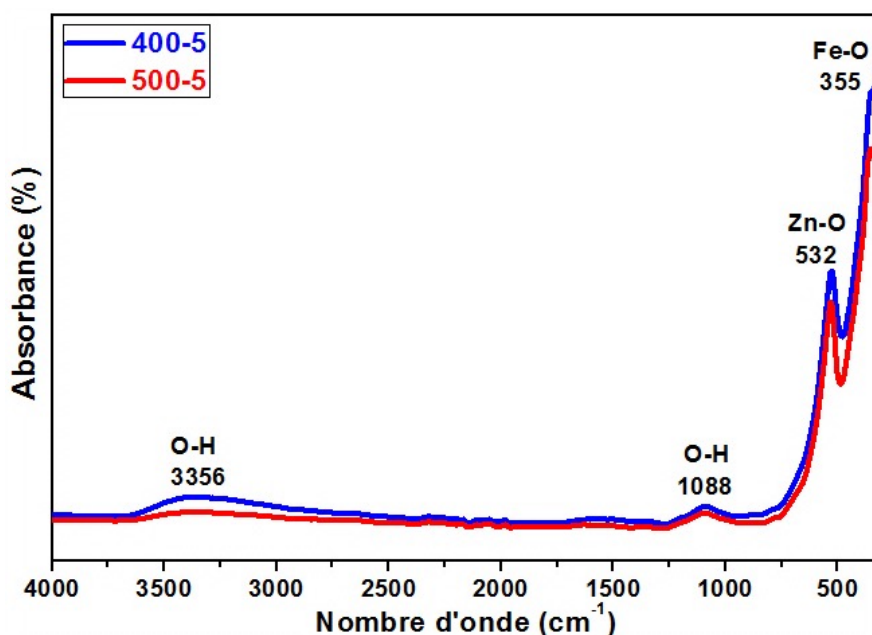


Figure-II.11. Spectre Infrarouge des échantillons 400-5 et 500-5.

Ces deux larges bandes d'absorption intense sont en accord avec les résultats de la littérature, en effet plusieurs études en spectroscopie infrarouge ont été réalisées sur les ferrites de structure spinelle. D'après ces études, la bande située à plus haute fréquence correspond aux vibrations de valence métal-oxygène (ν_{M-O}) des sites tétraédriques (et octaédriques pour certains auteurs) alors que celle située à plus basse fréquence est liée à la vibration de valence (ν_{M-O}) des sites octaédriques.

Lors de la synthèse des ferrites de zinc, le zinc se place en site tétraédrique. Le cation Zn^{2+} étant plus volumineux que le cation Fe^{3+} (le rayon du cation Zn^{2+} est, en site tétraédrique, de 0,074 nm alors que celui du Fe^{3+} est de 0,063nm), il est logique de supposer un allongement de la liaison métal-oxygène lorsque l'on remplace Fe^{3+} par Zn^{2+} . Cet allongement provoque une diminution de la force de liaison et se traduit, sur le spectre infrarouge, par un abaissement de la bande située à plus haute fréquence.

- Etude morphologique.

Les poudres ont été caractérisées par microscopie électronique à transmission (MET), du point de vue de la taille des particules, de la morphologie, de la composition chimique pour différentes compositions des ferrites de zinc et pour différentes quantités de précurseurs. La figure montre la répartition des nanoparticules ainsi que leurs morphologies. On constate que quel que soit la quantité du précurseur, les particules sont bien dispersées.

Pour l'analyse par microscopie électronique à transmission (MET), nous avons choisi d'étudier l'échantillon qui possède la taille des cristallites la plus petite. La structure cristalline et la morphologie détaillée de la phase $ZnFe_2O_4$ (400-5) peuvent être observées sur les images de la Figure-II.12. On remarque que la plupart des nanoparticules semblent uniforme avec la présence d'autres nanoparticules de forme cubique.

Les études statistiques de distribution des tailles des cristallites ont été réalisées à partir des images prises sur différentes zones d'observation de l'échantillon. Pour les mesures de taille des particules, elles ont été effectuées sur des clichés pris systématiquement. La distribution de la taille des nanoparticules observée est majoritaire entre 14 et 15 nm (Figure-II.11. b) avec une valeur moyenne de 16 nm.

- Analyse EDX.

Une série d'analyse EDX a été entreprise dans le but de déterminer la composition chimique des échantillons. Cette série a été réalisée sur plusieurs zones caractéristiques de l'échantillon.

Le spectre EDX montre la composition de ferrite de zinc synthétisé (Figure-II.12.c), en effet il montre la présence uniquement d'éléments constituant la matrice tels que Fe et Zn dont le pourcentage est proche de celui obtenu par calcul théorique. En outre, la présence de cuivre provient du porte-échantillon du microscope. Le pic du carbone peut être attribué à l'absorption/adsorption du CO₂ atmosphérique.

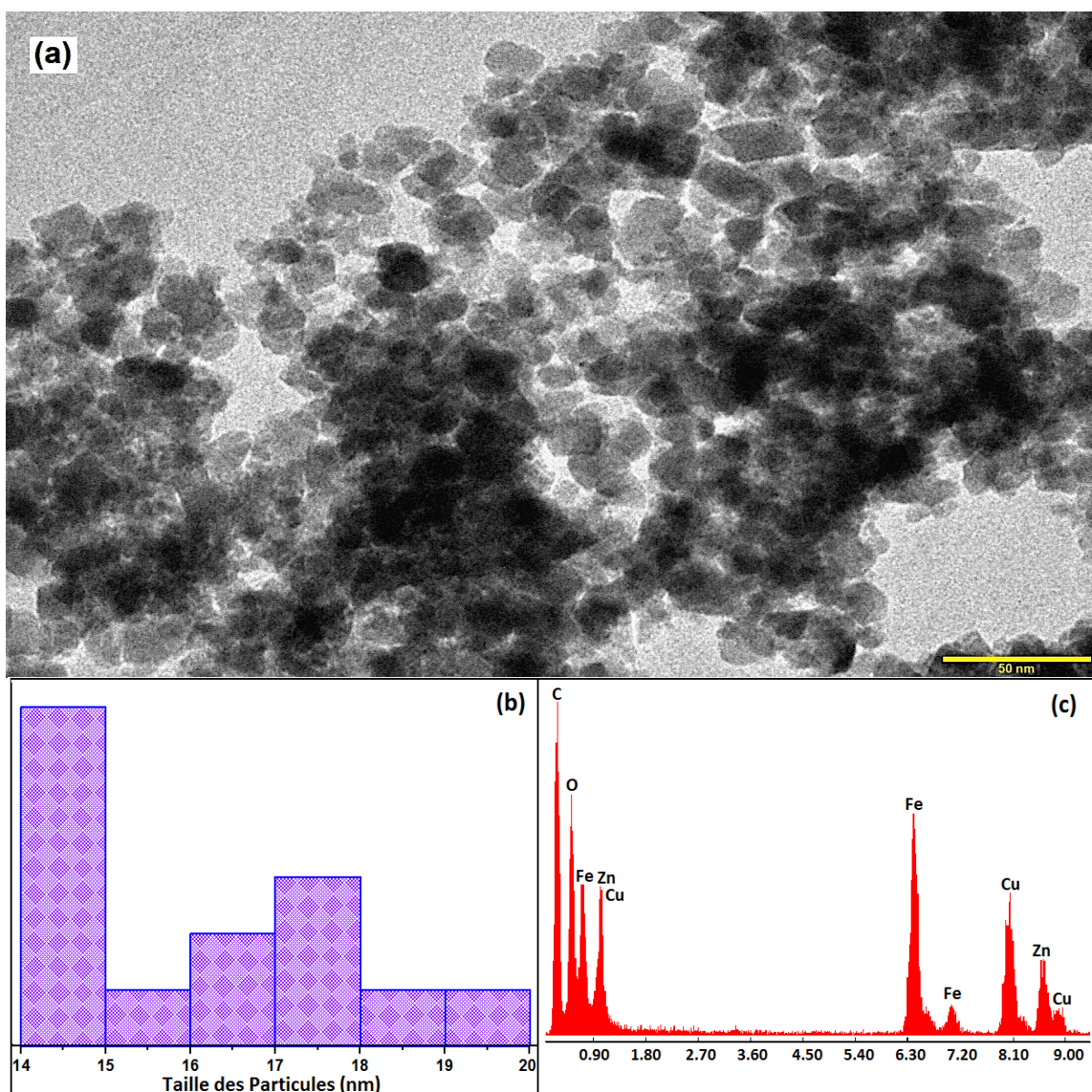


Figure-II.12. Image TEM (a), Distribution des tailles (b), spectre EDX (c) du ZnFe₂O₄ (400-5).

- Mesures magnétiques.

Le passage d'un matériau massif à un matériau nanométrique provoque des variations importantes plus particulièrement des propriétés physiques. Les nanomatériaux en général, présentent des propriétés physiques exceptionnelles. Il est à noter que ces propriétés soient différentes de celles des matériaux à l'état massif, au moins pour deux raisons essentielles. La première concerne le confinement quantique des électrons pour certaines catégories de nanoparticules. La seconde est liée aux multiples perturbations morphologiques et structurales au niveau des surfaces et des interfaces. Par conséquent, il devient évident que si la proportion des atomes de surface est significative par rapport au nombre total d'atomes du matériau, les propriétés électroniques seront nécessairement différentes de celles d'un matériau volumique. De ce point de vue, le diamètre des nanoparticules et la distance entre deux particules sont deux paramètres pertinents qui influencent, en terme, d'échange la configuration la plus stable de la structure. Selon des études antérieures il a été révélé que les propriétés magnétiques des nanoparticules sont étroitement liées aux effets de surface alors que dans le cas des poudres broyées, elles dépendent principalement de l'épaisseur et de la structure des joints de grains. Dans ce sens, et afin de compléter les résultats expérimentaux déjà obtenus, nous avons entrepris la réalisation de mesures magnétiques à l'aide d'un magnétomètre de type SQUID. Cette étude permettra de satisfaire une démarche corrélant propriétés structurales et magnétiques au mode de synthèse et d'élaboration des échantillons.

La détermination du cycle d'hystérésis est une caractérisation magnétique expérimentale qui consiste à mesurer la variation de l'aimantation suivant la direction d'application d'un champ magnétique uniaxial, en fonction de l'intensité du champ magnétique appliqué.

Pour décrire un cycle d'hystérésis complet, incluant la courbe de première aimantation, on effectue une montée et descente en champ appliqué selon le parcours suivant « $0 \rightarrow H_{\max} \rightarrow 0 \rightarrow -H_{\max} \rightarrow 0 \rightarrow H_{\max}$ ». Il a été remarqué que le comportement des matériaux ferromagnétiques et ferrimagnétiques est irréversible. Le cycle d'hystérésis $M=f(H)$ compte parmi les propriétés essentielles des substances magnétiques. La plupart des applications technologiques sont basées sur les caractéristiques de ce cycle.

L'influence des interactions dipolaires sur les propriétés des nanoparticules de différentes tailles sera tout d'abord abordée via l'influence des interactions sur l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué. Pour cela, nous allons étudier les cycles d'aimantation à 5 K

et 300 K des nanoparticules des deux échantillons de différentes tailles en comparant le comportement des nanoparticules à haute et basse température.

Sur la Figure-II.13 sont présentées les variations des courbes des cycles d'hystérésis des nanoparticules de $ZnFe_2O_4$ (échantillons 400-5 et 500-5) obtenus à partir des mesures magnétiques effectuées par le système de mesure des propriétés magnétiques (MPMS) aux températures 300K et 5K sous un champ (H) variant de -50 à 50 kOe. D'après les mesures magnétiques à température ambiante, même un champ magnétique de 50 kOe n'a pas été suffisant pour saturer tous les moments magnétiques. On voit clairement que les deux échantillons ont un comportement superparamagnétique à température ambiante, qui est confirmé par l'absence d'hystérésis, de rémanence (M_r) et de coercivité (H_c), tandis qu'à basse température ils ont un comportement ferrimagnétique similaire à celui déjà observé pour les nanoparticules du ferrite de zinc [138].

Les courbes d'aimantations des deux phases, à 300 K sont caractéristiques de nanoparticules superparamagnétique au-dessus de la température de blocage (58 K). Aucune courbe ne présente d'ouverture de cycle quelle que soit la taille des nanoparticules ($H_c = 0$ Oe et $M_r/M_s = 0$). L'aimantation approche de la saturation d'autant plus rapidement que la taille des nanoparticules augmente. A taille égale, les nanoparticules dispersées atteignent plus vite la saturation que les particules en poudre, en particulier pour les particules de 16 nm. Cet effet est relié aux interactions dipolaires, comme nous le verrons plus tard.

Les courbes d'aimantation à 5 K sont caractéristiques de nanoparticules magnétiques en dessous de la température de blocage, avec un champ coercitif et un rapport M_r/M_s non nul. Afin de comparer les cycles d'hystérèse, les valeurs du champ coercitif H_c , du rémanent M_r et de l'aimantation à saturation M_s sont reportées dans le tableau II-8.

Selon le modèle Néel, l'ordre magnétique est basé sur la différence entre les aimantations des sites A (tétraédrique) et B (octaédrique). Rappelons que les trois types d'interactions qui existent dans la structure spinelle (AB_2O_4) sont les interactions A-A, A-B et B-B. La plus importante correspond à celle de A-B où les moments magnétiques des sites A et B sont opposés. Cependant, le moment magnétique net est la différence entre le moment magnétique des sites A et B ($M=|M_B-M_A|$) [131]. Etant donné que le moment magnétique de Zn et Fe égale respectivement à 0 et $5 \mu_B$, à température ambiante les sites octaédriques sont occupés par les ions Fe ayant des moments magnétiques antiparallèles, ce qui conduit à un moment magnétique total nul. Signalons que dans le cas des nanoparticules la distribution cationique

de ZnFe_2O_4 peut être modifiée par une migration d'un nombre de cation Fe^{3+} vers les sites tétraédriques, ce qui conduit à avoir une structure de spinelle mixte, qui peut se manifester à basse température car les cations seront figés et les moments seront bloqués, cette particularité s'intitule l'inversion et elle est régie par le degré d'inversion. Par cette migration on aura une aimantation plus grande par l'augmentation de l'interaction A-B due aux présences des cations Fe^{3+} dans les sites octaédriques et tétraédriques [137]. Ce qui est confirmé par de nombreuses études [139-140]. Le Tableau-II.8 regroupe les différents résultats des mesures magnétiques obtenus des deux échantillons 400-5 et 500-5.

Tableau-II.8. Résultats des mesures magnétiques sur 400-5 et 500-5.

| Echantillons | | M_s (emu/g) | M_r (emu/g) | H_c (Oe) | T_B (K) |
|--------------|------|---------------|---------------|---------------|--------------|
| 400-5 | 300K | 27 | 0 | 0 | ≈ 58 |
| | 5K | 72 | ≈ 14 | ≈ 547 | |
| 500-5 | 300K | 8 | 0 | 0 | 58 |
| | 5K | 56 | ≈ 13 | ≈ 505 | |

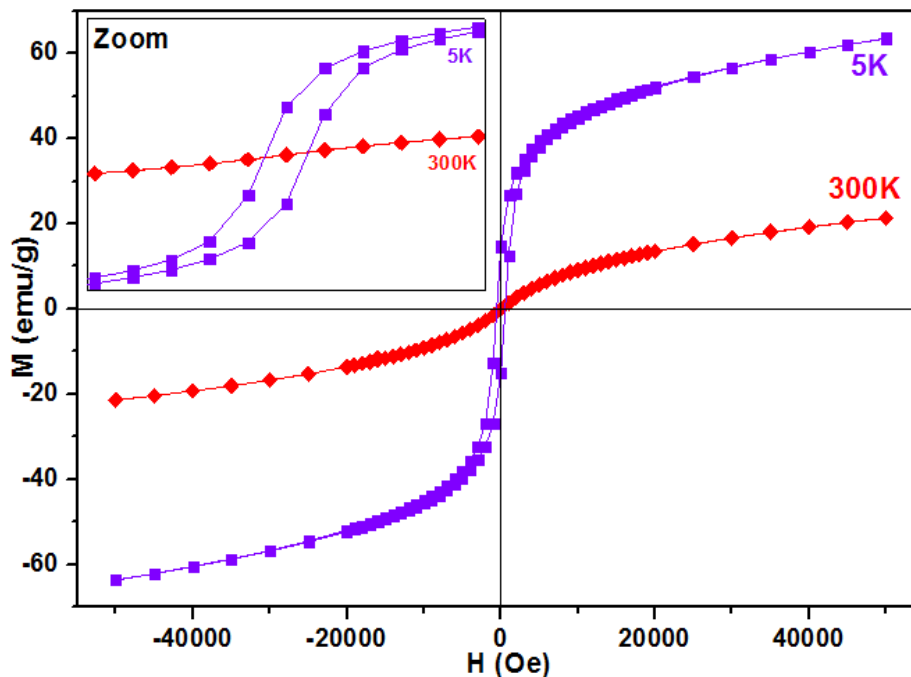


Figure-II.13.a. Courbes hystérésis de 400-5.

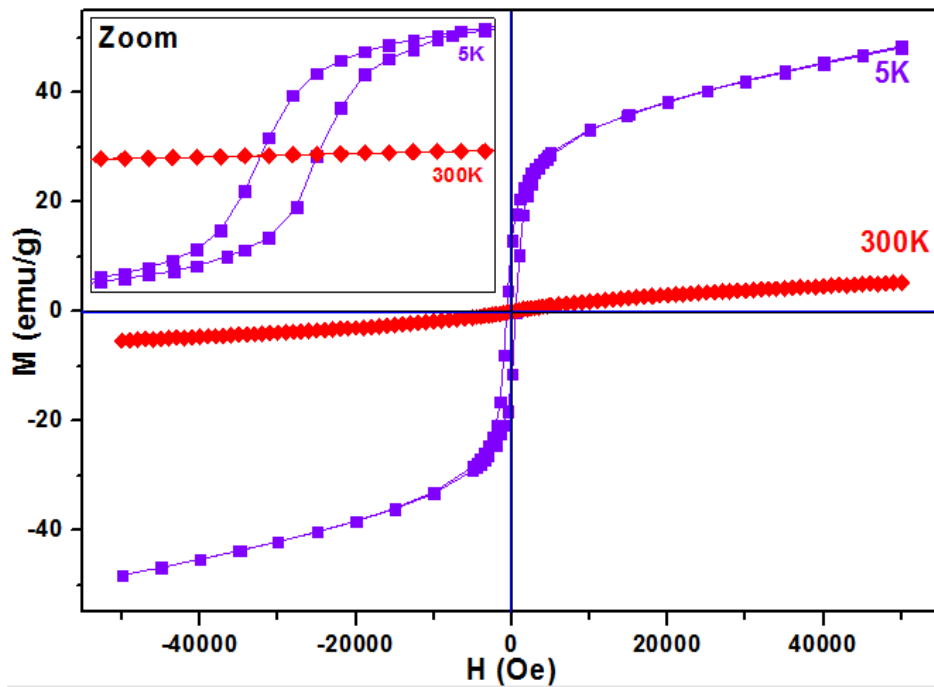


Figure-II.13.b. Courbes hystérésis de 500-5.

- L'aimantation à saturation.

L'aimantation est une grandeur intrinsèque, qui peut être déterminée. L'aimantation à saturation M_s , correspond à l'alignement de tous les moments magnétiques sous champ magnétique externe, cette grandeur est accessible expérimentalement en saturant l'échantillon, qui peut être déterminé à partir de la variation de l'aimantation en fonction du champ, quand cette dernière est constante, elle est égale à M_s . Dans le cas de l'insuffisance ou de l'absence de la saturation de l'échantillon, il est alors nécessaire d'introduire une loi d'approche à la saturation bien vérifiée expérimentalement, et qui permettra de déterminer M_s .

L'approche de l'aimantation à sa saturation suit une loi établie expérimentalement par Weiss et Forrer :

$$M = M_s [1 - a/H - b/H^2]$$

Le coefficient a appelé dureté magnétique, il caractérise l'aptitude naturelle qu'a la substance à s'aimanter plus ou moins facilement dans un champ externe élevé. Plus l'aimantation est difficile, plus a est grand. Selon Néel, ce terme en a/H correspond à une bonne mesure de l'inhomogénéité des substances magnétiques, comme la variation locale de l'anisotropie, la présence d'inclusions non magnétiques ou des effets démagnétisants.

Le terme en b/H^2 correspond à la rotation des moments magnétiques lorsque les parois sont bloquées, il y a alors dualité entre le champ externe et le champ d'anisotropie.

Les paramètres $\langle a \rangle$ et $\langle b \rangle$ agissent dans des domaines de champs séparés, ainsi le terme en a/H correspond aux champs moyens, et celui en b/H^2 aux champs forts. Le terme a/H est en effet limité au champ moyen, car il conduirait à une énergie magnétique infinie pour un champ infini :

$$E = \int_M^{M_s} H dM = \left[\int_M^{M_s} M_s \left[\frac{a}{H} \right] \cdot dH \right]^\infty = [M_s \cdot a \cdot \ln(H)]^\infty$$

L'énergie magnétique due au terme a/H diverge lorsque H tend vers l'infini. A titre indicatif nous pouvons citer les valeurs numériques, trouvées par Néel, des champs correspondants aux deux zones dans le cas du fer :

$$a/H \longrightarrow H \in [400; 4000 \text{ kA/m}]$$

$$b/H^2 \longrightarrow H > 8000 \text{ kA/m}$$

Ces valeurs numériques varient selon la nature des matériaux. Signalons que cette technique est largement utilisée pour l'étalonnage des appareils de mesures magnétiques. Des mesures dans le laboratoire sur un ensemble d'échantillons doux de type ferrite spinelle, ont montré que la zone d'approche en $1/H$ a été clairement mise en évidence, pour des champs inférieurs à 2000 A/m. Dans notre étude la loi d'approche pour la détermination de l'aimantation à saturation qui sera considérée est :

$$M = M_s [1 - a/H]$$

Ainsi la valeur de l'aimantation à saturation M_s est alors déterminée par l'extrapolation de la droite $M = f(1/H)$.

Les aimantations à saturations des échantillons 400-5 et 500-5 ont été obtenues par extrapolation des courbes de « $M = f(1/H)$ » (Figure-II.14 et 15). D'après les résultats obtenus à partir des mesures magnétiques, on peut conclure que les deux échantillons élaborés par des réactifs non-standards marocains présentent des comportements magnétiques similaires à ceux obtenus par d'autres travaux dont les réactifs utilisés sont commerciaux [125-126, 138, 141-146]. Le Tableau-II.9 ci-dessous regroupe les valeurs des aimantations à saturations obtenues dans plusieurs travaux par diverses méthodes de synthèses et paramètres de mesures magnétiques.

D'après l'analyse des résultats présentés dans le tableau, on peut conclure que l'aimantation à saturation est influencée par la méthode de préparation, la distribution des cations, la taille des

particules, les conditions de calcination, la température de mesure magnétique et le champ magnétique maximal appliqué [124-125, 141, 143, 145, 147]. En Effet, l'aimantation à saturation augmente, en raison de la diminution de la taille des cristallites qui pourrait être attribuée à la non-colinéarité du spin à la surface de l'échantillon. À mesure que la taille des particules augmente, les caractéristiques magnétiques sont réduites et la forme des courbes d'aimantations ressemblent davantage à celle d'un système superparamagnétique. Les différentes valeurs de l'aimantations à saturations sont étroitement liées au degré d'inversion, qui est relatif à la distribution des cations entre les sites A-et-B du réseau spinelle. La diminution de M_s est liée à l'effet de surface de l'échantillon, qui est parfois appelée surface « morte » et également inversement proportionnelle à la taille des particules. La surface morte est liée au désordre des spins de surface. Lorsque la taille des cristallites diminue, la quantité de spins de surface augmente. Par conséquent, un changement de la méthode de synthèse induit un changement de la taille de particules et ainsi des propriétés magnétiques du produit, d'où plus la taille des particules augmente plus les caractéristiques magnétiques seront réduite et on aura une courbe d'aimantation similaire au système superparamagnétique [124-125, 141, 143, 145, 147].

Signalons que dans le cas des nanoparticules de $ZnFe_2O_4$ dans lesquelles une inversion partielle des ions Fe^{3+} des sites B aux sites A est présente, le matériau résultant présente alors un comportement ferrimagnétique, qui peut donner lieu à un phénomène de canting des ions $(Fe^{3+})_A$ et $[Fe^{3+}]_B$. La « dilution magnétique » entraîne différentes configurations d'ordre magnétique à courte ou longue distance, incluant l'état « verre de spin ». Dans la littérature R. H. Kodama, (1999) a donné une revue complète et intéressante sur l'effet de la dilution magnétique. En effet dans le cas d'un sous-réseau diamagnétique des ions A où l'existence d'une petite inversion de l'ion diamagnétique se manifeste, le couplage antiferromagnétique A-B perturbe alors l'arrangement antiferromagnétique du sous-réseau du site B. Ainsi, il apparaît un ordre local au voisinage de quelques cations paramagnétiques présent dans le sous- réseau A. Localement, les cations du réseau présentent un ordre ferromagnétique entre eux. Ce phénomène a été observé pour $(Zn^{2+})_A[Fe^{3+}]_BO_4$, spinelle pour lequel l'inversion dépend du mode de synthèse du matériau.

Soulignons aussi qu'en plus de l'effet de surface, la variation de l'aimantation à saturation varie en fonction de la taille des grains et du degré d'inversion. En effet dans nos résultats on remarque l'aimantation à saturation diminue quand la taille des nanoparticules augmente. Selon les mesures on assiste à une décroissance (croissance) de l'aimantation lorsque la taille

des grains (degré d'inversion) augmente, ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Stewart et al. (2010). Il est bien établi que dans les ferrites de zinc, les cations Fe^{3+} se substituent aux cations Zn^{2+} dans le site tétraédrique lorsque la taille diminue et le temps de broyage augmente. Cette redistribution cationique dans les sites A et B a pour effet l'augmentation de l'intégrale d'échange J_{AB} et par conséquent de l'aimantation à saturation.

Tableau-II.9. Aimantation à saturation de $ZnFe_2O_4$ préparé par plusieurs méthodes.

| Méthodes de synthèses | Température de mesure | Champ maximal appliqué | Aimantation à Saturation | Références |
|---|-----------------------|------------------------|--|-------------------|
| Présent travail "Coprécipitation" | 300K | 50kOe | 400-5 : 27 emu/g 500-5 : 8 emu/g | [Présent travail] |
| | 5K | 50kOe | 400-5 : 72 emu/g 500-5 : 56 emu/g | |
| Présent travail "Sels Fondus" | 300K | 50kOe | 900-2[Rs=1] : 8 emu/g | |
| | 10K | 50kOe | 900-2[Rs=1] : 28 emu/g | |
| Coprécipitation | 300K | 15kOe | 400°C : 24,013 emu/g 600°C : 20,347 emu/g 800°C : 4,774 emu/g | [141] |
| | 300K | 6kOe | 500°C : 5,9 emu/g 600°C : 18,4 emu/g 700°C : 23,5 emu/g | [142] |
| | 300K | 13kOe | 600°C : 2,507 emu/g 700°C : 2,306 emu/g 800°C : 1,617 emu/g | [143] |
| Voie Solide | 300K | 10kOe | 500°C : 31,96 memu/g | [145] |
| | 300K | 10kOe | : 2,91 emu/g 700°C : 4,16 emu/g : 29,06 emu/g "Différent ratio molaire" | [146] |
| Sol-Gel | 300K | 10kOe | 400°C : 2,53 emu/g 600°C : 2,77 emu/g | [125] |

| | | | | |
|------------------------|------|-------|--|-------|
| | | | 800°C : 1,51 emu/g 1000°C : 1,45 emu/g 1200°C : 1,00 emu/g | |
| | 300K | 10kOe | 500°C : 3,31 emu/g | [126] |
| Hydrothermal | 300K | 10kOe | 200°C : 34,37 emu/g | [126] |
| | 250K | 60kOe | 160°C : 0,48 μ_B | [144] |
| Micelle inverse | 2K | 50kOe | 100°C : 17 emu/g | [138] |
| | 300K | | 100°C : 8 emu/g | |
| Micro-onde | 300K | 10kOe | 1200°C : 149,1 memu/g | [145] |

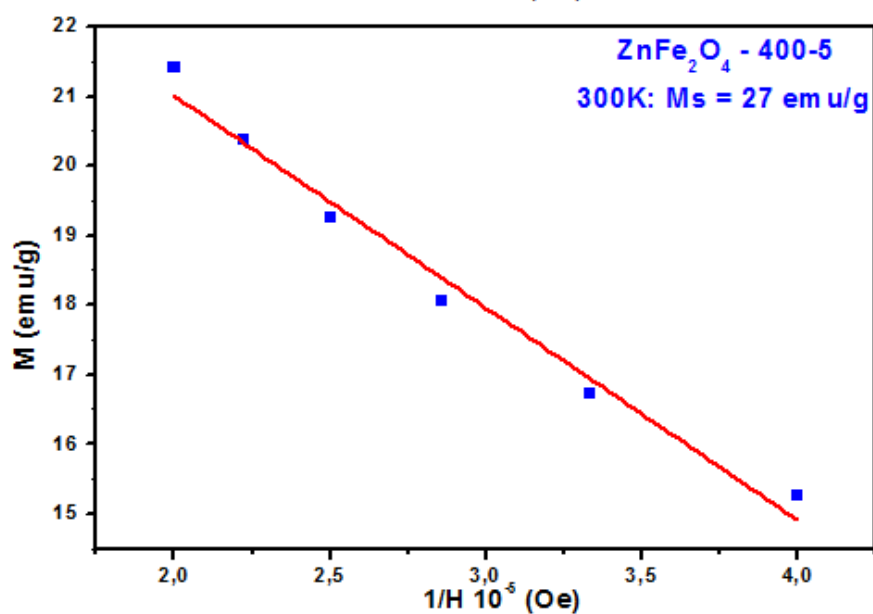
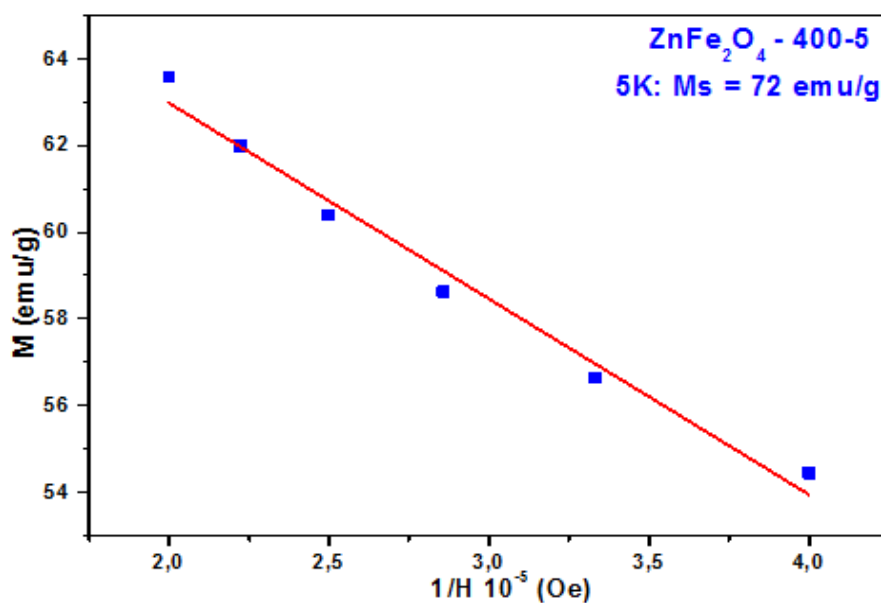


Figure-II.14. Aimantation à saturation de l'échantillon 400-5 à 5K et 300K.

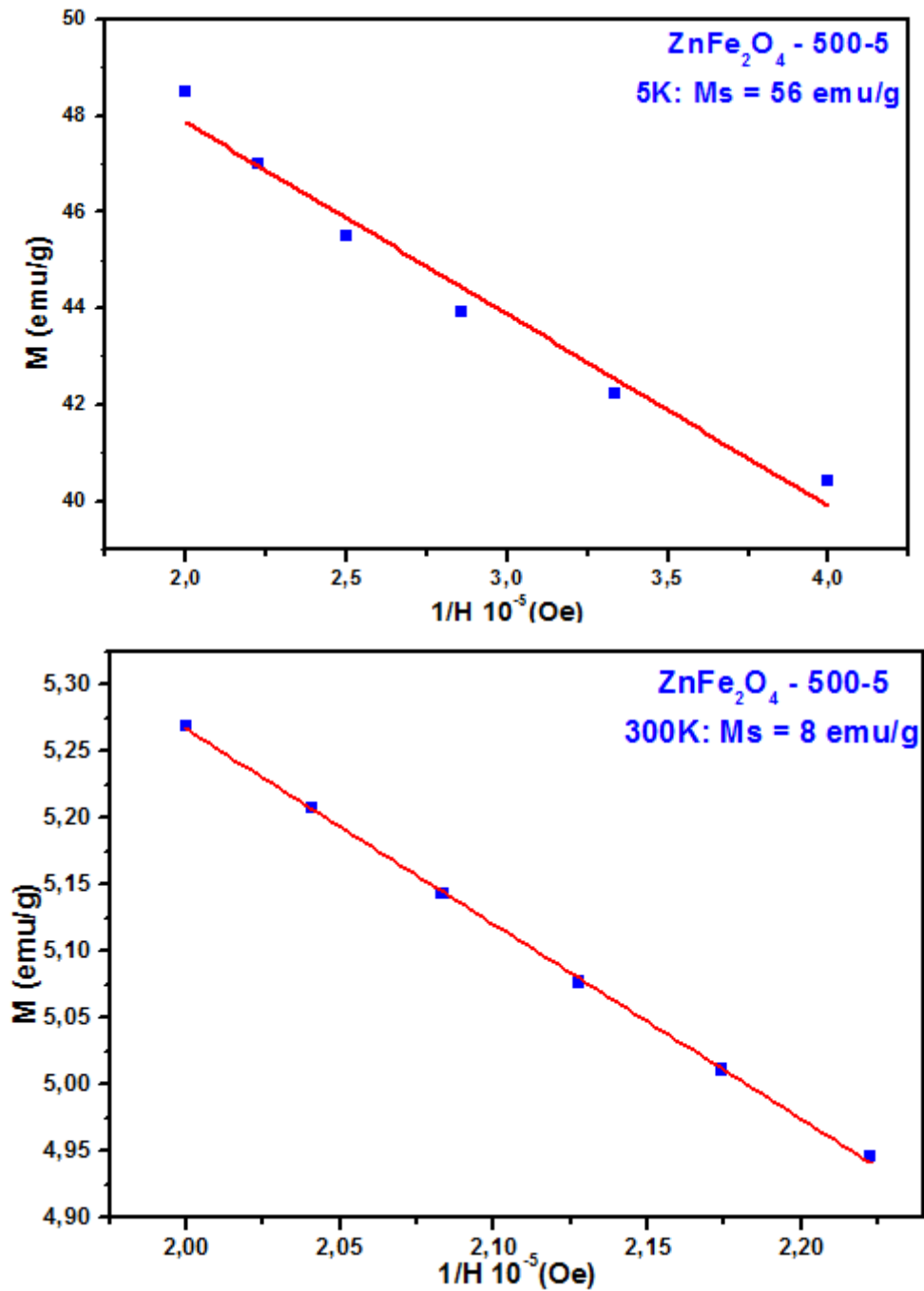


Figure-II.15. Aimantation à saturation de l'échantillon 500-5 à 5K et 300K.

Les mesures effectuées selon les procédures dites « Field-Cooled » (FC) et « Zero-field-cooled » (ZFC) à faible champ magnétique sont très utiles pour mettre en évidence le superparamagnétisme, phénomène observé dans le cas de nos deux échantillons à température ambiante. Ces mesures permettent de mettre en évidence les propriétés d'irréversibilité en dessous d'une certaine température, qui est la température de blocage T_B et qui est corrélée au temps caractéristique de mesure.

Les mesures ZFC/FC (Figures II-16.a et b) mettent en évidence le caractère superparamagnétique d'agrégats de nanoparticules : il s'agit de refroidir le système en champ nul, d'appliquer un faible champ, de mesurer l'aimantation $M(T)$ en température croissante (ZFC: zero field cooled) puis décroissante (FC: field cooled). L'intérêt de ce type de mesures est de mettre en évidence la température de blocage, caractéristique de la transition de l'état ferrimagnétique ou ferromagnétique stable à l'état fluctuant superparamagnétique. En effet, le refroidissement en champ nul depuis la température ambiante jusqu'à basse température a pour effet de geler la configuration des moments magnétiques dans un état désordonné de faible aimantation résultante, car statistiquement il y'a autant de moments aimantés dans un sens que dans l'autre. Un faible champ magnétique appliqué à basse température n'est pas suffisant pour vaincre la barrière d'énergie et renverser les moments dans la direction du champ appliqué. En revanche, l'augmentation de la température permet, grâce à l'agitation thermique, d'aligner l'aimantation dans la direction du champ. À plus haute température, l'aimantation suit une loi de Curie. Lors du refroidissement sous champ depuis une température supérieure à la température T_B , les moments magnétiques sont figés dans la direction préférentielle du champ magnétique et au-dessous de T_B , l'aimantation mesurée est supérieure à ce qu'elle était dans le cas de la mesure après refroidissement en champ nul. Au-dessus de T_B les parties ZFC et FC des courbes coïncident.

Le protocole utilisé pour les mesures ZFC-FC consiste à mesurer deux courbes d'aimantation telles que nous l'avons décrit dans le ce **Chapitre II**. Lors du refroidissement de l'échantillon pendant une mesure ZFC, l'aimantation de chaque particule est bloquée dans une direction aléatoire et le moment magnétique total de l'ensemble des nanoparticules est nul. Lorsque la température T augmente, les nanoparticules, dont la barrière d'énergie E_B séparant les deux directions stables de l'aimantation est proche de l'énergie thermique $k_B T$, vont progressivement orienter leur aimantation dans la direction du champ magnétique appliqué. On observe alors une augmentation du moment magnétique mesuré jusqu'à une valeur maximale pour la température T_{max} . Cette température est égale, par convention, à la température de blocage T_B . Ensuite, l'agitation thermique devient suffisante pour entraîner une fluctuation de la direction de l'aimantation des nanoparticules, et on observe une décroissance du moment magnétique. À la température T_B , les courbes ZFC et FC se rejoignent, indiquant que le système est en équilibre thermique au-delà de cette température.

Sur la Figure-II.16 est présentée la variation de l'aimantation en fonction de la température dans le système ZFC-FC avec un champ appliqué de 0.1 kOe. La température de 58 K

correspond au maximum de la courbe ZFC et l'intersection entre les deux courbes ZFC et FC, c'est la température de blocage (T_B), et au-dessus de cette température, les deux courbes ZFC et FC coïncident et nous pouvons observer le comportement superparamagnétique [144]. Il est connu que T_B est déterminée par la valeur maximale de la courbe ZFC [148-149]. La valeur de T_B n'est pas fixe pour les ferrites spinelle, en effet Stewart et al ont montré que la température T_B augmente avec le degré d'inversion et de la taille des nanoparticules[150]. La forme et la largeur de la courbe ZFC observées sont liées à la distribution des tailles des nanoparticules (Figure-II.12) car les particules plus petites se débloquent à des températures plus basses et vice-versa [151].

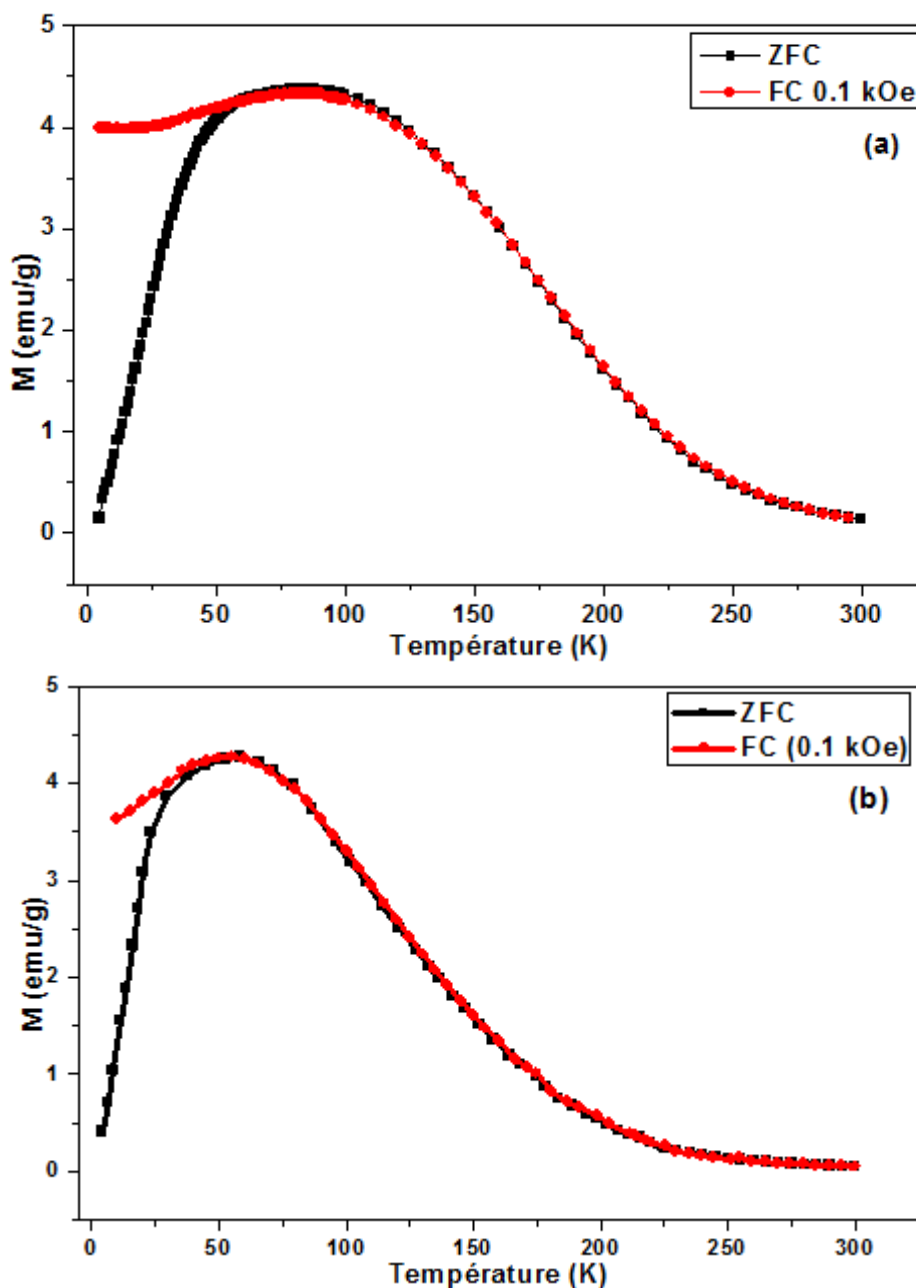
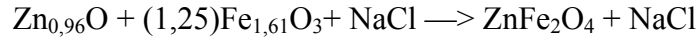


Figure-II.16. Courbes d'aimantation ZFC-FC de 400-5 (a) et 500-5 (b).

III-1-2- Elaboration de $ZnFe_2O_4$ par Sels Fondus.

La réaction globale pour l'élaboration de $ZnFe_2O_4$ par la méthode des Sels Fondus est la suivante :



- Analyse ATG.

Le comportement thermique du mélange réactionnel ($Zn_{0,96}O + Fe_{1,61}O_3 + NaCl$) a été étudié dans une plage de température allant de 20 à 1000°C, avec une vitesse de chauffe de 5°C/min sous air. La courbe ATG obtenue illustre les différentes pertes de masses, tandis que la courbe dérivée DTG, permet de déceler les étapes majeures de l'analyse thermique de chaque mélange réactionnel. Les résultats de cette analyse thermogravimétrique sont présentés dans la figure suivante :

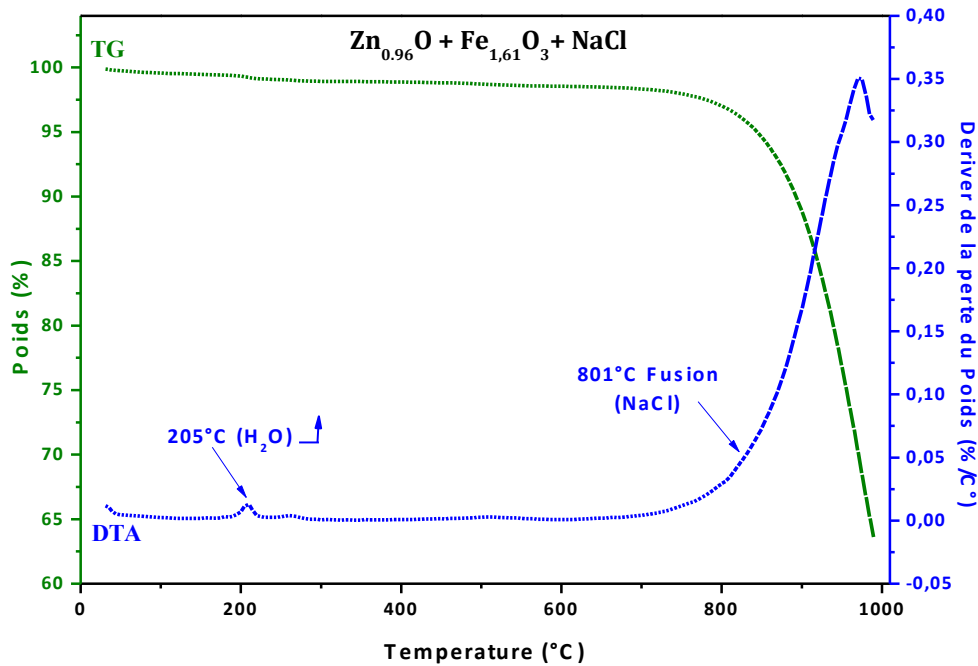


Figure-II.17. Courbe TG et DTG de l'analyse thermogravimétrique.

On remarque clairement deux pertes de masses dans la courbe TG. D'une part il y a une perte de poids entre 20 et 200°C. Cette perte résulte du départ des molécules adsorbées (eau, carbonates, ...) à la surface des grains d'oxydes [112]. D'autre part, il y a une chute quand la température dépasse 801°C, Cette perte de masse correspond au départ de l'oxygène et à la réduction du mélange d'oxyde, et aussi à la fusion du sel (NaCl) qui prend place à cette température [152]. De plus, les résultats obtenus par l'analyse thermogravimétrique montrent

non seulement la stabilité des mélanges réactionnels par l'absence des réactions parasites qui sera le cas de tous les ferrites spinelles qu'on va présenter par la suite. Signalons qu'il y a un risque non négligeable de perte de zinc liée à la sublimation du ZnO. La réaction est particulièrement délicate en raison de la forte volatilité de l'oxyde de zinc. Pour cette raison nous avons choisi, un tel procédé afin d'obtenir des ferrites totalement réduits, sans perte de zinc, et ainsi de déterminer la température de réduction optimale pour chaque composition. L'analyse ATG qu'on a fait nous a permis aussi de mettre des plans d'expériences pour l'étude thermique des ferrites spinelles qu'on veut élaborer.

- Analyse Diffraction à Rayon X.

L'étude faite sur le $ZnFe_2O_4$ élaboré par sels fondus dépend de plusieurs paramètres à savoir la température de calcination, la durée de calcination et le rapport massique du sel (R_s) :

$$R_s = \frac{\text{masse du sel}}{\text{masse des réactifs}}$$

La formation du ferrite de zinc a été confirmée par les analyses de diffraction des rayons X. La Figure-II.18 regroupe les diffractogrammes X des échantillons élaborés. Tous les diffractogrammes X montrent la formation du ferrite de zinc selon la fiche ICDD (00-001-1108). Les valeurs de 2θ : 18,08 ; 29,88 ; 35,23 ; 36,84 ; 42,85 ; 53,08 ; 56,55 et 62,10° sont conformes au plans réticulaires (111, 220, 311, 222, 400, 422, 511 et 440) de la phase cubique spinelle [121]. Nous observons l'existence des pics d'impuretés des composés ZnO et Fe_2O_3 dans l'échantillon 800-1[$R_s=1$], cela peut être relié au fait que la température ou la durée de calcination ne sont pas suffisantes pour une réaction complète entre tous les cations existant lors de la réaction. Ce qui nous a poussé à faire deux tests par l'augmentation de la température et/ou la durée de calcination. Ainsi, nous observons la diminution des pics d'impuretés dans l'échantillon 900-1[$R_s=1$] et leurs disparitions après l'élévation la durée de calcination de 2 heure (900-2[$R_s=1$]).

Après l'étude de l'effet de la durée et la température de calcination, on a étudié l'effet du rapport massique du sel (R_s). La phase Fe_2O_3 existe dans les deux diffractogrammes X des deux échantillons 900-2[$R_s=2$] et 900-2[$R_s=0,5$], ce résultat confirme que le rapport R_s a un impact crucial sur la solubilité des réactifs dans l'état fondu du sel, cette particularité sera expliquée à la fin du Chapitre. La taille des cristallites calculée pour l'échantillon 900-2[$R_s=1$] est de 38nm et le paramètre de maille est égale à 8,443Å. Cette valeur moyenne du

paramètre de maille est obtenue à partir de la courbe de variation des distances d_{hkl} en fonction de $1/\sqrt{h^2+k^2+l^2}$ (Figure-II.19). La valeur du paramètre de maille est en accord avec les valeurs trouvées dans la littérature de ferrite de zinc élaboré à partir des réactifs commerciaux comme l'illustre le Tableau-II.6 [121-126], tandis que la taille des cristallites est différente de celles rapportées par de nombreux auteurs (Tableau-II.8). Toutefois, la taille des particules dépend fortement des techniques de synthèse adoptées et les paramètres expérimentaux, y compris en particulier la température, la pression, les précurseurs utilisés, les solvants, pH, etc.

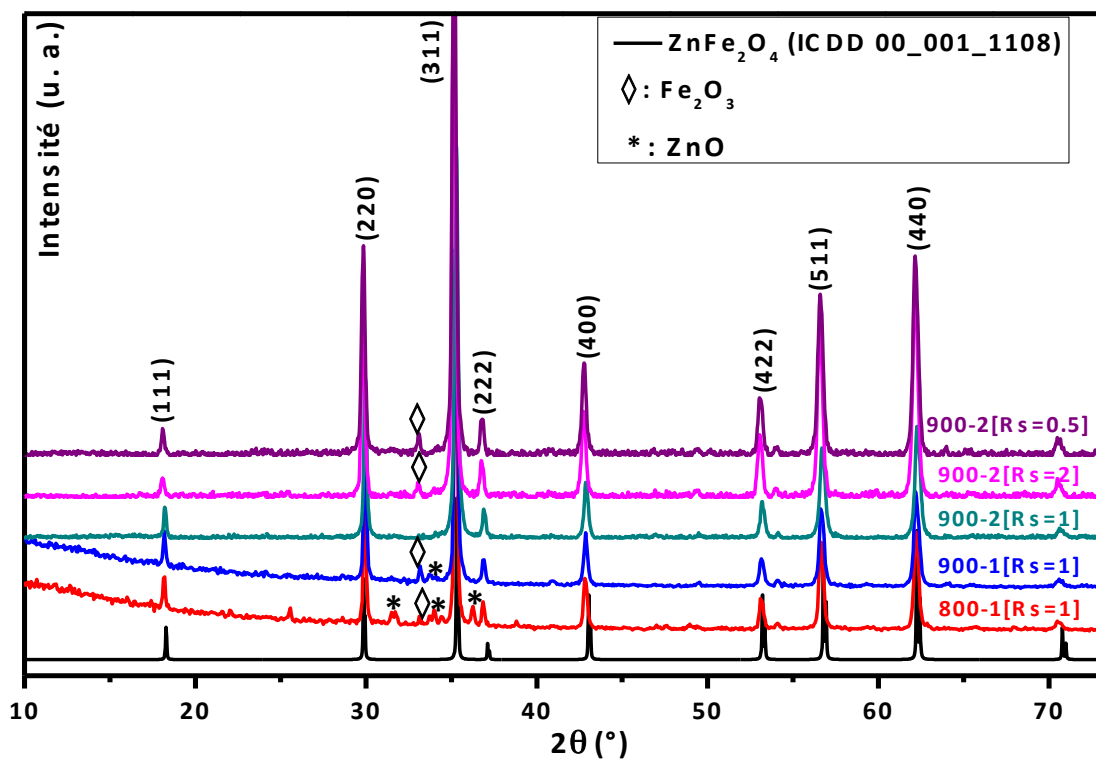


Figure-II.18. *Diffractogrammes X des échantillons élaborés par sels fondus.*

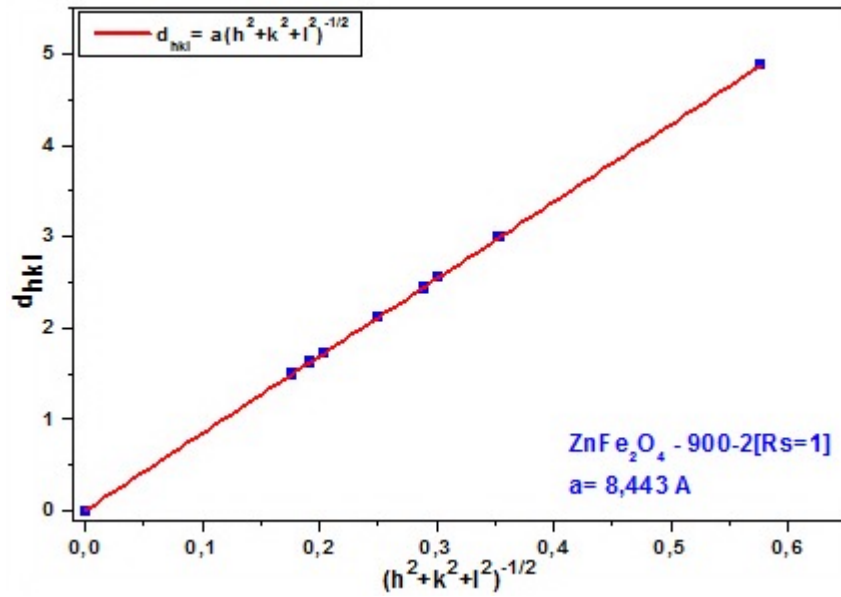


Figure-II.19. Paramètre de maille de l'échantillon 900-2[Rs=1].

Tableau-II.10. Taille des particules issus de diverses méthodes de synthèses [153-159].

| Méthode de Synthèse | Taille des particules (nm) |
|---------------------|----------------------------|
| Céramique | 25-195 |
| | 89 |
| Hydrothermal | 5-10 |
| | 15 |
| Sol-Gel | 5-80 |
| | 8 |
| Coprécipitation | 10-30 |
| | 18-7 |

De la même façon que le $ZnFe_2O_4$ élaboré par coprécipitation, on a calculé les distances interatomiques du $ZnFe_2O_4$ élaboré par Sels Fondus à l'aide des équations 3 et 4.

La distribution cationique du ferrite de zinc est $(Zn^{2+})_A[Fe^{3+}]_BO_4$, donc :

$$Eq.3: \quad r_A = r_{Zn^{2+}}$$

$$Eq.4: \quad u = \left[(r_A + R_0) \frac{1}{a\sqrt{3}} + 0.25 \right] = 0.3908$$

Le Tableau-II.11 montre des valeurs similaires à ceux calculées pour les précédents ferrites de zinc élaborés par coprécipitation dans le présent travail ainsi que ceux trouvées dans la

littérature (Tableau-II.11 [127, 129-131, 133-137]). Ce qui montre que l'élaboration de $ZnFe_2O_4$ à partir des réactifs non-standards marocains moyennant la méthode Sels Fondus a abouti à un produit de haute qualité (homogénéité et reproductibilité).

Tableau-II.11. Etude comparative des *distances interatomiques (en Å)* de $ZnFe_2O_4$ élaboré par le présent travail (Sels Fondus) à d'autres travaux.

| <i>Distances Inter-atomiques</i> | Présent travail | Voie solide [129-130] | | Coprécipitation [1 27, 133] | | Sol-Gel [137] | Autre (*) [131] |
|----------------------------------|-----------------|-----------------------|-------|-----------------------------|-------|---------------|-----------------|
| | 900-2[Rs=1] | | | | | | |
| A—A | 3,6559 | 3,643 | 3,655 | 3,692 | — | 3,650 | 3,647 |
| A—B | 3,5002 | 3,503 | 3,499 | — | 3,497 | 3,494 | 3,413 |
| B—B | 2,9853 | 2,989 | 2,984 | 3,015 | 2,997 | 2,980 | 2,975 |
| A—O | 1,8279 | 1,982 | 1,915 | 1,846 | 1,978 | 1,938 | 1,961 |
| B—O | 2,1107 | 2,015 | 2,064 | 2,132 | 2,012 | 2,118 | 2,090 |

(*) *Technique chimique propulsive auto-suffisante.*

- Analyse Infrarouge.

Dans ce qui suit on présente l'étude par FTIR du $ZnFe_2O_4$ élaboré par sels fondus. La Figure-II.20 illustre le spectre FTIR du $ZnFe_2O_4$ pure dans la gamme spectrale entre 300 et 2000 cm^{-1} . Le spectre présente deux bandes d'absorption situées entre 400 et 600 cm^{-1} qui correspondes aux vibrations d'élongations des liaisons Fe—O dans les sites octaédriques et Zn—O dans les sites tétraédriques respectivement à 424 et 555 cm^{-1} , tandis que les bandes à 3440 et 995 cm^{-1} sont attribuées au groupe OH adsorbé au niveau de la surface de la poudre [136-137]. Ce qui prouve l'absence de phases parasites dans le ferrite de zinc élaboré par une calcination à 900°C pendant 2 heure et un rapport massique de sel Rs égale à 1.

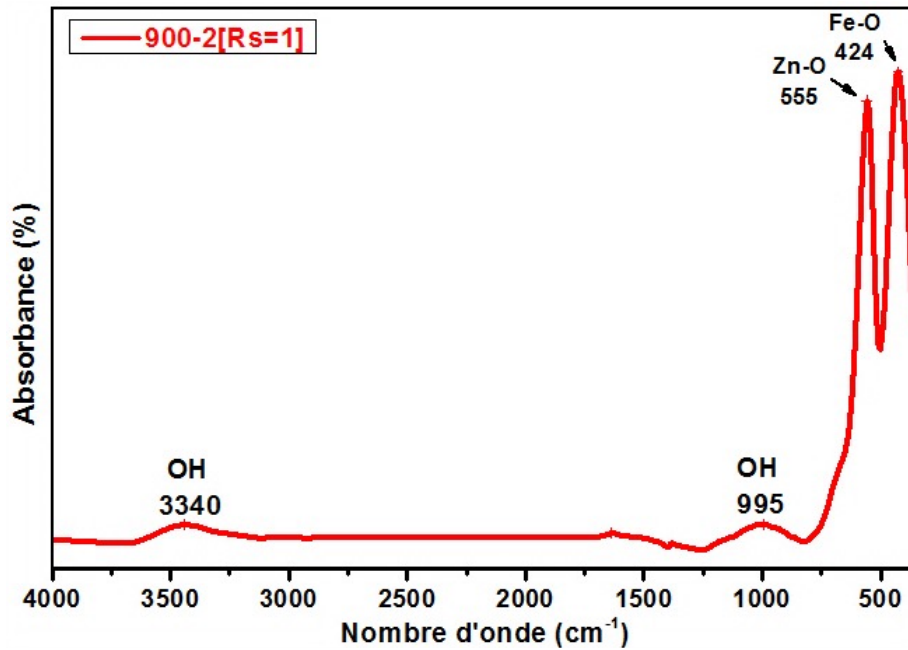


Figure-II.20. Spectre FTIR de 900-2 [Rs=1].

- Etude Morphologique.

La microscopie électronique en transmission (MET) utilise deux modes : le mode diffraction et le mode image. Elle permet l'obtention d'information sur

- La morphologie (taille et formes de particules),
- La composition structurale avec une analyse complémentaire (EDX),
- L'observation de phases structurales (phase cristalline ordonnée, phase amorphe, etc.).

L'étude par MET complètera celle effectuée par la diffraction des rayons X.

L'observation de la morphologie et l'évaluation relativement précise de la taille des particules ont été réalisés par le Microscope Electronique en Transmission (MET). La Figure-II.21 illustre des images MET de particules déposées sur une grille de carbone à partir de la suspension liquide optimisée de ZnFe_2O_4 . A partir de l'analyse de plusieurs images MET à faible grossissement, les différentes images montrent que les nanoparticules ne sont pas isolées les unes des autres, elles s'associent en agglomérats. La MET confirme la phase cristalline de cette ferrite en accord avec les résultats obtenus par la diffraction des rayons X. On en déduit que la plupart des nanoparticules de ZnFe_2O_4 sont agglomérés avec des diamètres qui varient entre 100 et 150 nm avec une valeur moyenne de 150 nm (Figure-II.22.a). Même si les images ne sont pas très claires, on peut distinguer les différents plans cristallins confirmant la présence d'une phase cristalline de la structure spinelle. De plus, on aperçoit que ces nanoparticules se présentent sous forme de cristaux octaédrique caractéristique de la structure spinelle. Nous avons également analysé la composition du

ferrite de zinc par spectrométrie dispersive en énergie (EDX) dans le microscope MET (Figure-II.22.b). Le spectre montre bien la présence des éléments constitutifs de la matrice telles que Zn, O et Fe en pourcentage proche de celui obtenu par le calcul théorique. Par ailleurs, la présence de cuivre vient du porte-échantillon, de la grille du microscope. Le pic du carbone provient de la membrane présente sur la grille de cuivre et du dépôt de métallisation effectué lors de la préparation de l'échantillon.

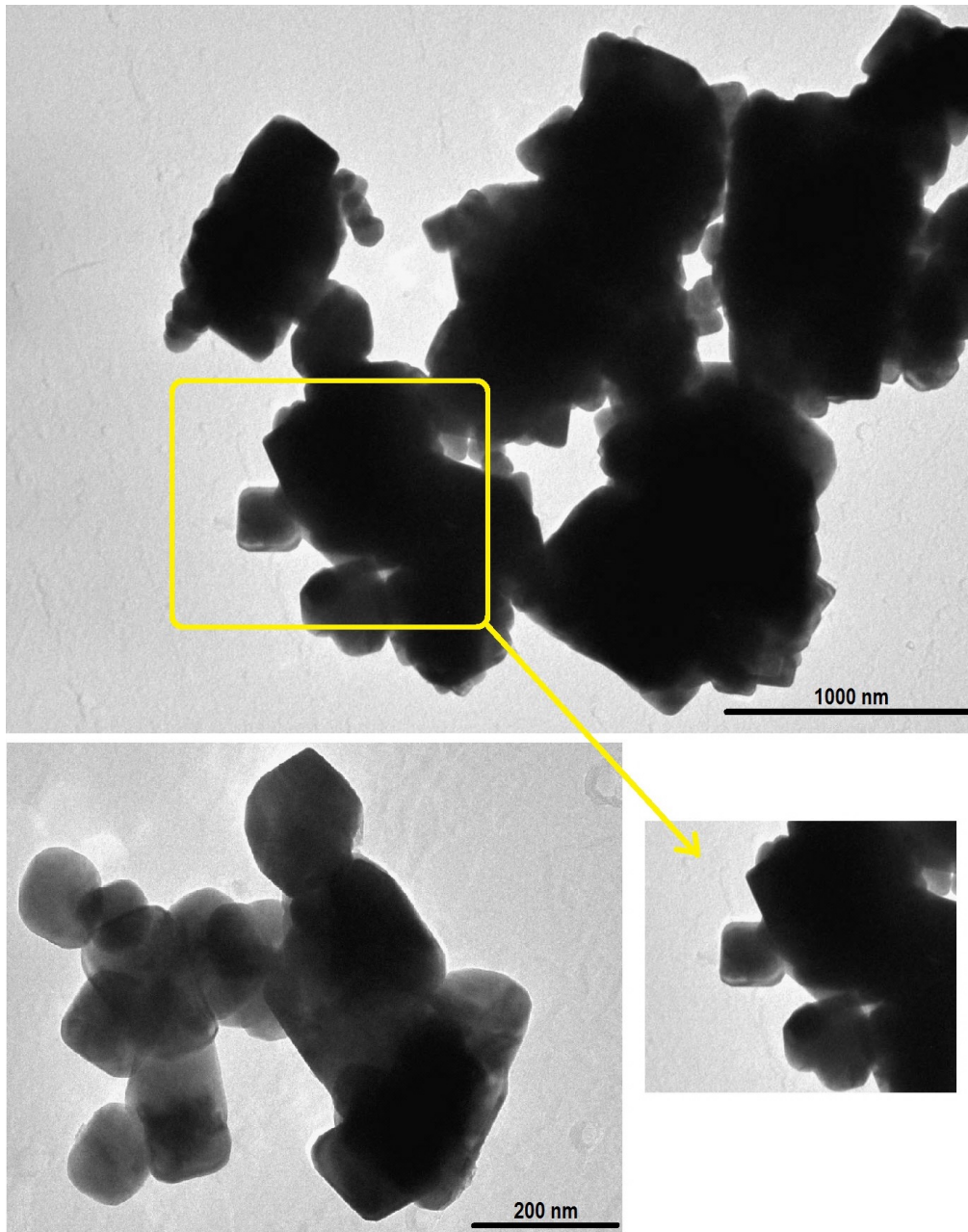


Figure-II.21. Images MET de $ZnFe_2O_4$ (900-2[Rs=1]).

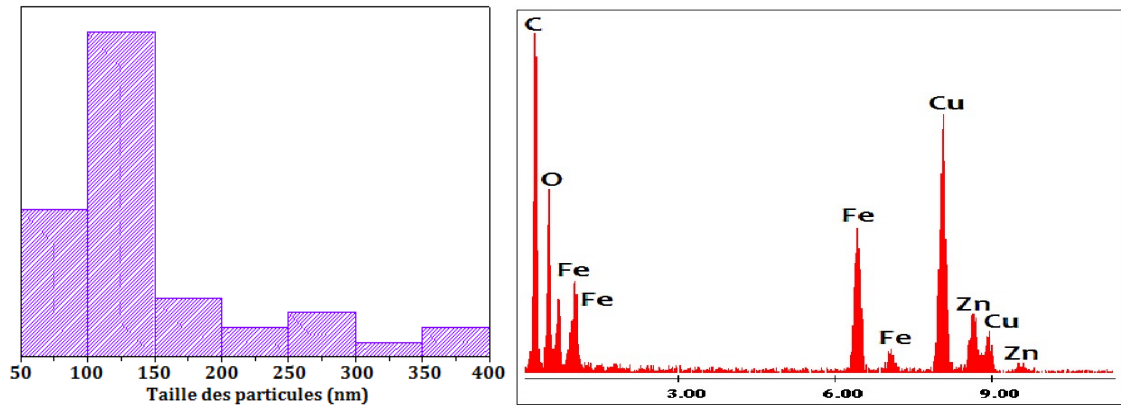


Figure-II.22. Distribution des tailles et Spectre EDX de $ZnFe_2O_4$ (900-2[Rs=1]).

- Mesures Magnétiques.

Afin de compléter les résultats déjà obtenus, nous avons entrepris la réalisation de mesures magnétiques. Cette étude permettra de satisfaire une démarche corrélant propriétés structurales et magnétiques au mode de synthèse et d'élaboration des échantillons.

Les propriétés magnétiques ont été mesurées en utilisant l'appareil MPMS. La Figure-II.23 montre les cycles hystérésis obtenus à 10 et 300K en appliquant un champ magnétique qui varie entre -50kOe et 50kOe sur l'échantillon de $ZnFe_2O_4$ élaboré (Echantillon 900-2[Rs=1]). D'après les résultats, l'échantillon montre un comportement superparamagnétique à 300K et ferrimagnétique à 10K [138]. Le $ZnFe_2O_4$ cristallise dans une phase spinelle normale dans laquelle tout sites tétraédriques et octaédriques sont occupés respectivement par des ions de Zn^{2+} et Fe^{3+} . Le ferrite de zinc possède une très faible température de Néel ($T_N=10K$) [160-161], au-dessus de cette température ce ferrite présente des propriétés paramagnétiques, ce qui explique le comportement superparamagnétique à 300K avec des valeurs nulles de rémanence (M_r) et de champ coercitif (H_c). En outre, l'aimantation à 300 et 10K n'a pas été saturée et a continué d'augmenter avec l'augmentation de champ magnétique, ce phénomène est causé par la fluctuation thermique des moments magnétiques [162]. L'aimantation à saturation obtenue par la courbe de « $M=f(1/H)$ » est respectivement 28 et 8 (emu/g) à 10 et 300K. Ce qui confirme une autre fois que l'aimantation à saturation dépend de plusieurs facteurs, telle qu'illustre de Tableau-II.9.

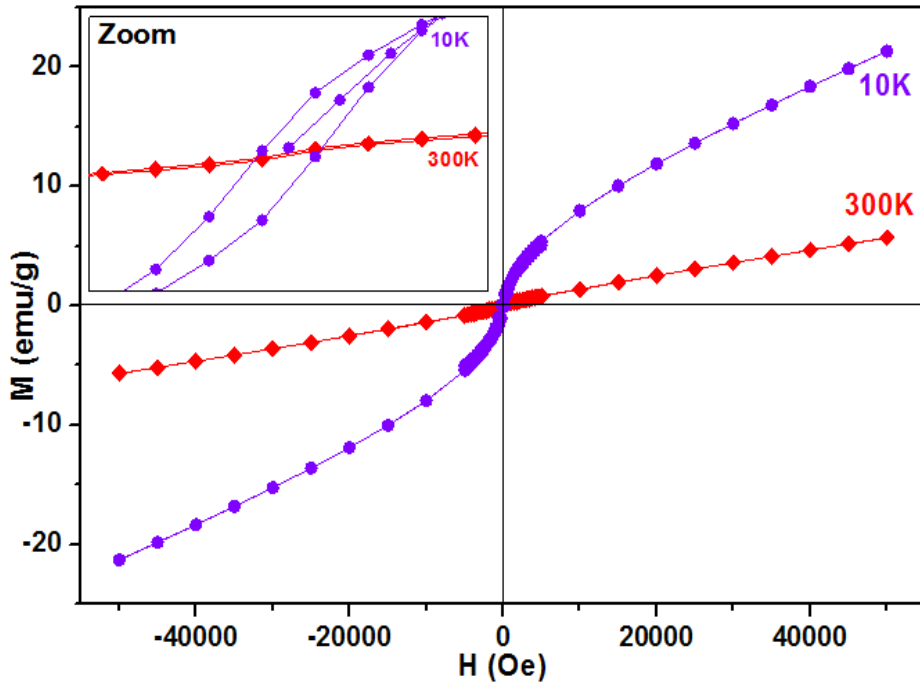


Figure-II.23. Cycles hystérésis de ZnFe₂O₄ (900-2[Rs=1]).

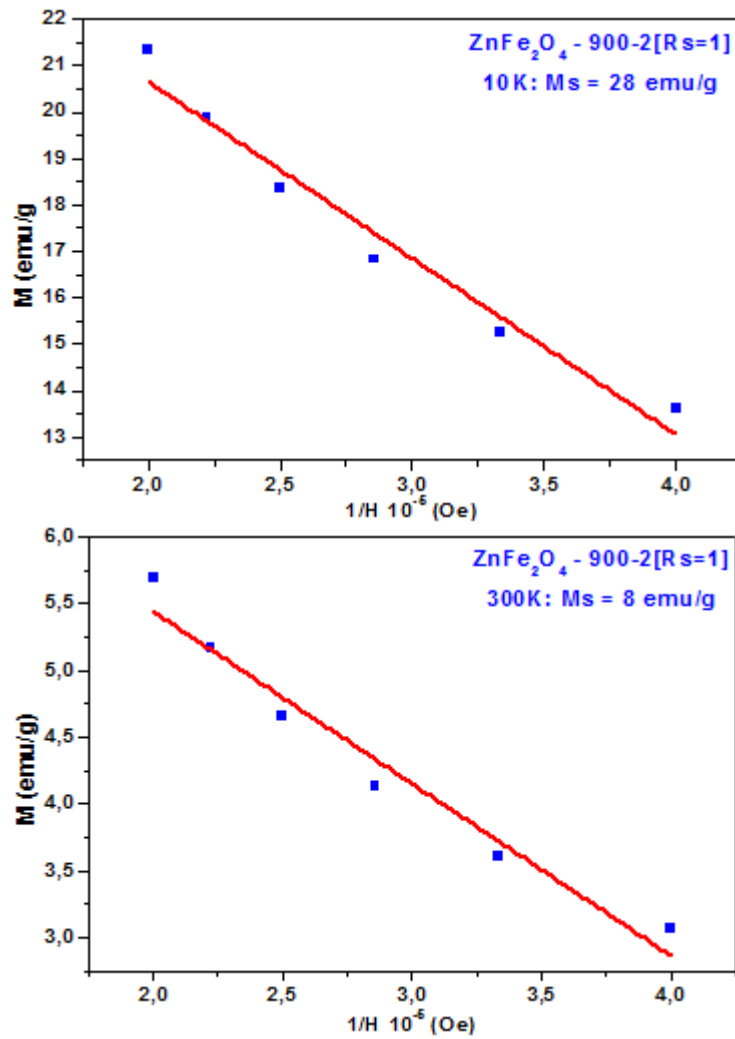


Figure-II.24. Aimantation à saturation de l'échantillon 900-2[Rs=1] à 10 et 300K..

Comme on a expliqué précédemment, à température ambiante la distribution cationique du ferrite de zinc lui confère un moment magnétique net égale à $0 \mu_B$. Mais à basse température la distribution cationique change par la migration d'une partie des ions de Fe^{3+} vers les sites A conduisant à de fortes interactions A-B, une aimantation plus élevée et ainsi un comportement ferrimagnétique à basse température [137, 163-164]. Ce qui est illustré par la présence d'un cycle hystérésis à 10K avec les valeurs 0,521 emu/g et 216 Oe de rémanence (M_r) et de champ coercitif (H_c).

❖ Objectif atteint pour $ZnFe_2O_4$:

Dans cette partie on a élaboré des nanoparticules de ferrite de zinc moyennant deux méthodes à savoir la coprécipitation et sels fondus. Le développement de ces deux méthodes nous a permis de les adapter aux réactifs non-standards marocains pour l'élaboration de $ZnFe_2O_4$. Les effets de plusieurs paramètres ont été étudiés telles que la température, la durée du traitement thermique, etc. Ce qui a permis d'élaborer des échantillons de $ZnFe_2O_4$ ayant de hautes cristallinités et puretés qui peuvent alors entrer dans le marché des ferrites et ainsi valoriser les réactifs non-standards marocains. Effectivement, le ferrite de zinc est commercialisé par plusieurs sociétés à des prix variant selon le pourcentage de pureté. Parmi ces sociétés, on peut citer par exemple la société américaine «NanoAmor (USA)», signalons que cette société vend des ferrites de zinc contenant des pourcentages non négligeables d'impuretés (5-10% de ZnO et 10-15% de Fe_2O_3 , Figure-II.25), ces impuretés peuvent avoir un effet direct sur la distribution cationique et par conséquent affecte la composition chimique ainsi que plusieurs propriétés telles que les propriétés magnétiques et électriques du produit. En effet, le produit vendu par cette société possède à 300K une aimantation rémanente et un champ coercitif non nuls ($M_r = 0,06$ emu/g et $H_c = 84$ Oe), ce qui confirme la présence d'impuretés qui sont l'origine de cette réponse magnétique car le ferrite de zinc présente une M_r et un H_c nuls à 300K (dans le cas massif (bulk)). De plus, le Tableau-II.12 ci-dessous on présente le résultat de l'analyse ICP du $ZnFe_2O_4$ commercialisé par cette société Américaine, ce résultat illustre les différents pourcentages d'impuretés existant dans le produit commercialisé par la société américaine. Soulignons que cette société utilise des réactifs de qualité analytique (commerciaux) qui sont plus coûteux que les réactifs non-standards marocains qu'on a utilisés pour l'élaboration du ferrite de zinc.

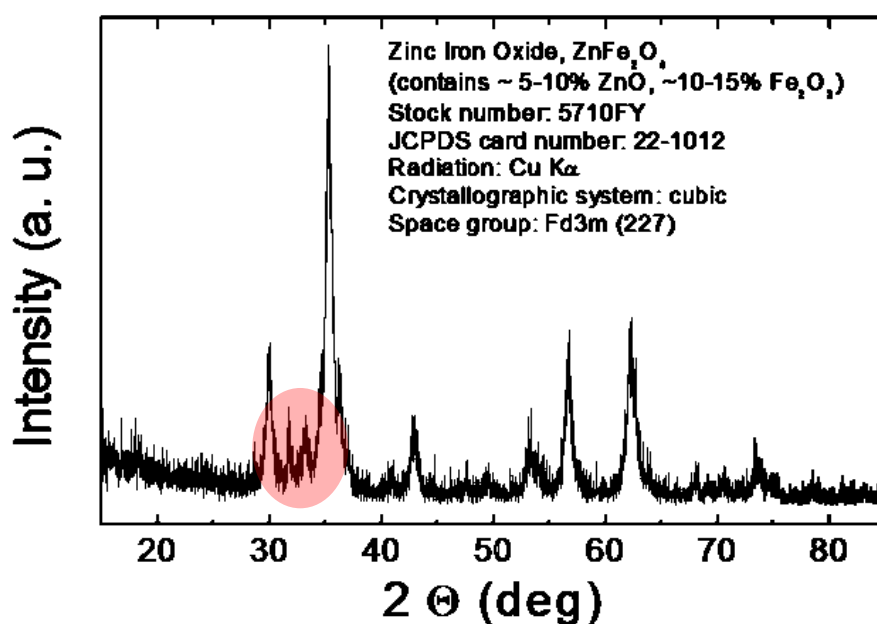


Figure-II.25. Diffractogramme X du ferrite de zinc commercialisé par la société NanoAmor.

Tableau-II.12. Résultats de l'ICP de $ZnFe_2O_4$ commercialisé par NanoAmor.

| Certificat d'analyse ICP | |
|---|--------------|
| Ferrite de Zinc ($ZnFe_2O_4$) | |
| Pureté: 98%, APS: 15-30nm | |
| Stock #: 5710FY | |
| <i>Composants</i> | <i>(%)</i> |
| Ca | 0,032 |
| Co | 0,002 |
| Mn | 0,14 |
| Na | 0,20 |
| Si | 0,004 |
| Nanostructured & Amorphous Materials, Inc. 16840 Clay Road, Suite #113, Houston, TX 77084, USA. Phone: (281) 858-6571 • Fax: (282) 858-6507 E-mail: sales@nanoamor.com Website: http://www.nanoamor.com | |

Par contre les échantillons de $ZnFe_2O_4$ que nous avons élaborés à partir de réactifs non-standards marocains moyennant deux différentes méthodes de synthèses, ne présente aucune impureté (0% de ZnO, 0% de Fe_2O_3), ce qui signifie que le pourcentage de pureté approximatif les 100%, le plus important on peut avoir les reproductibilités chimique et physique des ferrites élaborés. En outre, le paramètre de maille et les distances interatomiques déduits pour les échantillons qu'on a élaborés sont en accord avec les valeurs existantes dans la littérature, signalons que ce sont les résultats obtenus par les mesures magnétiques de haute sensibilité (10^{-10}) qui ont montrés et confirmés encore une fois la pureté et la qualité de notre produit. D'une part, une aimantation rémanente (M_r) et champ coercitif (H_c) nuls (meures effectuées avec de très petites pas) qui prouvent l'absence d'impuretés, et d'autre part, le

comportement magnétique est similaire à ceux des produits de haute pureté, et donc la haute performance de son utilisation dans divers applications industriels [165].

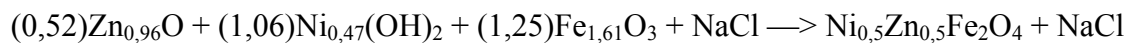
Comme on l'a énoncé dans le **Chapitre I**, ce sont les méthodes de synthèses par voie solide les plus utilisées dans l'industrie car ce sont des méthodes directes pour l'élaboration des poudres céramiques, et c'est la méthode conventionnelle qui est la plus utilisée pour l'élaboration des ferrites. Toutefois, cette méthode présente plusieurs inconvénients telles qu'une faible diffusion des ions, des hautes températures de traitement thermique, mauvais contrôle de la morphologie et la composition chimique. Du coup, pour continuer la valorisation des ressources minières marocaines on a choisi de continuer les travaux de cette Thèse moyennant la méthode de synthèse sels fondus. Grâce aux divers avantages que présente cette méthode, elle va non seulement résoudre tous les inconvénients de la méthode conventionnelle mais aussi de gagner en termes d'énergie, temps et qualité, de telle manière à remplacer prochainement la méthode conventionnelle dans l'industrie des ferrites.

— Ferrite de Nickel-Zinc « $\text{Zn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ » —

III-2- Elaboration de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ par Sels Fondus.

Comme on l'a vu précédemment la synthèse des ferrites par voie humide, ne permet pas d'obtenir de grandes quantités de produits en une seule opération. Comparés à ceux des synthèses par voie solide ou sèche (technique de frittage), ses champs d'applications, sensiblement plus restreints, seront donc plutôt liés à des productions à hautes valeurs ajoutées. Cependant la synthèse par la méthode de sels fondus présente un certain nombre d'intérêts provenant, non seulement de l'homogénéité et la finesse des nanoparticules, mais surtout de la haute pureté chimique de la nanopoudre obtenue. Cette nanopoudre peut, bien sûr, être frittée pour obtenir une matière dense comparable à celle issue de la voie céramique classique, mais peut aussi, par mélange avec d'autres composés, constituer des matériaux dits composites à propriétés "modulables".

La réaction globale pour l'élaboration de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ par la méthode Sels Fondus est la suivante :



- Analyse ATG.

Le comportement thermique du mélange réactionnel ($\text{Zn}_{0,96}\text{O} + \text{Ni}_{0,47}(\text{OH})_2 + \text{Fe}_{1,61}\text{O}_3 + \text{NaCl}$) utilisé pour l'élaboration de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ a été étudié de la même façon que dans le cas de ZnFe_2O_4 dans une plage de température allant de 20 à 1000°C, avec une vitesse de chauffe de 5°C/min sous air. Les résultats de l'analyse sont présentés sur la Figure-II.26 :

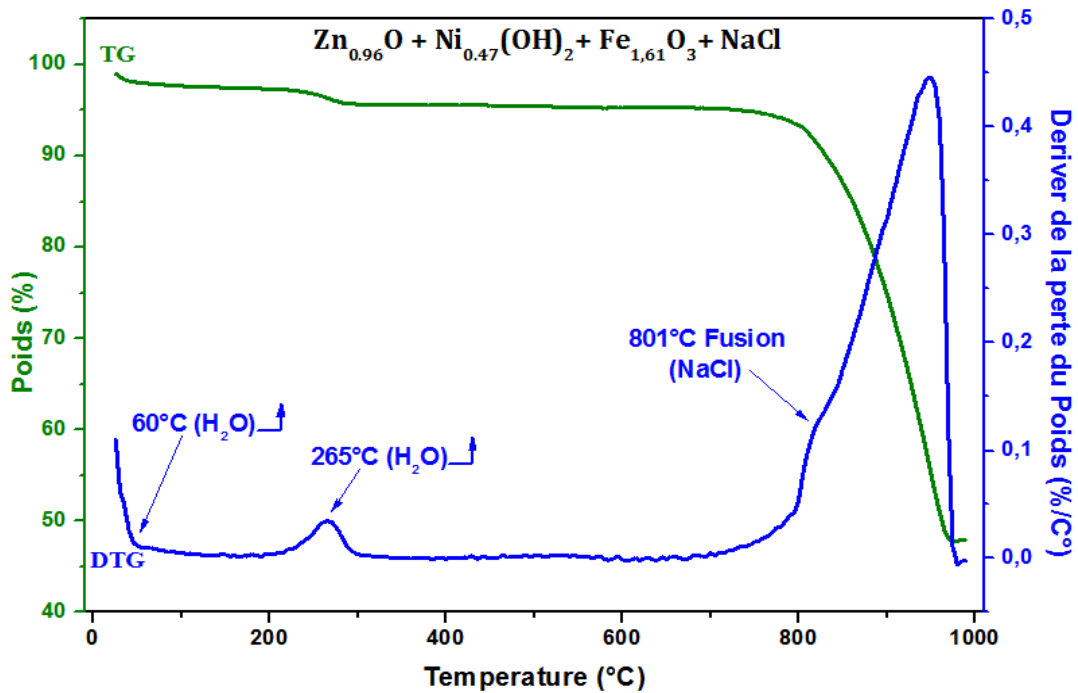


Figure-II.26. Courbe TG et DTG de l'analyse thermogravimétrique.

On peut déceler deux points communs dans la courbe TG avec celle obtenue précédemment pour le $ZnFe_2O_4$ par sels fondus. Il y a la même perte de masses entre 20 et 200°C provoquée par le départ des molécules d'eau adsorbées sur la surface de la poudre [112]. Et la chute du poids après 801°C, par la fusion du sel (NaCl). Mais il faut signaler une perte de poids entre 200 et 300°C qui peut être attribuer à l'oxygène et les impuretés de carbone présentes dans les précurseurs non standards. Ces pertes de masses sont provoquées par une évaporation d'eau résultante d'hydroxylation de l'hydroxyde de nickel selon la réaction ci-dessous [166], ce qui signifie que l'oxyde de nickel sera présent dans les éventuelles calcinations au-dessus de 300°C.



- Analyse par Diffraction à Rayons X.

L'analyse DRX a été utilisée pour confirmer la formation du ferrite Ni-Zn et d'étudier les effets de paramètres expérimentaux sur la structure cristalline. Dans l'étude d'élaboration de $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$, quatre différentes températures ont été choisies dans le processus de calcination avec une durée de 1 à 3 heures. Les diffractogrammes X des échantillons élaborés par différentes durées et températures de calcinations sont présentés dans la Figure-II.27.a. Tous les résultats montrent la formation de la phase $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ de structure cubique spinelle avec le groupe d'espace Fd3m conformément à la fiche ICDD (00-052-0278).

D'après les résultats obtenus par cette analyse, seule l'échantillon 950-3 présente une phase pure confirmée par l'absence de pics de phases parasites ou de réactifs de départ. En revanche, les diffractogrammes X des autres échantillons élaborés par une calcination au-dessous de 950°C et d'une durée de 3 heures contiennent de nombreux pics parasites attribués aux oxydes qui n'ont pas réagis tels que ZnO et Fe₂O₃, ce qui montre que les conditions expérimentales de calcination pour ces échantillons ne sont pas suffisantes pour que la réaction chimique soit complète entre la totalité des quantités de réactifs existantes dans le milieu réactionnel. De plus, ces résultats montrent aussi que l'intensité des pics propre aux oxydes n'ayant pas réagis diminue, en augmentant la température et la durée de calcination, et disparaissent évidemment dans le diffractogrammes X de l'échantillon 950-3[Rs=1].

L'effet du rapport Rs a été aussi étudié dans le cas de l'échantillon pur 950-3[Rs=1]. La Figure-II.27.b montre les résultats de la variation de Rs pour la structure cristalline de Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄. Lorsque le rapport Rs est inférieur ou supérieure à 1, de nombreux pics parasites sont observés. Ces pics sont propres aux oxydes qui n'ont pas réagis lors du processus de calcination, par ce qu'un rapport Rs égale à 1 est le seul rapport massique de sel qui a permis une bonne diffusion des ions des réactifs dans le milieu réactionnel.

La taille des cristallites calculée pour Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄ pure (950-3[Rs=1]) est égale à 29nm. La courbe des distances d_{hkl} en fonction de $1/\sqrt{h^2+k^2+l^2}$ (Figure-II.28) a permis l'obtention de la valeur moyenne du paramètre de la maille ($a = 8,4058 \text{ \AA}$) qui est en conformité avec les valeurs trouvées dans la littérature issues de diverses méthodes de synthèses comme le montre le Tableau-II.13 [167-182].

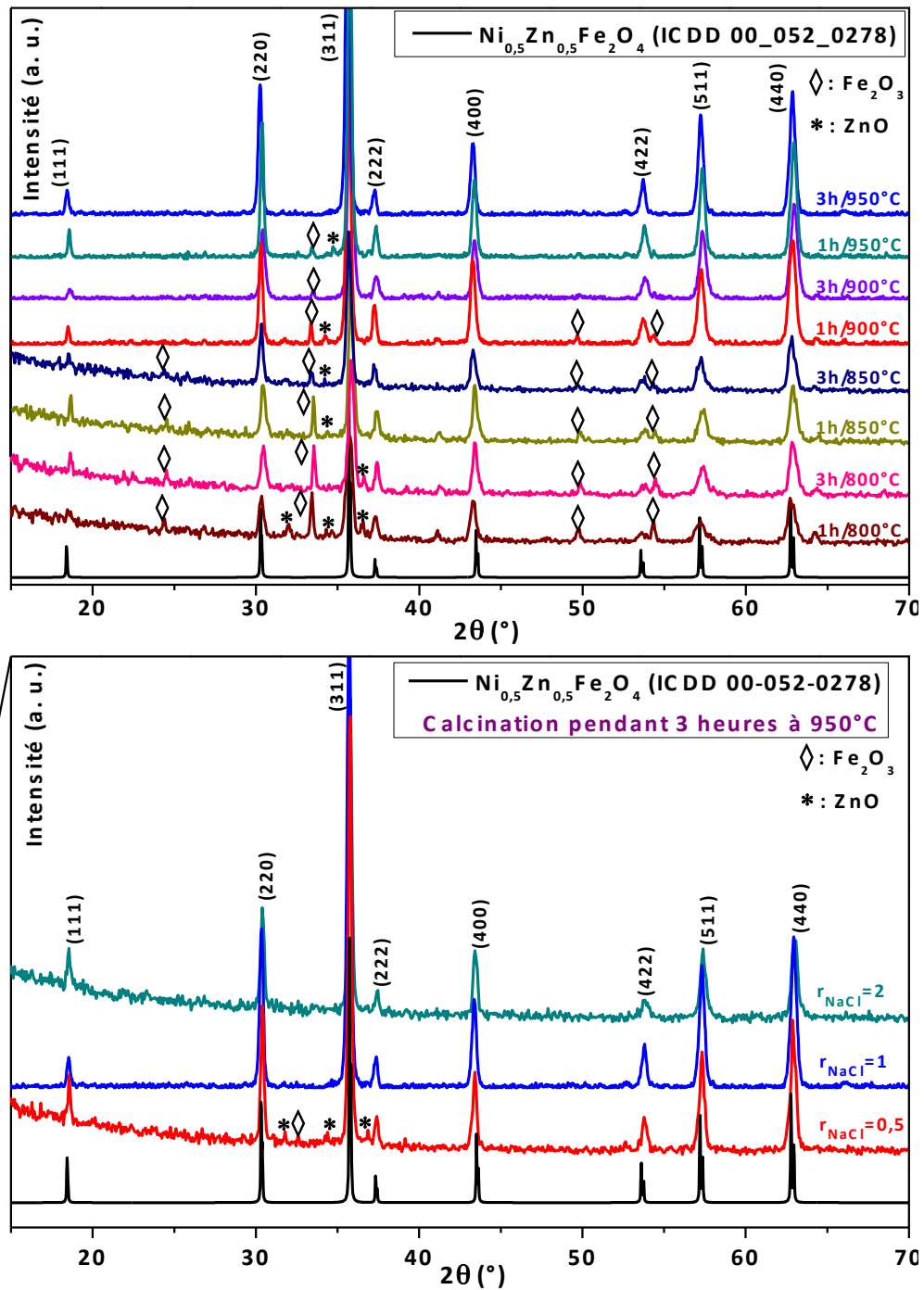


Figure-II.27. Diffractogrammes X des échantillons élaborés par différents paramètres pour l'élaboration de $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Tableau-II.13. Paramètre de maille de $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ préparé par plusieurs méthodes.

| Méthodes de Synthèses | Paramètre de Maille (Å) | Taille des Particules (nm) | Références |
|--|-------------------------|----------------------------|-------------------------|
| Présent travail “Sels Fondus“ | 950-3[Rs=1] : 8,4058 | 29 | [Présent travail] |
| Sol-Gel | 8,557 | 22 | Y. K. Dasan [167] |
| | 8,38 – 8,39 | 9 – 24 | J. J. Thomas [168] |
| | 8,389 | 26 | R. H. Akbarnejad [169] |
| Voie Solide | 8,414 – 8,439 | 45nm – 1µm | K. B. Modi [170] |
| | 8,387 – 8,411 | — | S. V. Kakatkar [171] |
| | 8,3937 | — | C M B Henderson [172] |
| | 8,402 | — | A. M. El-Sayed [173] |
| Coprécipitation | 8,396 | 12 | I. H. Gul [174] |
| | 8,381 | 11 | Ch. Srinivas [175] |
| | 8,3892 | 12 | D. Q. Hung [176] |
| Hydrothermale | 8,4206 | 6 – 18 | Xia Li [177] |
| Mécano-synthèse | 8,391 – 8,409 | 17 – 28 | Y. B. Kannam [178] |
| Micro-onde | 8,397 | 38 | H Parmar [179] |
| Décomposition | 8,3963 | 29.5 | V. J. Pissurlekar [180] |
| Citrate Gel | 8,39 – 8,40 | 10 – 16 | A. K. Srivastava [181] |
| Par aérosol | 8,3888 | 93 | S. Singhal [182] |

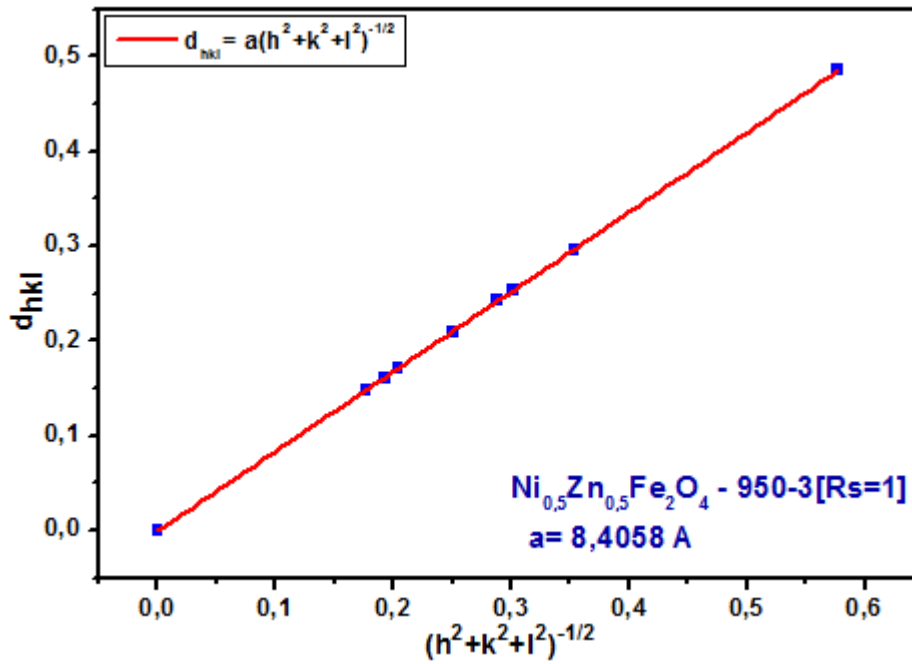


Figure-II.28. Paramètre de maille de l'échantillon 950-3[Rs=1].

Tableau-II.14. Distances interatomiques (en Å) de $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ élaboré par le plusieurs travaux.

| Distances Inter-atomiques | Présent travail | Mécano-Synthèse [178] | | | | Sol-Gel [168] | Voie Solide [172] |
|---------------------------|-----------------|-----------------------|-------|-------|-------|---------------|-------------------|
| | 950-3[Rs=1] | | | | | | |
| A—A | 3,6398 | 3,641 | 3,636 | 3,634 | 3,634 | 2,9902 | — |
| A—B | 3,4848 | 3,486 | 3,481 | 3,479 | 3,479 | — | — |
| B—B | 2,9718 | 2,973 | 2,969 | 2,967 | 2,967 | 2,9902 | — |
| A—O | 1,9509 | 1,889 | 1,886 | 1,859 | 1,915 | 1,9781 | 1,919 |
| B—O | 2,0257 | 2,063 | 2,062 | 2,073 | 2,040 | 2,0296 | 2,041 |

Les distances interatomiques du ferrite Ni-Zn sont présentées dans le Tabelau-II.12.

La distribution cationique du ferrite de Ni-Zn est $(Fe_{0,5}^{3+}Zn_{0,5}^{2+})_A[Ni_{0,5}^{2+}Fe_{1,5}^{3+}]_BO_4$, donc le rayon ionique des sites A est :

$$Eq.5 : r_A = 0,5 \times r_{Zn^{2+}} + 0,5 \times r_{Fe^{3+}}$$

Toutes les valeurs obtenues par calcul montrent que le ferrite nickel-zinc élaboré par Sels Fondus à partir de réactifs non-standards marocains a des propriétés structurales similaires à ceux obtenus par d'autres chercheurs ayants utilisés des réactifs commerciaux purs [168, 172,

178]. De plus Le paramètre u calculé ($u = 0,384$) est proche de celui de la structure idéale et aux travaux établies par Y.B. Kannam et al. [178], par rapport à d'autres travaux dans la littérature qui présente une valeur très inférieure à 0,375 telles que les travaux de J. J. Thomas et al. ($u = 0,2568$) [168], CMB Henderson et al. ($u = 0,2557$) [172] et H Parmar et al. ($u = 0,258$) [179], qui sont liées aux choix de l'origine des paramètres de Wickoff qui modifie le paramètre u et aussi aux spécificités nanométriques comme on a expliqué précédemment dans ce chapitre.

- Analyse Infrarouge.

Après la confirmation de l'obtention de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ par Diffraction de Rayon X, l'analyse infrarouge par FT-IR de l'échantillon pure 950-3[Rs=1] a été faite entre 300 à 2000 cm^{-1} afin de confirmer la pureté de cet échantillon. La Figure-II.29 montre le spectre FTIR de l'échantillon analysé. Le résultat montre deux bandes d'absorption caractéristiques de phase de spinelle de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ entre 400 et 600 cm^{-1} [183-185]. La première bande d'absorption à 416 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons dans le groupement octaédrique (Ni-O et Fe-O), et la seconde bande d'absorption à 586 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons dans le groupement tétraédrique (Zn-O et Fe-O) qui illustre la structure spinelle mixte de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ [183-185]. Aucune autre bande d'absorption qui peut être associée aux impuretés n'est observée ce qui prouve l'absence de phases parasites dans le $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ élaboré, ce qui confirme la haute pureté de la phase obtenue.

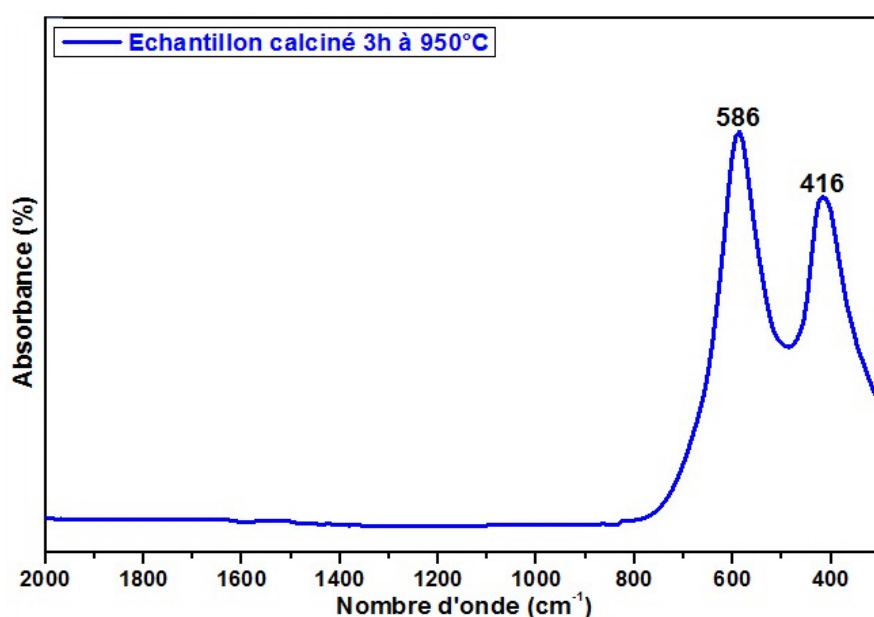


Figure-II.29. Spectre infrarouge de l'échantillon 950-3[Rs=1].

- Etude Morphologique.

La morphologie et la distribution des tailles des particules du nanoferrite Ni-Zn élaboré a été déterminée par le microscope électronique à transmission (MET). La Figure-II.30 montre les images TEM de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ élaboré. Les nanoparticules observées ont une forme presque cubique avec des tailles allant de 100 à 240 nm comme représenté dans Figure-II.31.a avec une taille moyenne globale à 169 nm. Ces nanoparticules sont polydispersés et certaines d'entre eux sont agglomérées en raison des interactions dipolaires magnétiques entre les nanoparticules [186], et à une température et temps de calcination élevées plusieurs nanoparticules voisines fusionnent provoquant l'augmentation de la taille des nanoparticules [186]. La composition chimique de l'échantillon 950-3 a été examinée par EDX pour reconfirmer sa pureté. Comme le montre la Figure-II.31.b tous les sommets des éléments de la matrice ($\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) sont présents tels que Zn, Fe, Ni et O avec un pourcentage proche de celui obtenue par le calcul théorique. La présence du cuivre provient du porte-échantillon et aussi le pic de la membrane de carbone présente sur la grille de cuivre.

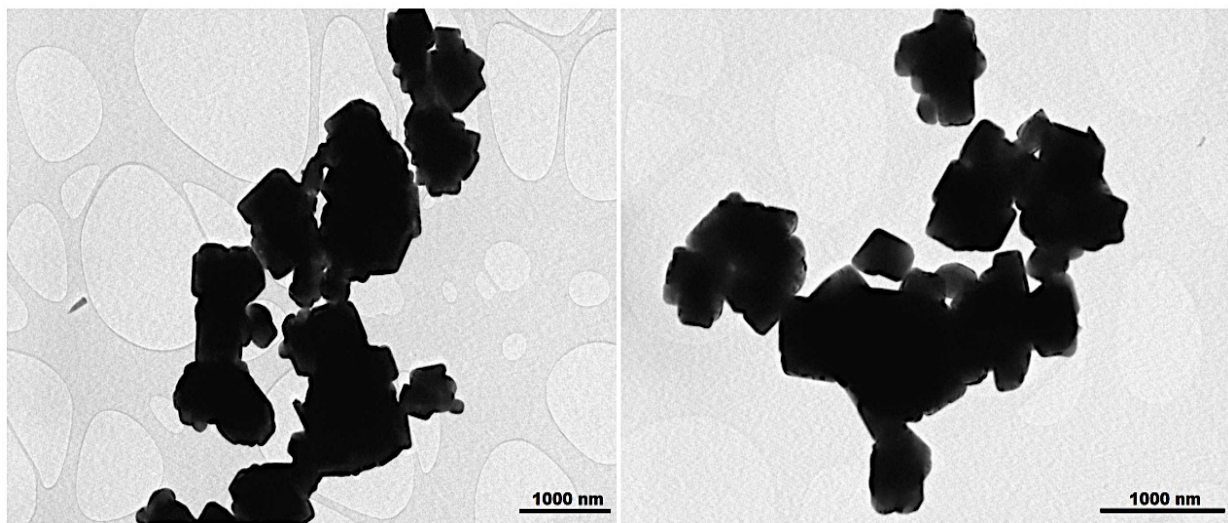


Figure-II.30. Images MET du Ferrite Ni-Zn (950-3[Rs=1]).

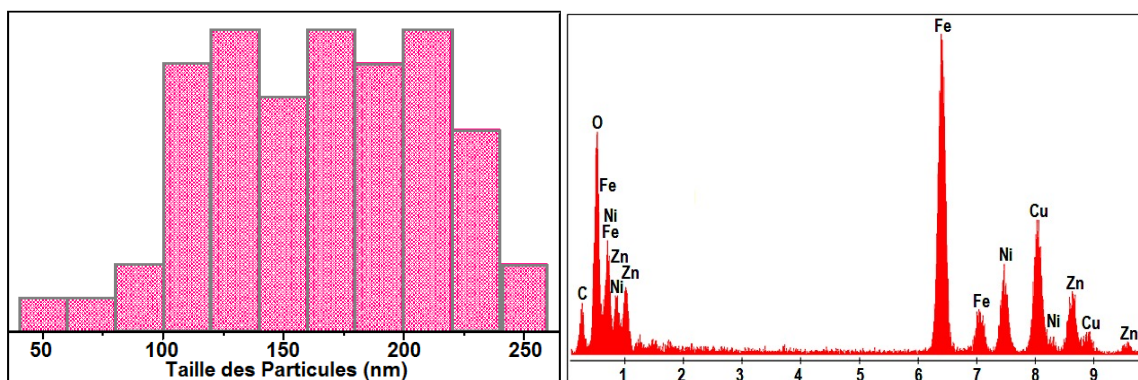


Figure-II.31. (a) Distribution des tailles, (b) Spectre EDX du Ferrite Ni-Zn (950-3[Rs=1]).

- Mesures Magnétiques.

Les résultats obtenus par les mesures magnétiques faites sur l'échantillon élaboré pur de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (950-3 ($R_s=1$)) sont représentés dans la Figure-II.32. L'échantillon a subi deux mesures en montée et descente, sous un champ appliqué entre -50kOe et 50kOe aux températures 10 et 300K. D'après ces résultats on remarque que le ferrite Ni-Zn présente un comportement ferrimagnétique à 10 et 300K, confirmé par la présence du cycle d'hystérésis comme le Zoom sur la figure. Le Tableau-II.15 regroupe les valeurs de M_s , M_r et H_c obtenues par les mesures magnétiques. Les valeurs de l'aimantation à saturation M_s ont été obtenues à partir de la courbe de « $M=f(1/H)$ » (Figure-II.33). Les valeurs de M_s à 10 et 300K sont relativement en très bon accord avec les valeurs trouvées dans littérature par diverses méthodes présentées dans le Tableau-II.16.

Tableau-II.15. Résultats des mesures magnétiques pour 950-3[$R_s=1$].

| Echantillon | | M_s (emu/g) | M_r (emu/g) | H_c (Oe) |
|-------------|------|---------------|---------------|------------|
| 950-3 | 300K | 61,89 | 1,72 | 29,06 |
| | 10K | 97,23 | 5,32 | 85,15 |

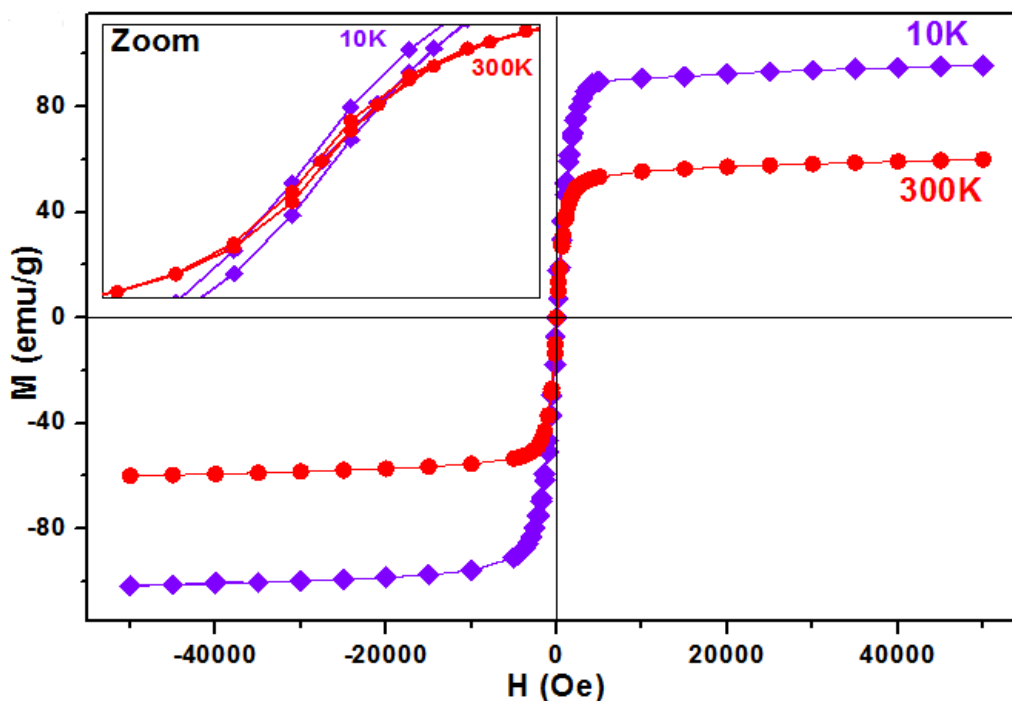


Figure-II.32. Cycles hystérésis du Ferrite Ni-Zn (950-3[$R_s=1$]).

Tableau-II.16. Aimantation à saturation de $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ préparé par plusieurs méthodes.

| Méthodes de synthèses | Température de mesure | Champ maximal appliqué | Aimantation à Saturation | Références |
|----------------------------------|-----------------------|------------------------|---|-------------------|
| Présent travail “Sels Fondus“ | 300K | 50KOe | 950-3[Rs=1] : 62 emu/g | [Présent travail] |
| | 10K | 50KOe | 950-3[Rs=1] : 97 emu/g | |
| Sol-Gel | 300K | 10KOe | 350°C : 27 emu/g | [168] |
| | | | 600°C : 65 emu/g | |
| | | | 800°C : 70 emu/g | |
| | 300K | 20KOe | 900°C : 68 emu/g | [167] |
| | 300K | — | 450 – 600°C : 35 emu/g | [169] |
| Coprécipitation | 300K | 2KOe | 100°C : 26 emu/g | [175] |
| | 300K | 13.5KOe | 800°C : 60 emu/g | [176] |
| Voie Solide | 300K | 15KOe | 1250°C : 68 emu/g | [187] |
| | 300K | 10KOe | 1250°C : 81 emu/g | [188] |
| Hydrothermal | 300K | 10KOe | 90 – 120°C : 32 – 38 emu/g | [177] |
| | 300K | 15KOe | 220°C : 50,1 emu/g 700°C : 60,1 emu/g 900°C : 63,1 emu/g | [189] |
| Mécano-Synthèse | 300K | 20KOe | 700°C : 22 emu/g 800°C : 49 emu/g 900°C : 54 emu/g 1000°C : 73 emu/g | [178] |
| Citrate Gel | 300K | 8KOe | 110°C : 27 emu/g 800°C : ≈ 70 emu/g | [181] |
| Décomposition | 300K | 5KOe | 25°C : 48 emu/g | [180] |
| Par aérosol | 300K | 10KOe | 1200°C : 73 emu/g | [182] |
| Electrospinning | 2K | 20KOe | 650°C : 101 emu/g | [190] |
| | 50K | | 650°C : 98 emu/g | |

| | | | |
|--|------|------------------|--|
| | 100K | 650°C : 92 emu/g | |
| | 300K | 650°C : 61 emu/g | |

Selon plusieurs travaux, le ferrite Ni-Zn est considéré comme un ferrite NiFe_2O_4 substitué par le zinc. Il est connu que les ions Zn^{2+} préfèrent l'occupation des sites tétraédriques (A) et les ions Ni^{2+} occupent les sites octaédriques (B) tandis que les ions Fe^{3+} sont répartis dans les sites A et B, donc la distribution cationique du ferrite Ni-Zn est $(\text{Fe}_{1-x}^{3+}\text{Zn}_x^{2+})_A[\text{Ni}_{1-x}^{2+}\text{Fe}_{1+x}^{3+}]_B\text{O}_4$. Plusieurs travaux ont étudié l'influence du taux de substitution du zinc sur les propriétés magnétiques du ferrite Ni-Zn [191-192]. Ils ont déduit que l'aimantation à saturation (M_s) augmentait avec l'augmentation de la teneur en Zn. Ce résultat est attendu parce que l'aimantation nette est exprimée comme $M=|M_B-M_A|$; où M_A et M_B sont respectivement les moments magnétiques des sites A et B. Lorsque la substitution de Zn^{2+} (dans le site A) augmente, cela conduira à diminuer le nombre des ions Fe^{3+} dans les sites A et d'augmenter le nombre des ions Fe^{3+} dans les sites B, donc l'aimantation des sites A va diminuer de plus en plus par la présence du Zn non magnétique tandis que celle des sites B va augmenter par les ions Fe^{3+} . Costa et al. a également décrit cet effet pour des échantillons de NiFe_2O_4 substitués par Zn^{2+} [193]. En conséquence, l'aimantation nette va augmenter avec l'augmentation de la teneur en Zn et les interactions A-B vont diminuées. Et c'est ce qui explique le comportement ferrimagnétique du ferrite Ni-Zn.

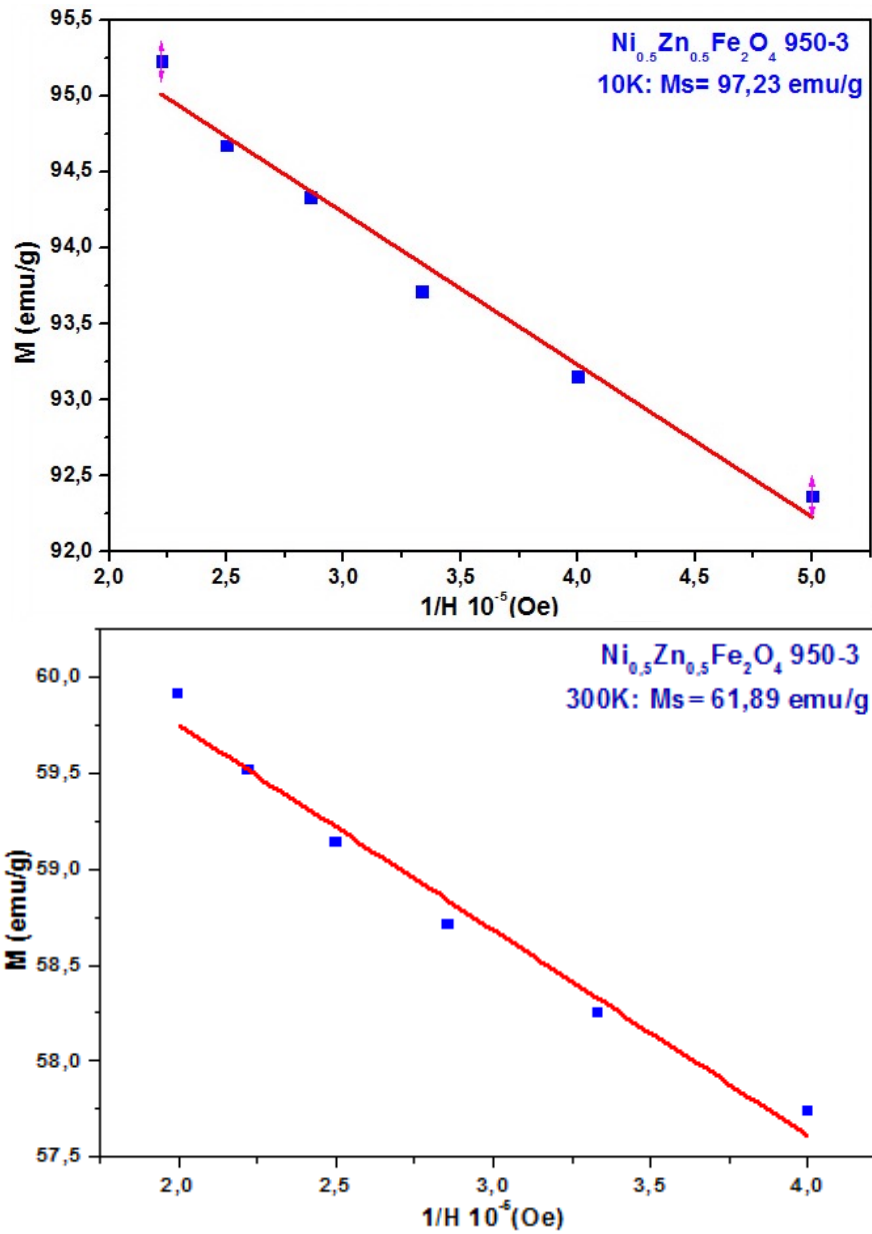
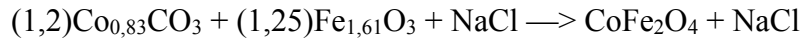


Figure-II.33. Aimantation à saturation de l'échantillon 950-3 à 10K et 300K.

— Ferrite de Cobalt « CoFe_2O_4 » —

III-3- Elaboration de CoFe_2O_4 par Sels Fondus.

D'une façon similaire que précédemment, la réaction globale pour l'élaboration de CoFe_2O_4 par la méthode Sels Fondus est la suivante :



- Analyse ATG.

L'analyse thermogravimétrique du mélange réactionnel ($\text{Co}_{0,83}\text{CO}_3 + \text{Fe}_{1,61}\text{O}_3 + \text{NaCl}$) utilisé pour l'élaboration de CoFe_2O_4 s'est fait de la même manière que celle réalisée sur les précédents ferrites spinelles. Les résultats de l'analyse sont présentés sur la Figure-II.34 :

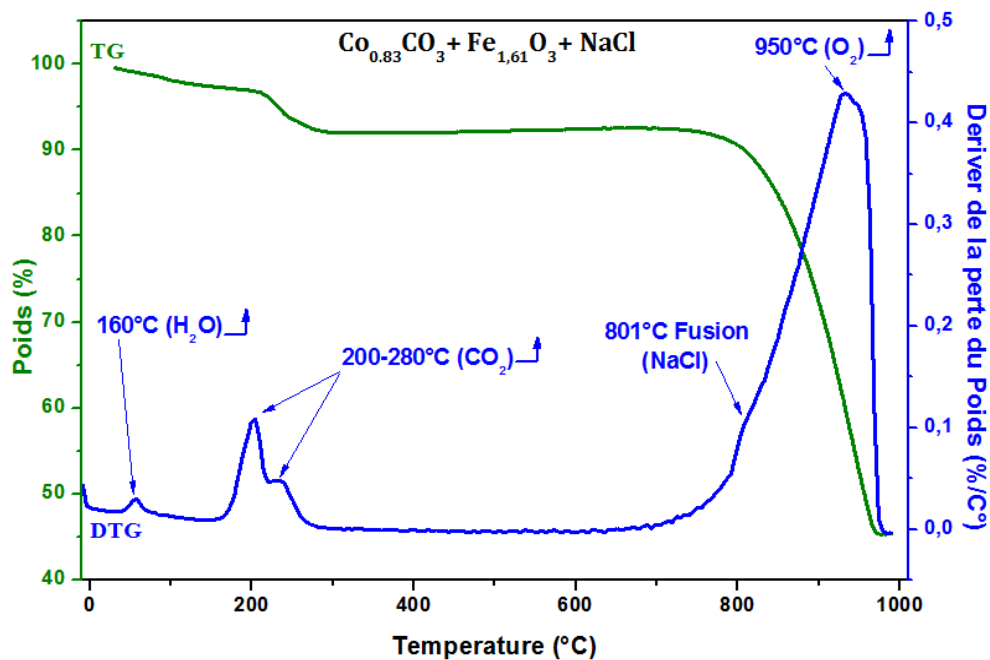
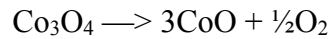
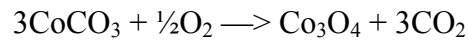


Figure-II.34. Courbe TG et DTG de l'analyse thermogravimétrique.

Et comme obtenu par les deux dernières analyses thermogravimétriques, on observe les deux comportements thermiques entre 20 et 200°C, puis au-dessus de 801°C attribués aux mêmes phénomènes. En plus, deux transformations chimiques sont observées. La première existe entre 215 et 300°C causée par le dégagement de CO_2 qui provient de la décomposition du carbonate de cobalt en CoCO_3 . Tandis que la deuxième transformation chimique n'est pas visible à cause de la chute du poids par la fusion du sel. Cette deuxième transformation chimique peut être attribuée la réduction de Co_3O_4 [164-167] :



- Analyse par Diffraction à Rayon X.

Les résultats de l'analyse par diffraction des rayons X sont présentés sur la Figure-II.24. Les diffractogrammes X obtenus montrent que tous les échantillons élaborés sont caractéristiques de la structure de spinelle cubique du ferrite de cobalt avec le groupe d'espace Fd3m conformément la fiche ICDD (01-080-6487). Les effets des caractéristiques expérimentaux sur la formation de la structure cristalline, sur le paramètre de maille et la taille des cristallites sont présentés dans la Figure-II.35.

La Figure-II.35.a présente l'effet de la température de calcination sur les échantillons et la Figure-II.35.b montre celui du temps de calcination, tandis que la Figure-II.35.c illustre l'effet du rapport massique Rs sur les échantillons élaborés. Comme le montre la Figure-II.33.a certains pics parasites propres aux phases d'oxydes qui non pas réagis existent dans les diffractogrammes X des échantillons 700-1[Rs=1] et 800-1[Rs=1]. Ces pics parasites disparaissent quand la température est supérieure ou égale à 900°C, de plus la Figure-II.35.b montre qu'en dessous de 1 heure de calcination l'échantillon élaboré contient des impuretés d'oxyde de fer ce qui signifie qu'une température et un temps de calcination au-dessous de 900°C et 1 heures ne sont pas suffisants pour la formation d'un ferrite de cobalt pur.

En outre, un rapport Rs égale à 1 suffit pour avoir un échantillon de haute pureté. En effet, lorsque le rapport Rs est supérieur ou inférieure à 1, les pics d'oxydes qui n'ont pas réagis sont observés dans les diffractogrammes X (Figure-II.35.c). Les paramètres de maille et les tailles des cristallites calculés pour les échantillons purs sont regroupés dans le Tableau-II.17. Les valeurs moyennes du paramètre de maille pour les échantillons purs sont obtenues à partir la courbe de variation des distances d_{hkl} en fonction de $1/\sqrt{h^2+k^2+l^2}$ (Figure-II.36.a, b, c et d). Ces valeurs sont relativement en bon accord avec ceux trouvés dans la littérature issue de différentes méthodes de synthèses comme le montre le Tableau-II.18 [130, 198-210].

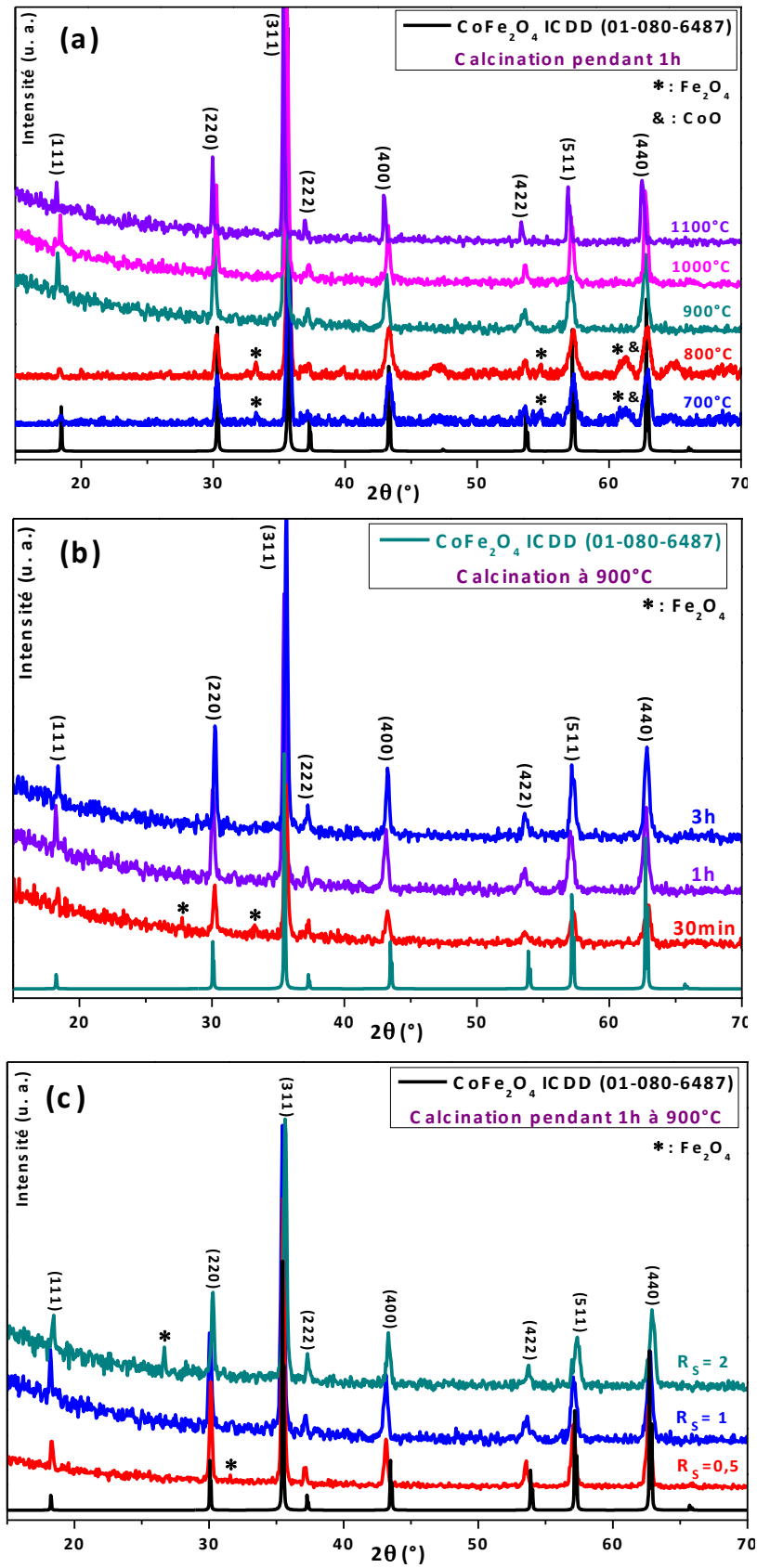


Figure-II.35. Diffractogrammes X des échantillons élaborés par différents paramètres pour l'élaboration de CoFe_2O_4 .

Tableau-II.17. Paramètres de maille et tailles des cristallites ($[R_s=1]$).

| Echantillons | 900-1 | 900-3 | 1000-1 | 1100-1 |
|-----------------------|--------|--------|--------|--------|
| a (Å) | 8,388 | 8,361 | 8,356 | 8,436 |
| D _{DRX} (nm) | 28,984 | 29,109 | 32,256 | 37,197 |

Tableau-II.18. Paramètre de maille et taille des particules de $CoFe_2O_4$ préparé par plusieurs méthodes.

| Méthodes de Synthèses | Paramètre de Maille (Å) | Taille des Particules (nm) | Références |
|---|---------------------------|----------------------------|--------------------------|
| Présent travail “ Sels Fondus “ | 900-1[$R_s=1$] : 8,388 | 29 | [Présent travail] |
| | 900-3[$R_s=1$] : 8,361 | 29 | |
| | 1000-1[$R_s=1$] : 8,356 | 32 | |
| | 1100-1[$R_s=1$] : 8,436 | 37 | |
| Voie Solide | 8,3821 – 8,4092 | 290 – 530 | P. C. Rajath Varma [198] |
| | 8,387 | 3,57 μ m | V. G. Patil [130] |
| Sol-Gel | 8,387 | 27 | A. B. Shinde [199] |
| | 8,3891 – 8,3999 | 5 – 7,5 | K. S. Rao [200] |
| | 8,35 | 16 | M. Bansal [201] |
| | 8,386 | 22 | M. Bakr Mohamed [202] |
| | 8,36 – 8,42 | 12,82 – 52,49 | S. Xavier [203] |
| Coprécipitation | 8,334 – 8,43 | 12 – 31 | Y. Cedeño-Mattei[204] |
| | 8,37 | 49,5 | M. Houshiar [205] |
| | 8,403 | 11,7 | I. Sharif [206] |
| | 8,39 | 33 | S. A Khorrami [207] |
| | 8,37 | 27 | M. Bansal [201] |
| Hydrothermale | 8,35 | 15 | S. A Khorrami [207] |
| Sel Fondu | 8,384 | 44,66 | T. S. Gokul Raja [208] |
| Citrate Gel | 8,37 | 28 | Ch. Vinuthna [209] |

| | | | |
|----------------------------|-----------------|-----------|--------------------------|
| | 8,3639 – 8,3828 | 24 – 48 | P. C. Rajath Varma [198] |
| Combustion | 8,36 | 69,5 | M. Houshiar [205] |
| Précipitation | 8,34 | 34,7 | M. Houshiar [205] |
| Micelle normale | 8,391 | 5,58 | I. Sharif [206] |
| Micelle Inverse | 8,401 | 7,63 | I. Sharif [206] |
| Complexo-métrique | 8.372 – 8.376 | 2,1 – 5,2 | Pham D. Thang [210] |
| Complexe Polymérisé | 8,3648 – 8,3921 | 32 – 160 | P. C. Rajath Varma [198] |

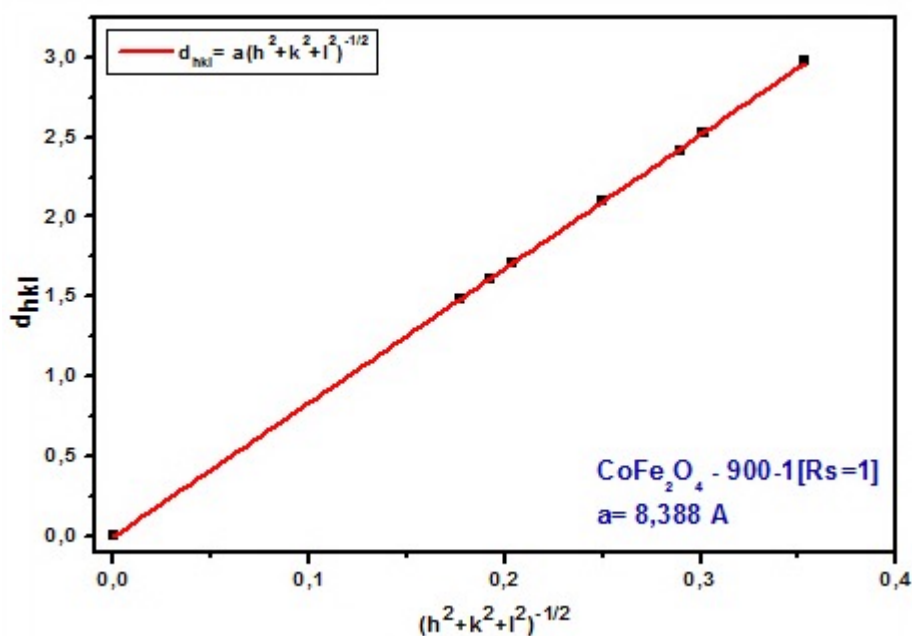


Figure-II.36.a. Paramètre de maille de l'échantillon 900-1.

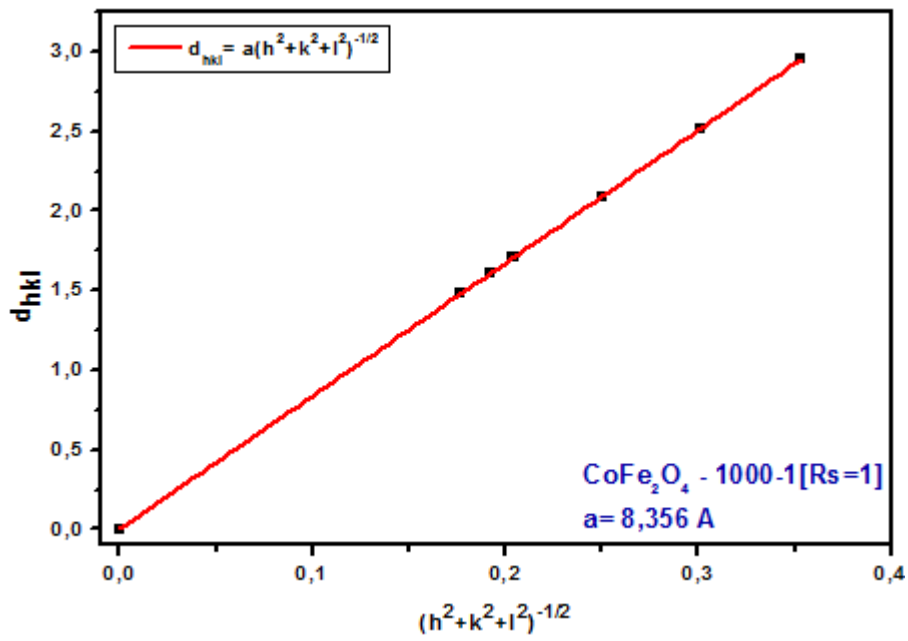


Figure-II.36.b. Paramètre de maille de l'échantillon 1000-1.

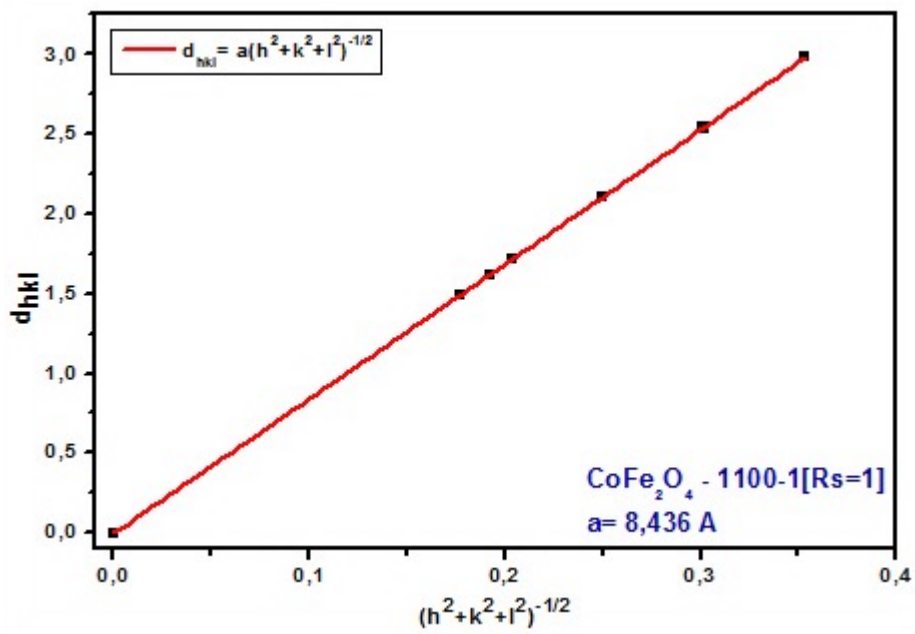


Figure-II.36.c. Paramètre de maille de l'échantillon 1100-1.

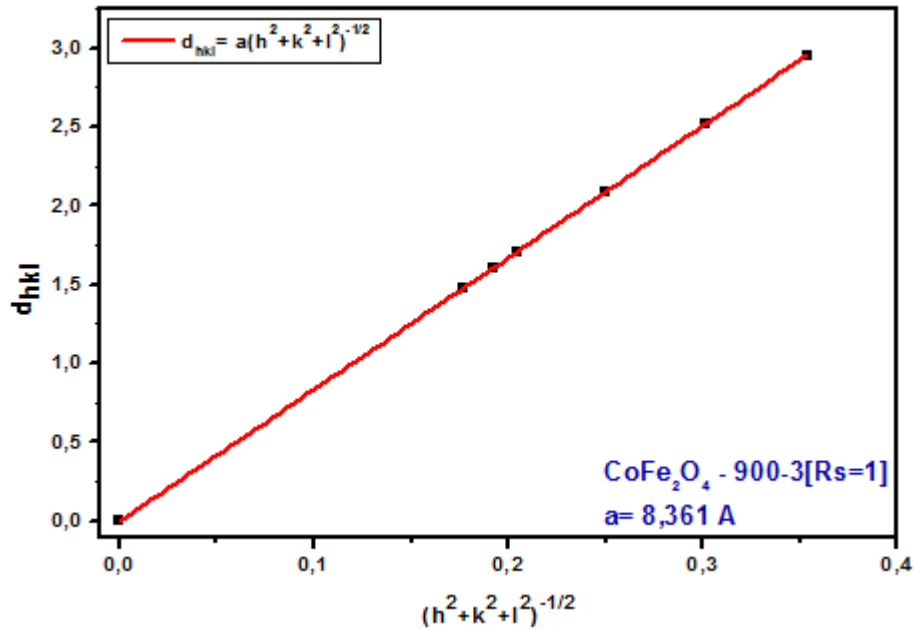


Figure-II.36.d. Paramètre de maille de l'échantillon 900-3.

Le Tableau-II.19 regroupe les distances interatomiques calculées pour les quatre échantillons de CoFe_2O_4 élaboré dans ce travail. La distribution cationique de CoFe_2O_4 est $(\text{Fe}^{3+})_A[\text{Co}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_B\text{O}_4$, donc :

$$\text{Eq.6} : r_A = r_{\text{Fe}^{3+}}$$

Le paramètre u associé aux quatre échantillons est 0,378, 0,379, 0,379 et 0,377 respectivement pour les échantillons 900-1, 900-3, 1000-1 et 1100-1. D'après les résultats obtenus les distances interatomiques non pas connues une grande variation par rapport à la modification de la température de calcination ou la durée du traitement thermique. Ce qui montre la grande stabilité de la structure spinelle du ferrite de cobalt élaboré par Sels Fondus à partir de réactifs non-standards marocains. D'un autre coté ces valeurs sont relativement proches de ceux trouvées dans la littérature de ferrites de cobalt élaborés par différentes méthodes de synthèse et à partir de réactifs commerciaux purs [130, 202, 206, 211]. De plus le paramètre u des quatre échantillons est proche de la valeur idéale. Ce qui montre la haute qualité des ferrites de cobalt CoFe_2O_4 élaborés que nous avons élaborés.

Tableau-II.19. Comparaison des distances interatomiques (en Å) de CoFe_2O_4 élaboré par le présent travail à d'autres travaux.

| Distances Interatomiques | | A—A | A—B | B—B | A—O | B—O |
|-----------------------------------|---------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Présent Travail | 900-1 | 3,6321 | 3,4774 | 2,9656 | 1,8596 | 2,0718 |
| | 900-3 | 3,6204 | 3,4662 | 2,9560 | 1,8681 | 2,0568 |
| | 1000-1 | 3,6182 | 3,4642 | 2,9542 | 1,8670 | 2,0555 |
| | 1100-1 | 3,6528 | 3,4973 | 2,9825 | 1,8556 | 2,0921 |
| Sol-Gel [202] | | 3,6313 | 3,0371 | 2,9649 | 1,8598 | 2,0713 |
| Voie Solide [130, 211] | | 3,108 | — | 2,967 | 1,903 | 2,042 |
| | | 3,6279 | 3,7132 | 2,9621 | 1,8866 | 2,0534 |
| Coprécipitation [206, 211] | | 3,162 | — | 2,776 | 1,982 | 2,008 |
| | | 3,6283 | 3,7137 | 2,9625 | 1,8741 | 2,0608 |
| Micelles Normal [206] | | 3,163 | — | 2,772 | 1,966 | 2,014 |
| Micelles Inverse [206] | | 3,164 | — | 2,776 | 1,977 | 2,009 |

- Analyse Infrarouge.

Après avoir observé la pureté des échantillons 900-1, 900-3, 1000-1 et 1100-1 ([Rs=1]) moyennant la DRX, on a procédé à leurs études moyennant l'analyse infrarouge FTIR qui fournit des informations utiles sur la structure de nanoferrites élaborés et la présence d'éventuelles phases parasites. Les spectres FTIR ont été obtenus par analyse entre 300 et 2000 cm^{-1} à température ambiante. La Figure-II.37 montre que tous les spectres IR confirment les résultats obtenus par la diffraction des rayons X, en effet on remarque la présence de deux bandes d'absorption caractéristiques de la structure spinelle de CoFe_2O_4 . Les deux bandes à la région 408 et 601 cm^{-1} sont attribuées à la vibration d'élongation de Co-O et Fe-O respectivement dans les sites octaédriques et tétraédriques caractéristiques de la phase spinelle inverse du CoFe_2O_4 [203, 209].

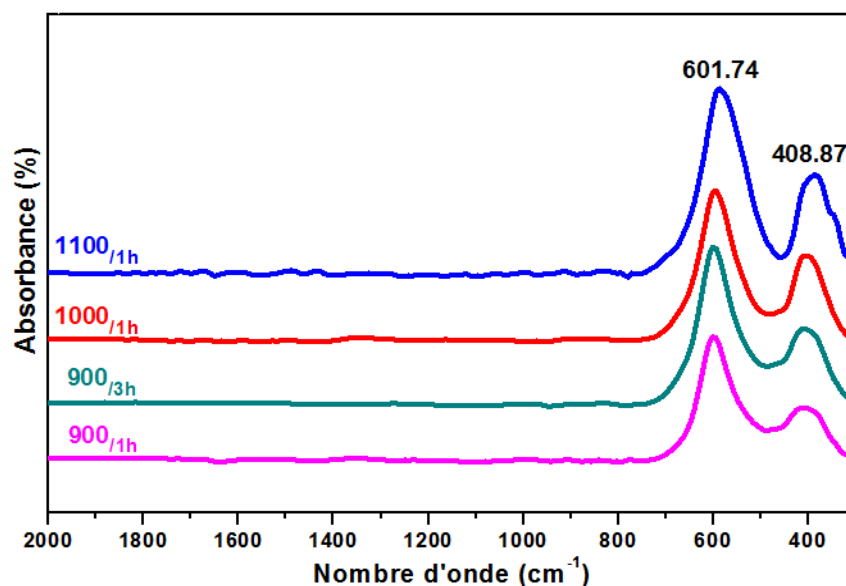


Figure-II.37. Spectres FTIR des échantillons 900-1, 900-3, 1000-1 et 1100-1 [$R_s=1$].

- Etude Morphologique.

L'étude morphologique a été faite en utilisant le microscope électronique à transmission (TEM) est représenté par la Figure-II.38. Selon les images TEM Figure-II.38.a, b et d, la plupart des nanoparticules sont de forme arrondie avec quelques nanoparticules de forme sphérique, semblable aux nanoparticules présentées dans des résultats rapportés dans la littérature [212]. D'un autre côté, la Figure-II.38.c montre les nanoparticules sous forme cubique et octaédrique. La taille moyenne des nanoparticules pour les quatre échantillons purs est 72, 100, 131, et 602 nm respectivement pour 900-1, 900-3, 1000-1 et 11000-1 ($[R_s=1]$). La taille augmente avec la température et le temps de calcination, qui est en bon accord avec les résultats de DRX (Tableau-II.15). Ceci est probablement causé par la croissance du cristal à haute température et temps de calcination, ou plusieurs nanoparticules voisines s'agglomèrent entraînant l'augmentation des tailles des nanoparticules [179].

Les résultats EDX sont aussi en accord avec les résultats obtenus par DRX, tous les échantillons de CoFe_2O_4 élaborés sont de haute pureté comme le montre la Figure-II.37, ainsi que les pourcentages atomiques des éléments de structure sont proches de ceux théoriques.

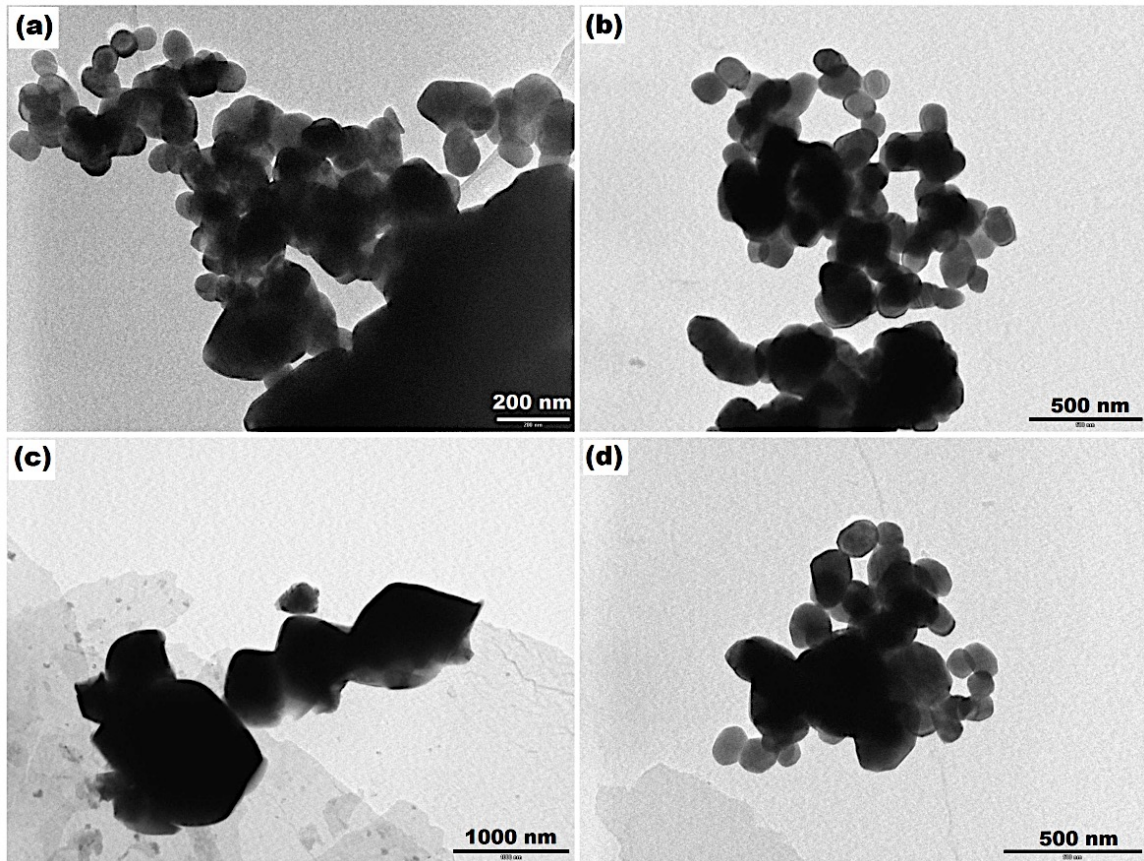


Figure-II.38. Images MET respectivement des échantillons 900-1 (a), 1000-1 (b), 1100-1 (c) et 900-3 (d).

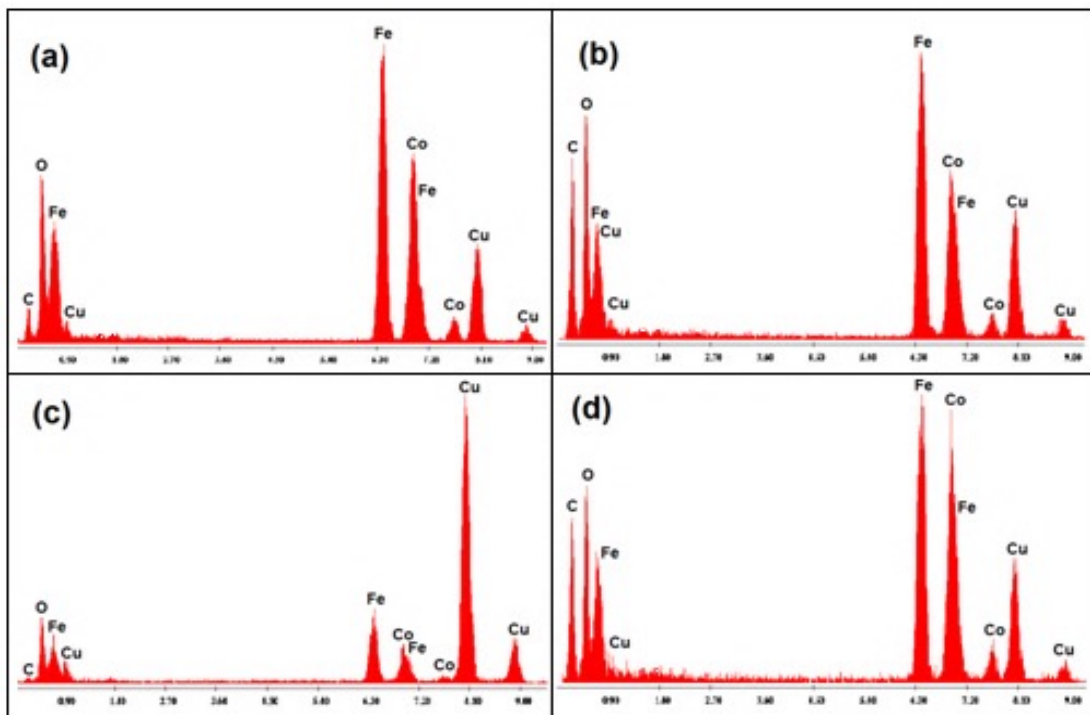


Figure-II.39. Spectres EDX respectivement des échantillons 900-1 (a), 1000-1 (b), 1100-1 (c) et 900-3 (d).

- Mesures Magnétiques.

Nous avons effectué des mesures magnétiques sur les trois échantillons de ferrite de cobalt à des températures de 10 et 300K en appliquant un champ magnétique variant entre -50 et 50 kOe. La Figure-II.40 sont illustrés les cycles d'hystérésis obtenus. D'après l'allure des cycles hystérésis, tous les échantillons montrent caractère ferrimagnétique. Le Tableau-II.20 regroupe les différents paramètres calculés à partir des mesures magnétiques. On remarque clairement que l'aimantation à saturation augmente avec l'augmentation de la température à 300K, qui est due à l'augmentation des tailles des particules. Les valeurs de l'aimantation à saturation ont été obtenue à partir la courbe de « $M=f(1/H)$ » (Figure-II.41.a, b et c), et ont été comparées aux valeurs trouvées dans la littérature (Tableau-II.9) [198, 203-207, 210, 213]. Tandis que le champ coercitif augmente avec la température et le rémanent M_r reste approximativement stable.

Le fort champ coercitif et la faible aimantation à saturation sont dus probablement à une augmentation d'anisotropie magnétique qui empêche l'alignement des moments magnétiques sous l'effet du champ appliqué. En effet, le ferrite de cobalt présente une forte anisotropie magnétocristalline par rapport à d'autres ferrites. Les valeurs de Cette forte anisotropie donne lieu à une valeur élevée du champ coercitif, ce qui est le cas des échantillons qu'on a élaborés. Les axes de facile aimantation du ferrite de cobalt sont parallèles aux directions [100] et les axes de difficile d'aimantation sont parallèles aux directions [111]. Ce qui explique la réponse magnétique obtenue pour nos mesures magnétiques.

Tableau-II.20. Résultats des mesures magnétiques.

| Echantillons | | M_s (emu/g) | M_r (emu/g) | H_c (Oe) |
|--------------|------|---------------|---------------|------------|
| 900-1 | 300K | 54,39 | 15,48 | 643,50 |
| | 10K | 70,30 | 32,83 | 1698,85 |
| 1000-1 | 300K | 57,08 | 15,10 | 555,57 |
| | 10K | 55,18 | 32,35 | 3546,71 |
| 1100-1 | 300K | 75,07 | 19,37 | 608,35 |
| | 10K | 64,82 | 36,93 | 2342,87 |

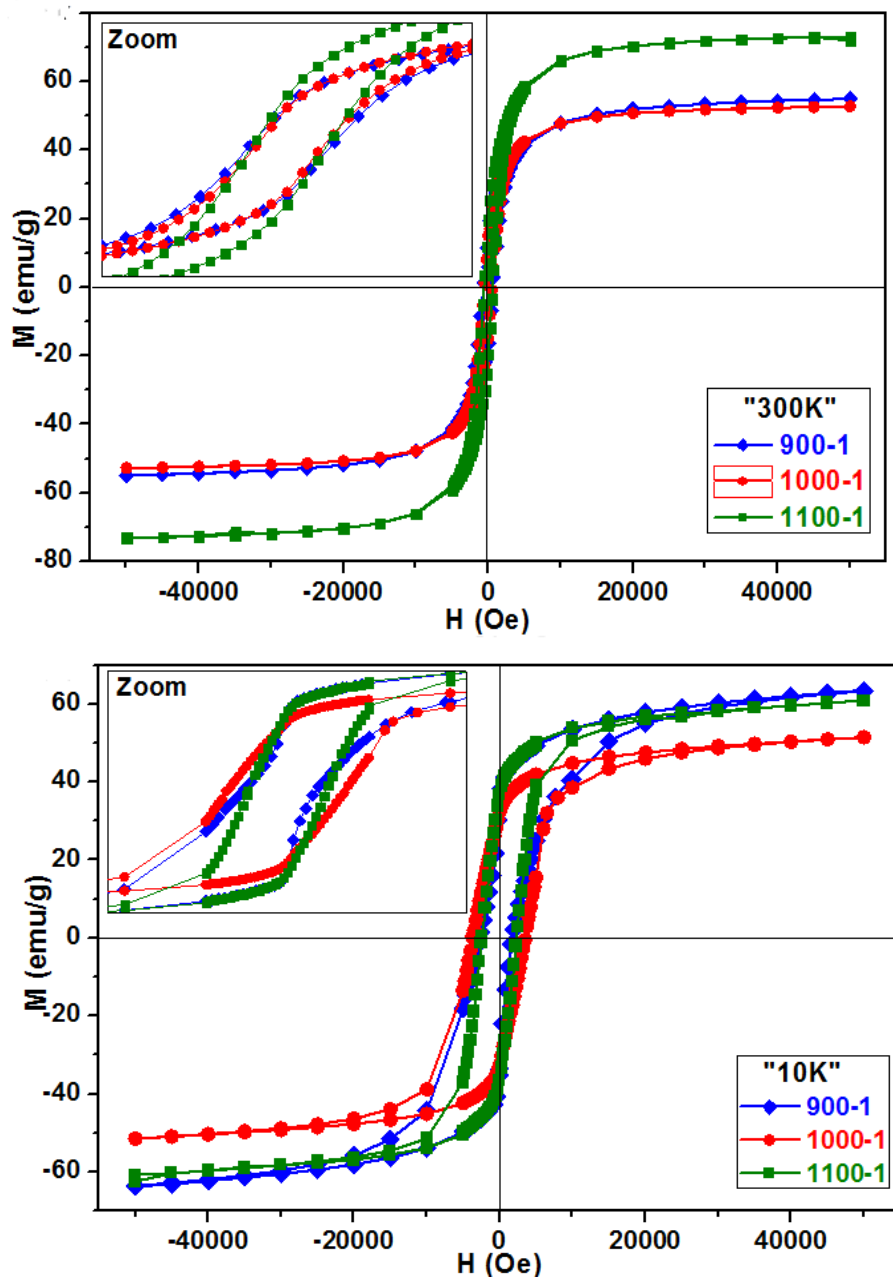


Figure-II.40. Cycles hystérésis des échantillons de Ferrite de cobalt.

Tableau-II.21. Aimantation à saturation de CoFe_2O_4 préparé par plusieurs méthodes.

| Méthodes de synthèses | Température de mesure | Champ maximal appliqué | Aimantation à Saturation | Références |
|----------------------------------|-----------------------|------------------------|--|-------------------|
| Présent travail "Sels Fondus" | 300K | 50kOe | 900-1 : 57 emu/g 1000-1 : 55 emu/g 1100-1 : 75 emu/g | [Présent travail] |
| | 10K | 50kOe | 900-1 : 70 emu/g | |

| | | | | |
|----------------------------|------|-------|---|-------|
| | | | 1000-1 : 55 emu/g | |
| | | | 1100-1 : 65 emu/g | |
| Coprécipitation | 300K | 20kOe | 85°C : 58,4 emu/g | [206] |
| | 300K | 50kOe | 80°C : 43 – 62 emu/g | [204] |
| | 300K | 10kOe | 600°C : 55,8 emu/g | [205] |
| | 300K | 10kOe | 80°C : 60,85 emu/g | [207] |
| Voie Solide | 300K | 10kOe | 1000°C : 72 – 76 emu/g | [213] |
| | 300K | 60kOe | /4h : 82 emu/g 1200°C/8h : 78 emu/g /12h : 81 emu/g | [198] |
| Sol-Gel | 300K | 20kOe | 300°C : 35,38 emu/g 400°C : 43,5 emu/g 500°C : 47,37 emu/g 700°C : 52,24 emu/g | [203] |
| | 300K | 30kOe | 700°C : 58 emu/g | [202] |
| | 300K | 15kOe | 400°C : 42,42 emu/g 500°C : 49,72 emu/g 1000°C : 78,06 emu/g | [200] |
| Hydrothermal | 300K | 10kOe | 180°C : 56,88 emu/g | [207] |
| Micelle inverse | 300K | 20kOe | 50°C : 29,4 emu/g | [206] |
| Micelle normale | 300K | 20kOe | 50°C : 12,6 emu/g | [206] |
| Précipitation | 300K | 10kOe | 100°C : 47,2 emu/g | [205] |
| Combustion | 300K | 10kOe | 200°C : 56,7 emu/g | [205] |
| Citrate Gel | 300K | 60kOe | 300°C : 66 emu/g 600°C : 69 emu/g 900°C : 80 emu/g | [198] |
| Complexe Polymérisé | 300K | 60kOe | 900°C : 75 emu/g 600°C : 67 emu/g | [210] |

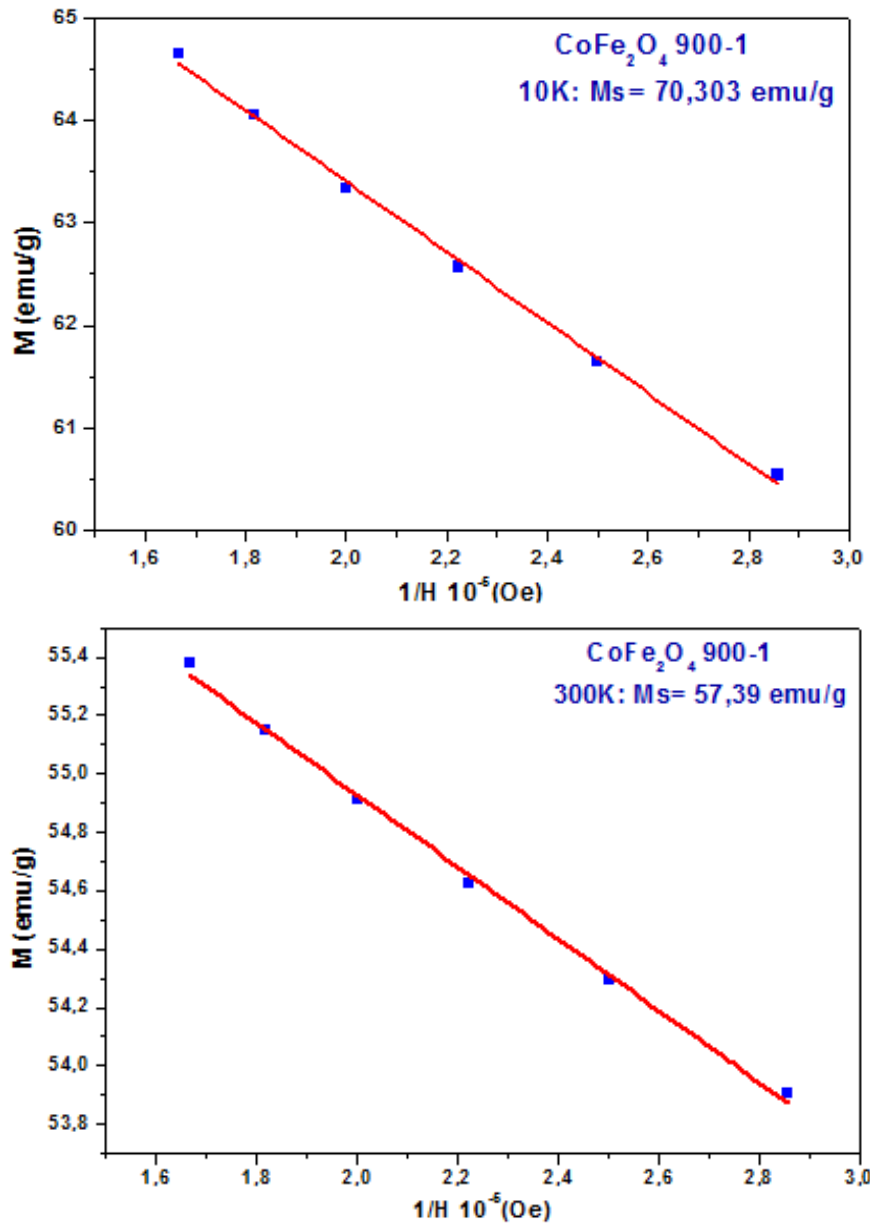


Figure-II.41.a. Aimantation à saturation de l'échantillon 900-1 à 10K et 300K.

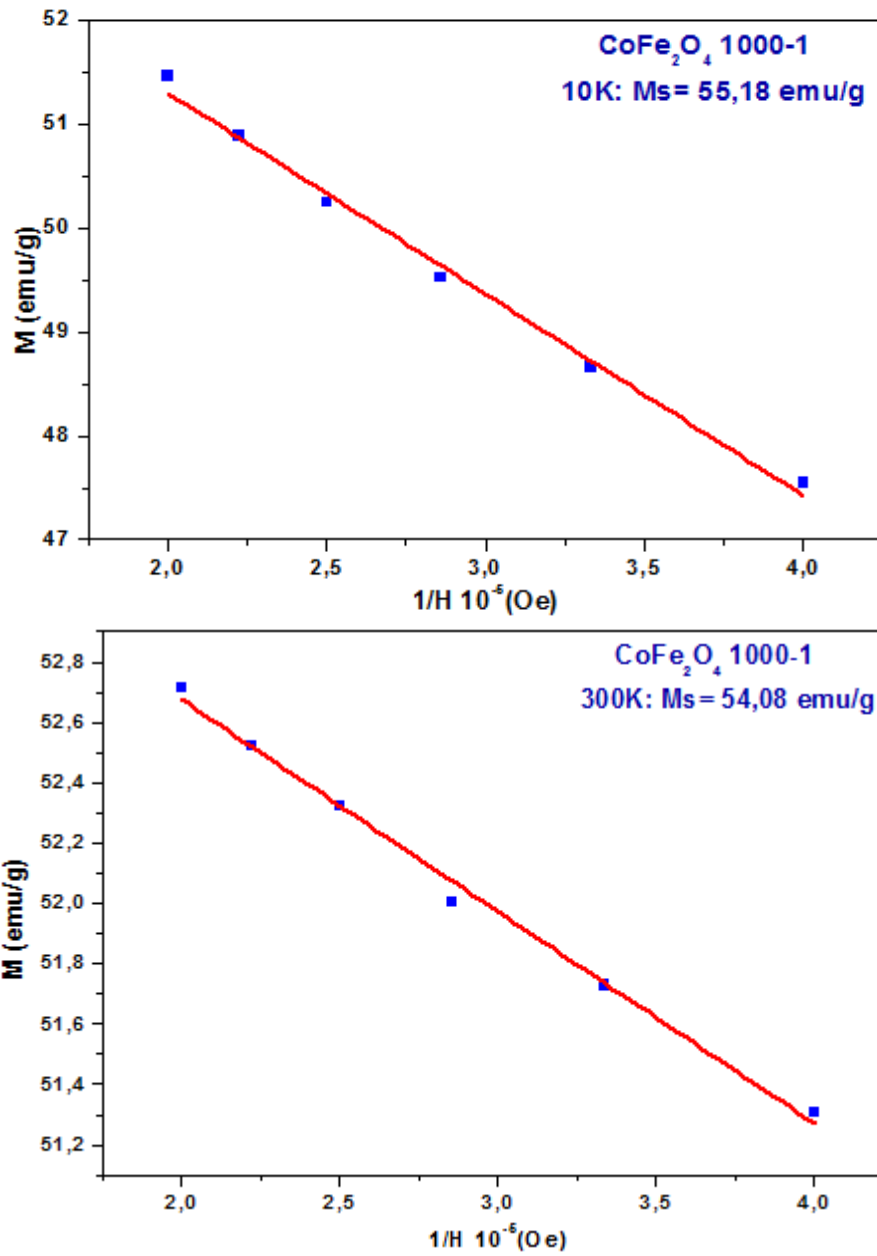


Figure-II.41.b. Aimantation à saturation de l'échantillon 1000-1 à 10K et 300K.

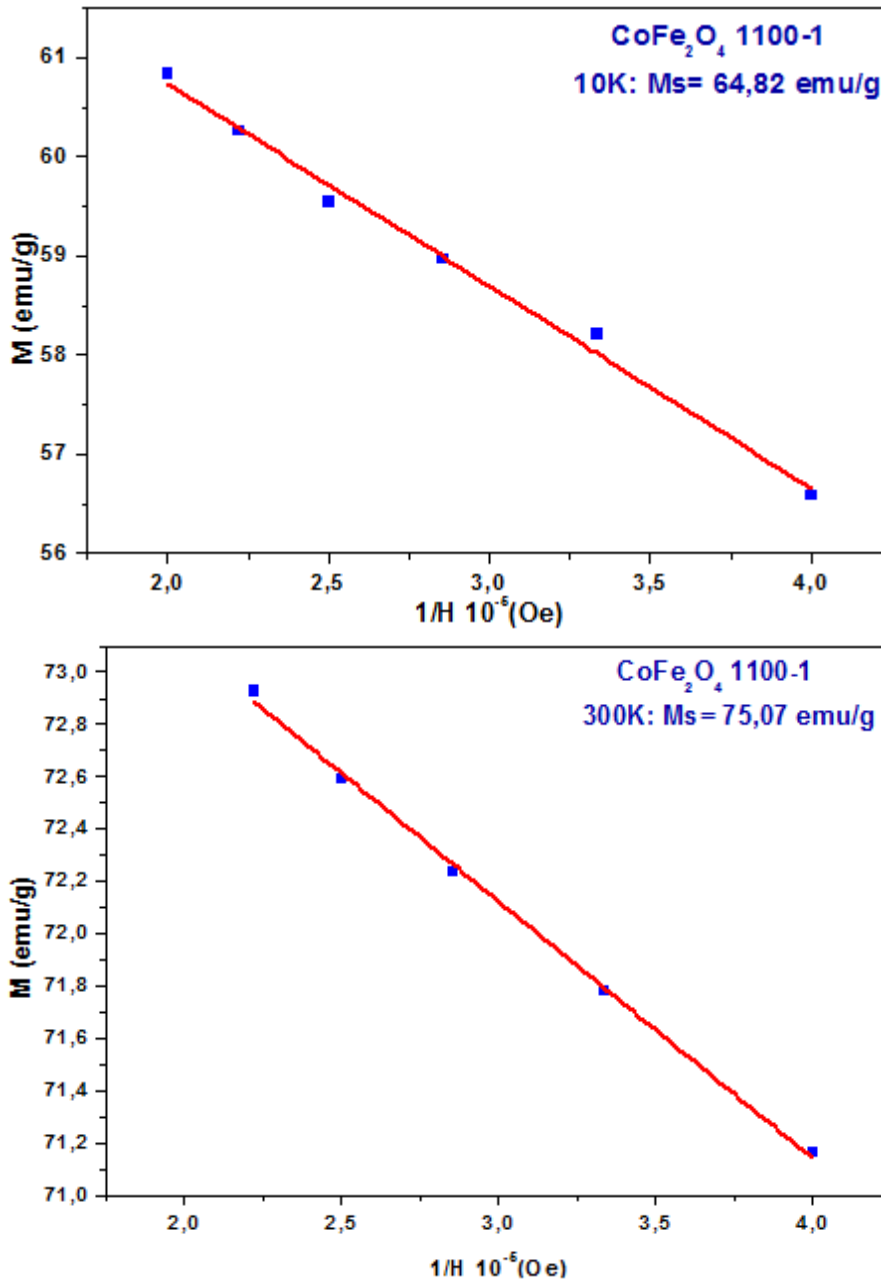


Figure-II.41.c. Aimantation à saturation de l'échantillon 1100-1 à 10K et 300K.

IV- Conclusion Chapitre II.

Les travaux exposés dans le présent chapitre nous ont permis d'étudier l'élaboration des nanoferrites spinelle à partir de réactifs non-standards marocains moyennant des méthodes développées dans le même but que précédemment. En plus de la méthode de coprécipitation (innovée) utilisée pour la synthèse de $ZnFe_2O_4$, la méthode sels fondus a eu un énorme succès. Elle a permis non seulement d'élaborer les produits souhaités mais aussi de tester l'effet de plusieurs paramètres. En effet, la réaction chimique dans cette méthode de synthèse est effectuée par un flux de sel fondu ; par conséquent, la consommation totale des réactifs est spécifique à divers facteurs, à savoir la quantité de sel, type de sel, durée et température de

calcination qui ont une influence directe sur la diffusion des ions dans le flux de sel fondu. Donc, à une température et durée de calcination non adéquat, le sel ne sera pas complètement fondu ou il est juste trop visqueux à couler, donc il ne pourra pas jouer le bon rôle de flux, ce qui va provoquer une diffusion non totale d'ions et par conséquent, les pics caractéristiques d'oxydes n'ayant pas réagis seront présents dans les résultats de la DRX. Donc il est évident qu'un rapport massique $R_s=1$ est nécessaire pour l'obtention d'un produit hautement pure. Il est nécessaire alors que la quantité du sel doit être suffisante pour remplir les interstices des particules des réactifs. Lorsque la quantité du sel est trop faible ($R_s \ll 1$), l'effet du sel sera insuffisant pour une bonne diffusion des ions. Tandis qu'une très grande quantité du sel ($R_s \gg 1$) provoque des anomalies tels que la séparation des particules des réactifs par sédimentation. Lorsque les particules des réactifs ont des tailles et densités différentes, ils auront des différents taux de sédimentation, ce qui entraînera la séparation des particules et la diminution de la vitesse de réaction. L'autre problème est lié à des difficultés au cours du traitement thermique telle que la fixation du sel aux parois du creuset et sa transformation en une masse dure après solidification. Pour cela, une quantité de sel par un rapport massique $R_s=1$ permettra non seulement de contourner ces problèmes mais aussi d'augmenter la vitesse de réaction, de réduire la température de réaction, d'augmenter le degré d'homogénéité et de contrôler la taille et la morphologie des nanoparticules ce qui est réussi dans les travaux qu'on a faits sur les nanoferrites spinelles et ce qu'on va appliquer aussi sur les travaux effectués sur les nanocobaltites spinelle. De plus, toutes les comparaisons faites entre les produits élaborés par le présent travail et ceux trouvés dans la littérature ont permis de confirmer la qualité des produits élaborés à partir des réactifs non-standards marocains.

Références Bibliographiques « Chapitre II ».

- [1] Raúl Valenzuela. Novel Applications of Ferrites. Physics Research International. Volume 2012, Article ID 591839, 9 pages.
- [2] H. S. Mund, Shailja Tiwari, Jagrati Sahariya, M. Itou, Y. Sakurai, B. L. Ahuja, J Appl. Phys. 110 (2011) 073914.
- [3] Santosh Bhukal , Tsering Namgyal , S. Mor , S. Bansal , Sonal Singhal, J Molec. Struc. 1012 (2012) 162.
- [4] Ibrahim Sharifi, H. Shokrollahi, J. Magn. Magn. Mater 324 (2012) 2397.
- [5] R. J. Hill, J. R. Craig, and G. V. Gibbs, Phys. Chem. Minerals 4(1979)317.
- [6] C. P. Marshall and W. A. Dollase, Amer. Mineral. 69 (1984)928.
- [7] V. Sepelak, A. Yu. Rogachev, U. Steinike, D.-Chr. Uecker, F. Krumeich, S. Wimann, and K. D. Becker, Mater.Sci. Forum, 139 (1997)235.
- [8] Y. Yin, A.P. Alivisatos, Nature 437 (2005) 664.
- [9] M.K. Shobana , Hoon Kwon, HeemanChoe, J. Magn. Magn. Mater. 324 (2012) 2245.
- [10] N.M. Deraz, A. Alarifi, J Analy.Appl. Pyro. 94 (2012) 41.
- [11] Muhammad Javed Iqbal , Zahoor Ahmad, Yevgen Melikhov , Ikenna Cajetan Nlebedim, J. Magn. Magn. Mater. 324 (2012) 1088.
- [12] J. C. Wacrenoborgh, M.O. Figucerido, J.M.P. Cabrol, L.C.J. Pereiro, J. Solid State Chem. 11 (1994) 300.
- [13] L. Zhao, H. Yang, L. Yu, Y. Cui, X. Zhao, B. Zou, S. Feng, J. Magn. Magn. Mater. 301 (2006) 445.
- [14] Businesscoot (Etudes et informations sectorielles). <http://www.businesscoot.com/le-march-et-la-fabrication-d-aimants-2/>.
- [13] Chong Yan, Senior Engineer, Research & Development Center at DEMGC.Soft Ferrite Industry. Magnetics Business & Technology • October/November 2008. www.MagneticsMagazine.com.
- [16] Santosh Bhukal , Tsering Namgyal , S. Mor , S. Bansal , Sonal Singhal, J. Molec. Struc. 1012 (2012) 162.
- [17] Mamata Maisnam, Sumitra Phanjoubam, Solid State Comm. 152 (2012) 320.

- [18] N. M. Deraz, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 88 (2010) 103.
- [19] N. M. Deraz, *J. Alloys Compd.* 501 (2010) 317.
- [20] F.J. Burghart et al. *Physica B* 289-290 (2000) 286-290]
- [21] C.T. Lie et al. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 239 (2002) 160–163]
- [22] T. Shimada et al. *Journal of Alloys and Compounds* 379 (2004) 122–126]
- [23] A. Michel, "Ferrite", *Nouveau traité de chimie minérale de P. Pascal*, tome XVII, p. 689-751 (1967)]
- [24] Alina Mihaela Cojocariu , Marius Soroceanu , Luminita Hrib , Valentin Nica , Ovidiu Florin Caltun, *Mat. Chem. Phys.* 135 (2012) 728.
- [25] S.C. Goh, C.H. Chia, S. Zakaria, M. Yusoff, C.Y. Haw, Sh. Ahmadi, N.M. Huang, H.N. Lim, *Mat. Chem. Phys.* 120 (2009) 31.
- [26] D.S. Mathew, R.-S. Juang, *Chem. Engin. J.* 129 (2007) 51.
- [27] D.S. Jung, Y.C. Kang, *J. Magn. Magn. Mater.* 321 (2009) 619.
- [28] Satish Verma , Jagdish Chand , M. Singh, *J. Magn. Magn. Mater.* 324 (2012) 3252.
- [29] Ameer Azam, *J. Alloys Compd.* 540 (2012) 145.
- [30] C. Penot Thèse De doctorat, L'école Polytechnique, Décembre (2006).
- [31] L. Pinier Thèse De Doctorat, L'école Polytechnique, Décembre (2006).
- [32] Sivakumar, M.; Takami, T.; Ikuta, H.; Towata, A.; Yasui, K.; Tuziuti, T.; Kozuka, T.; Bhattacharya, D.; Iida, Y. *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 15234.
- [33] Tung, L. D.; Kolesnichenko, V.; Caruntu, G.; Caruntu, D. *Physica B* 2002, 319, 116.
- [34] Chu, X.; Liu, X.; Meng, G. *Sens. Actuators, B* 1999, 55, 19.
- [35] Sohn, B. H.; Cohen, R. E. *J. Magn. Magn. Mater.* 1998, 182, 216.
- [36] Kislova, N.; Srinivasana, S. S.; Emirovb, Yu.; Stefanakosa, E. K. *Mater. Sci. Eng., B* 2008, 153, 70.
- [37] J. M. Hastings et L. M. Corliss, *Rev. Mod. Phys.*, 1953, 25, 114-119.
- [38] M. A. Mousa, M. A. Ahmed, "Electrical conduction in γ -irradiated and unirradiated zinc-iron ferrites", *J. Mater.Sci.*, 23, (1988), 3083.

- [39] B. Gillot, R. M. Benloucif, A. Rousset, "Electrical conductivity of zinc-iron ferrites in vacuum and in the presence of oxygen", *Phys. Stat. Sol. (a)*, 65, (1981), 205.
- [40] C. M. Srivastava, S. N. Shringi, R. G. Srivastava, N. G. Nanadikar, "Magnetic ordering and domain-wall relaxation in zinc-ferrous ferrites", *Phys. Rev. B*, 14 (5), (1976), 2032.
- [41] P. A. Dickof, P. J. Schurer, A. H. Morrish, "Magnetic structure on zinc-substituted magnetite at T=4.2K", *Phys. Rev. B*, 22, (1980), 115.
- [42] C. N. Chinnasamy, A. Narayanasamy, N. Ponpandian, K. Chattopadhyay, "The influence of Fe³⁺ ions at tetrahedral sites on the magnetic properties of nanocrystalline ZnFe₂O₄", *Mater. Sci. Eng. A*, 304-306, (2001), 983.
- [43] J. Z. Jiang, P. Wynn, S. Morup, Y. Okada, F. J. Berry, "Magnetic structure evolution in mechanically milled nanostructured ZnFe₂O₄ particles", *Nanostruct. Mater.*, 12, (1999), 737.
- [44] V. Sepelak, S. Wissmann, K. D. Becker, "Magnetism of nanostructured mechanically activated and mechanosynthesized spinel ferrites", *J. Magn. Magn. Mater.*, 203, (1999), 135.
- [45] S. Krupikaans P. Novak, *Ferromagnetic Materials*, Vol 3. Amsterdam: North Holland, 1982).
- [46] S. Morup. *Moussbauer applied to inorganic chemistry*, ed. G. J. Long, Plenum Press, New York 2 (1987).
- [47] M. R. Anantharaman, S. Jagatheesan, K. A. Malini, S. Sindhu, A. Narayanasamy, C. N. Chinnasamy, J. P. Jacobs, S. Reijne, K. Seshan, R. H. H. Smits, H. H. Brongersma, *J. Magn. Magn. Mater.* 189, 83 (1998).
- [48] H. Ehrherdt, S. J. Campbell, M. Hofman, *ScriptaMaterialia* 48, 1141 (2003).
- [49] J. T. Elizalde Galindo, A. H. Adair, C. E. Botez, V. Corral Flores, D. Bueno Baques, L. Fuentes Cobas, J.A. Matutes-Aquino. Zn-doping effect on the energy barrier to magnetization reversal in superparamagnetic nickel ferrite nanoparticles. *Appl. Phys. A* 87 (2007) 743.
- [50] U. Ghazanfar, PhD Thesis, Punjab University, Pakistan, 2005.
- [51] Wenxun Yan, Lin Wang, Zhiguo Xia, Ming Cheng, Qiang Li, Yiling Zhang. *Materials Research Bulletin* 42 (2007) 1468–1472

- [52] X. Li, G.Wang, J. Magn. Magn. Mater. 321 (2009) 1276.
- [53] M. Banerjee, N. Verma, R. Prasad, J. Mater.Sci.42 (2007) 1833.
- [54] A.C.F.M. Costa, A.P. Diniz, V.J. Silva, R.H.G.A. Kiminami, D.R. Cornejo, A.M. Gama, M.C. Rezende, L. Gama, J. Alloys Compd. (2008), doi:10.1016/j.jallcom.2008.08.108.
- [55] U.R. Lima, M.C.Nasar, R.S.Nasar,M.C. Rezende, J.H. Araujo, J. Magn. Magn. Mater. 320 (2008) 1666.
- [56] D.-L. Zhao, Q. Lv, Z.-M. Shen, J. Alloys Compd. 480 (2009) 634.
- [57] T.J. Shinde, A.B. Gadkari, P.N. Vasambekar, Mater. Chem. Phys. 111 (2008) 87.
- [58] V.D. Kapse, S.A. Ghosh, F.C. Raghuwanshi, S.D. Kapse, U.S. Khandekar, Talanta 78 (2009) 19.
- [59] M. Shinkai, J. Biosci. Bioeng. 94 (2002) 606.
- [60] A.S. Lubbe, C. Alexiou, C. Bergemann, J. Surgical Res. 95 (2001) 200.
- [61] L.X. Tiefenauer, A. Tschirky, G. Kuhne, R.Y. Andres, Magn. Res. Imaging 14 (1996) 391.
- [62] R. Skmoski, J. Phys.: Condens. Matter 15 (2003) R841.
- [63] M.R.J. Gibbs, Curr. Opin. Solid State Mater.Sci.7 (2003) 83.
- [64] S. Albuquerque, J. D. Ardisson, W. A. A. Macedo and M. C. M. Alves, “Nanosized Powders of Ni-Zn Ferrite: Syn-thesis, Structure, and Magnetism,” Journal of Applied Physics, Vol. 87, No. 9, 2000, pp. 4352-4358.
- [65] B. D. Cullity, “Elements of X-Ray Diffraction,” Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Boston, 1956.
- [66] S.A. Morrison, C.L. Cahill, E.E. Carpenter, S. Calvin, R. Swaminathan, M.E. McHenry, V.G. Harris, J. Appl. Phys. 95, 6392 (2004)
- [67] N. Ponpandian, A. Narayansamy, C.N. Chinnasamy, N. Sivakumar, J.M. Greneche, K. Chattopadhyay, K. Shinoda, B. Jeyadevan, K. Tohji.Néel temperature enhancement in nanostructured nickel zinc ferrite.Appl. Phys. Lett. 86, 192 510 (2005).
- [68] J. Smit, H. P. J. Wijn, Les ferrites, Bibliothèque technique Philips (1961).
- [69] B. ParvatheeswaraRao, Chong-Oh Kim, CheolGi Kim, I. Dumitru, L. Spinu, and O. F. Caltun IEEE Trans. Magn. 42, 2006, 2858-2860.

- [70] Saroaut Noor, M. A. Hakim, S. S. Sikder, S. ManjuraHoque, KaziHanium Maria, Per Nordblad, J. Phys. Chem. Sol. 73 (2012) 227.
- [71] K. Maaz, ArifMumtaz, S.K. Hasanain, Abdullah Ceylan. Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nanoparticles prepared by wet chemical route. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. Volume 308, Issue 2, January 2007, Pages 289–295.
- [72]ErumPervaiz and I.H.Gul. Structural, Electrical and Magnetic Studies of Gd³⁺ doped Cobalt Ferrite Nanoparticles. International Journal of Current Engineering and Technology. Vol.2, No.4(Dec. 2012).
- [73] J. Teillet, F. Bouree, R. Krishnan, J. Magn. Magn. Mater. 123 (1993) 93.
- [74] S. J. Kim, S. W. Lee, S. Y. An, C. S. Kim, J. Magn. Magn. Mater. 215-216 (2000) 210.
- [75] J. Smit, H. P. J. Wijn, "Ferrites", London, 1959.
- [76]ChandanUpadhyay, H. C. Verma, S. Anad. Cation distribution in nanosized Ni-Zn ferrites. J. Appl. Phys. 95, 5746 (2004).
- [77] E. W. GORTER. Magnetization in Ferrites: Saturation Magnetization of Ferrites with Spinel Structure. Nature 165, 798 - 800 (20 May 1950).
- [78]Ismayadi Ismail, MansorHashim. Structural and Magnetic Properties Evolution of Fine-Grained Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ Series Synthesized via Mechanical Alloying. Aust. J. Basic & Appl. Sci., 5(11): 1865-1877, 2011.
- [79] J. A. Paulsen, C. C. H. Lo, Member, IEEE, J. E. Snyder, Senior Member, IEEE, A. P. Ring, L. L. Jones, and D. C. Jiles, Fellow. Study of the Curie Temperature of Cobalt Ferrite Based Composites for Stress Sensor Applications. IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, VOL. 39, NO. 5, SEPTEMBER 2003.
- [80] J. S. Jang, S. J. Hong and J. S. Lee. Journal of the Korean Physical Society, Vol. 54, No.1, January 2009, pp. 204-208.
- [81] Y.M. Abbas, S.A. Mansour, M.H. Ibrahim, Shehab E. Ali. *Microstructure characterization and cation distribution of nanocrystalline cobalt ferrite*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 323 (2011) 2748–2756.
- [82] M.M. Rashada, E.M. Elsayed, M.M. Moharam, R.M. Abou-Shahba, A.E. Saba. Journal of Alloys and Compounds 486 (2009) 759–767.

- [83] Zhang, R.; Huang, J.; Zhao, J.; Sun, Z.; Wang, Y. *Energy Fuels* 2007, 21, 2682.
- [84] P. Lavela and J. L. Tirado. *CoFe₂O₄ and NiFe₂O₄ synthesized by sol–gel procedures for their use as anode materials for Li ion batteries*. *J. Power Sources*. 2007, 172, 379–387.
- [85] HongjinLv, Liang Ma, PengZeng, DingningKe and TianyouPeng. *J. Mater. Chem.*, 2010, 20, 3665–3672 | 3665.
- [86] E. Pervaiz and I. H. Gul. *Enhancement of Electrical Properties Due to Cr⁺³ Substitution in Co-Ferrite Nano Particles Synthesized by Two Chemical Techniques*. *J. Magn. Magn. Mater.* 2012, 324, 3695–3703.
- [87] Sivakumar, M.; Takami, T.; Ikuta, H.; Towata, A.; Yasui, K.; Tuziuti, T.; Kozuka, T.; Bhattacharya, D.; Iida, Y. *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 15234.
- [88] Chunying Wang, Lingyan Zhu, Chun Chang, Yu Fu, Xiaolong Chu. Preparation of magnetic composite photocatalyst Bi₂WO₆/CoFe₂O₄ by two-step hydrothermal method and its photocatalytic degradation of bisphenol A. *Catalysis Communications*. 2013, 37, 92–95.
- [89] Y. Wang, J. Park, B. Sun, H. Ahn and G. X. Wang. Wintersweet-Flower-Like CoFe₂O₄/MWCNTs Hybrid Material for High-Capacity Reversible Lithium Storage. *Chem. –Asian. J.* 2012, 7, 1940–1946.
- [90] H. B. Yang, Y. Lin, F. Wang and H. J. Luo. *Molten salt synthesis of single phase CoFe₂O₄ powder*. *Mater. Technology*. 2008, 23(3), 138.
- [91] Hong-Tao Jiang, Wang X.-F., Yu C.-L., Wang L. . *Molten salt synthesis of Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ powders*. *Materials and Manufacturing Processes*. Volume 25, Issue 12, December 2010, Pages 1489-1493.
- [92] Jiang H., Wang X., Wang L., Yu C. . *Molten salt synthesis of Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ ferrites*. *Key Engineering Materials*. Volume 512-515, 2012, Pages 1420-1423.
- [93] Sylvain Hallynck, Geneviève Pourroy, Serge Vilminot, Pierre-Marie Jacquart, Denis Autissier, Nicolas Vukadinovic, Hubert Pascard. *Synthesis of high aspect ratio of Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ platelets for electromagnetic devices*. *Solid State Sciences* 8 (2006) 24–30.
- [94] Panchal N.R. and Jotania R.B, “Cobalt ferrite nano particles by microemulsion route”, *Nanotechnology and Nanoscience*, ISSN: 0976–7630 & E-ISSN: 0976–7649, Vol. 1, Issue 1, 2010, PP-17-18.

- [95] Chinnasamy, C. N.; Narayanasamy, A.; Ponpandian, N.; Chattopadhyay, K. *Mater. Sci. Eng., A* 2001, 304-306, 983.
- [96] J. Ding, P. G. McCormick and R. Street. *Magnetic properties of mechanically alloyed $CoFe_2O_4$* . *Solid State Commun.* 1995, 95, 31–33.
- [97] M. Jalaly, M.H. Enayati, F. Karimzadeh, P. Kameli, *Powder Technol.* 193 (2009) 150.
- [98] Wakiya, N.; Muraoka, K.; Kiguchi, T.; Mizutani, N.; Shinozaki, K. *J. Magn. Magn. Mater.* 2007, 310, 2546.
- [99] S. Thakar, S.C. Katyal, M. Singh, *J. Magn. Magn. Mater.* 321 (2009) 1.
- [100] E. Gomez, S. Pane, E. Valles, *Electrochem. Commun.* 7 (2005) 1225.
- [101] Q. Tian, J. Li, Q. Wang, S. Wang, X. Zhang, *Thin Solid Film* (2009).
- [102] C. Washburn, J. Jorne, S. Kurinec, *Key Eng. Mater.* 314 (2006) 127.
- [103] Wanqing Zhang, Mei Wang, Wenji Zhao and Baoquan Wang. *Dalton Trans.*, 2013, 42, 15464–15474.
- [104] F. Gözüak, Y. Köseoğlu, A. Baykal, H. Kavas. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321 (2009) 2170–2177.
- [105] H. B. Yang, Y. Lin, F. Wang and H. J. Luo. Molten salt synthesis of single phase $CoFe_2O_4$ powder. *Mater. Technology.* 2008, 23(3), 138.
- [106] Guangbin Ji, Xiaohui Lin, Yanyan Sun, Syed Ahmed Ali Trimizi, Hailin Su and Youwei Du. Molten salt growth and magnetic properties of octahedral $CoFe_2O_4$ crystals: effects of synthesis conditions. *CrystEngComm*, 2011, 13, 6451–6456.
- [107] Hong-Tao Jiang, Wang X.-F., Yu C.-L., Wang L. . Molten salt synthesis of $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ powders. *Materials and Manufacturing Processes*. Volume 25, Issue 12, December 2010, Pages 1489-1493.
- [108] D. G. Wickham. The Preparation of Ferrites with the Aid of Fused Salts. *Ferrites, Proceedings of the International Conference*, pp. 105-107, UTP 3055-67543-5149, Kyoto, Japan, July 6-9, 1970.
- [109] Qiaoling Li et al. *Materials Chemistry and Physics* 124 (2010) 891–893.
- [110] Howon Lee et al. *Catalysis Communications* 9 (2008) 1137–1142.
- [111] S.D. Jadhav et al. *Materials Letters* 65 (2011) 371–373.

- [112] Shixi Liu, Bin Yue, Kun Jiao, Yan Zhou, Heyong He. Letters 60 (2006) 154 – 158.
- [113] Muhammad Ahsan Shafique, Saqlain A Shah, Muhammad Nafees, Khalid Rasheed and Riaz Ahmad. Effect of doping concentration on absorbance, structural, and magnetic properties of cobalt-doped ZnO nano-crystallites. International Nano Letters 2012, 2:31.
- [114] Hiroshi Yokoi and Teruyuki Kantoh. Thermal Deconposition Iron (III) Hydroxide and Magnetite Composites of Poly(vinyl alcohol). Preparation of Magnetite and Metallic Iron Particles. Bull. Chem. Soc. Jpn. , (1993), 66, 1536-1541.
- [115] E. Ranjith Kumar, R. Jayaprakash, J. Chandrasekaran, Effect of fuel ratio and the impact of annealing temperature on particle size, magnetic and dielectric properties of manganese substituted CuFe_2O_4 nanoparticles, Superlattices and Microstructures 64 (2013) 343–353.
- [116] E. Ranjith Kumar, R. Jayaprakash, T. Prakash, The effect of annealing on phase evolution, microstructure and magnetic properties of Mn substituted CoFe_2O_4 nanoparticles, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 358-359 (2014) 123–127.
- [117] Ping Hu, Hai-bo Yang, De-an Pan, Hua Wang, Jian-jun Tian, Shen-gen Zhang, Xin-feng Wang, Alex A. Volinsky. Heat treatment effects on microstructure and magnetic properties of Mn–Zn ferrite powders. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 322 (2010) 173–177.
- [118] E. Ranjithkumar, R. Jayaprakash, M.S. Seehra, T. Prakash, Sanjay Kumar. Effect of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ phase on structural, magnetic and dielectric properties of Mn–Zn ferrite nanoparticles. Journal of Physics and Chemistry of Solids 74 (2013) 943–949.
- [119] E. Ranjith Kumar, R. Jayaprakash, T. Arunkumar, Sanjay Kumar, Effect of reaction time on particle size and dielectric properties of manganese substituted CoFe_2O_4 nanoparticles, J. Phys. Chem. Solids 74 (2013) 110–114.
- [120] Ping Hu, Hai-bo Yang, De-an Pan, Hua Wang, Jian-jun Tian, Shen-gen Zhang, Xin-feng Wang, Alex A. Volinsky, Heat treatment effects on microstructure and magnetic properties of Mn–Zn ferrite powders, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 322 (2010) 173–177.
- [121] M.A. Hakim, M. Manjurul Haque, M. Huq, P. Nordblad, Spin-glass-like ordering in the spinel ZnFe_2O_4 ferrite, Physica B Physica B 406 (2011) 48–51.

- [122] T. Shimada, T. Tachibana, T. Nakagawa, T.A. Yamamoto, Site occupation study of ZnFe_2O_4 and NiFe_2O_4 by far-infrared reflectivity, *Journal of Alloys and Compounds* 379 (2004) 122–126.
- [123] Mohammad Niyafar. Effect of Preparation on Structure and Magnetic Properties of ZnFe_2O_4 . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 19(2), 101-105 (2014).
- [124] M. Mozaffari, M. Eghbali Arani, J. Amighian. The effect of cation distribution on magnetization of ZnFe_2O_4 nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 322 (2010) 3240-3244.
- [125] Raghvendra Singh Yadav, Jaromir Havlica, Ivo Kuritka, Zuzana Kozakova, Martin Palou, Eva Bartonickova, Martin Bohac, Frantiska Frajkorova, Jiri Masilko, Miroslava Hajduchova, Vojtech Enev, Jaromir Wasserbauer. Magnetic Properties of ZnFe_2O_4 Nanoparticles Synthesized by Starch-Assisted Sol–Gel Auto-combustion Method. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, April 2015, Volume 28, Issue 4, pp 1417–1423.
- [126] Kiki Rezki Lestari, Pilsun Yoo, Deok Hyon Kim, Chunli Liu and Bo Wha Lee. ZnFe_2O_4 Nanoparticles Prepared Using the Hydrothermal and the Sol-gel Methods. *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 66, No. 4, February 2015, pp. 651~655.
- [127] Camilla Nordhei, Astrid Lund Ramstad and David G. Nicholson, Nanophase cobalt, nickel and zinc ferrites: synchrotron XAS study on the crystallite size dependence of metal distribution, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, 10, 1053–1066.
- [128] Wanqing Zhang, Mei Wang, Wenji Zhao and Baoquan Wang, Magnetic composite photocatalyst $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BiVO}_4$: synthesis, characterization, and visible-light photocatalytic activity, *Dalton Trans.*, 2013, 42, 15464–15474.
- [129] Qing-Yun Xiang, Dan Wu, Yang Bai, Kai Yan, Wen-Qing Yao, Li Zhang, Jing Zhang, Jiang-Li Cao. Atomic Hydrogenation-Induced Paramagnetic-Ferromagnetic Transition in Zinc Ferrite. *Ceramics International*. Volume 42, Issue 15, 15 November 2016, Pages 16882–16887.
- [130] V.G. Patil, Sagar E. Shirsath, S.D. More, S.J. Shukla, K.M. Jadhav. Effect of zinc substitution on structural and elastic properties of cobalt ferrite. *Journal of Alloys and Compounds* 488 (2009) 199–203.

- [131] B. Daruka Prasad, H. Nagabhushana, K. Thyagarajan, B. M. Nagabhushana, D. M. Jnaneshwara, S. C. Sharma, C. Shivakumara, N. O. Gopal, Shyue-ChuKe, R. P. S. Chakradhar, Magnetic and dielectric interactions in nano zinc ferrite powder: Prepared by self-sustainable propellant chemistry technique, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 358-359 (2014) 132–141.
- [132] O. M. HEMEDA. Structural and Magnetic Properties of $\text{Co}_{0.6}\text{ZnN}_{0.4}\text{MnxFe}_{2-x}\text{O}_4$. *Turk J Phys* 28 (2004), 121-132.
- [133] Á. Bordás, M. Vucinic-Vasic, B. Antic, A. Kremenovic, A.S. Nikolic and A. Kapor. Structural Study of Nanosized ZnFe_2O_4 and MnFe_2O_4 Using Atomic Pair Distribution Function. XVI National Symposium on Condensed Matter Physics, Sokobanja 2004.
- [134] S. Nasrin, S. Manjura Hoque, F.-U.-Z Chowdhury, M. Moazzam Hossen. Influence of Zn substitution on the structural and magnetic properties of $\text{Co}_{1-x}\text{ZnxFe}_2\text{O}_4$ nano-ferrites. *IOSR Journal of Applied Physics (IOSR-JAP)* e-ISSN: 2278-4861. Volume 6, Issue 2 Ver. III (Mar-Apr. 2014), PP 58-65.
- [135] Mazhar U. Rana, Misbah-ul Islam, Tahir Abbas. Cation distribution and magnetic interactions in Zn-substituted CuFe_2O_4 ferrites. *Materials Chemistry and Physics* 65 (2000) 345–349.
- [136] F. Gözüak, Y. Köseoğlu, A. Baykal, H. Kavas, Synthesis and characterization of $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ magnetic nanoparticles via a PEG-assisted route, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321 (2009) 2170–2177.
- [137] Rimi Sharma, SonalSinghal, Structural, magnetic and electrical properties of zinc doped nickel ferrite and their application in photo catalytic degradation of methylene blue, *Physica B* 414 (2013) 83–90.
- [138] R. D. K. Misra, S. Gubbala, A. Kale, W.F. Egelhoff Jr, A comparison of the magnetic characteristics of nanocrystalline nickel, zinc, and manganese ferrites synthesized by reverse micelle technique, *Materials Science and Engineering B* 111 (2004) 164–174.
- [139] H. Ehrhardt, S.J. Campbell, M. Hofmann, Magnetism of the nanostructured spinel zinc ferrite, *Scripta Mater.* 48 (2003) 1141-1146.

- [140] B. Jayadevan, K. Tohji, K. Nakatsuka, Structure analysis of coprecipitated ZnFe₂O₄ by extended x-ray-absorption fine structure, *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 6325.
- [141] P. Sivagurunathan and K. Sathiyamurthy. Effect of Temperatures on Structural, Morphological and Magnetic Properties of Zinc Ferrite Nanoparticles. *Canadian Chemical Transactions*, 2016, Volume 4, Issue 2, Page 244-254.
- [142] Qiaoling Li, Changchuan Bo, Wenting Wang. Preparation and magnetic properties of ZnFe₂O₄ nanofibers by coprecipitation–air oxidation method. *Materials Chemistry and Physics* 124 (2010) 891–893.
- [143] A. T. Nguyen, Ph. H. Nh. Phan, I. Ya. Mittova, M. V. Knurova, V. O. Mittova. The characterization of nanosized ZnFe₂O₄ material prepared by coprecipitation. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 2016, 7 (3), P. 459–463.
- [144] R. Saez puche, M. J. Torralvo Fernandez, V. Blanco Gutierrez, R. Gomez, V. Marquina, M.L. Marquina, J.L. Perez Mazariego, R. Ridaura, Ferrites nanoparticles MFe₂O₄ (M = Ni and Zn): hydrothermal synthesis and magnetic properties, *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, 47, 3, 133-137 (2008).
- [145] K. Kombaiah J. Judith Vijaya L. John Kennedy M. Bououdina. Optical, magnetic and structural properties of ZnFe₂O₄ nanoparticles synthesized by conventional and microwave assisted combustion method: A comparative investigation. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*. Volume 129, January 2017, Pages 57–68.
- [146] N. M. Deraz and A. Alarif. Synthesis and Physicochemical Properties of Nanomagnetic Zinc Ferrite System. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) 3798 – 3808.
- [147] Fashen Li, Haibo Wang, Li Wang, Jianbo Wang. Magnetic properties of ZnFe₂O₄ nanoparticles produced by a low-temperature solid-state reaction method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 309 (2007) 295–299.
- [148] M. F. Hansen, S. Mørup, Estimation of blocking temperatures from ZFC/FC curves, Estimation of blocking temperatures from ZFC/FC curves, *J. Magn. Mater.* 203 (1999) 214–216.

- [149] Jitendra Pal Singh, Gagan Dixit, Hemaunt Kumar, R. C. Srivastava, H. M. Agrawal, Ravi Kumar, Formation of latent tracks and their effects on the magnetic properties of nanosized zinc ferrite, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 352 (2014) 36–44.
- [150] S. J. Stewart, S. J. A. Figueroa, J. M. Ramallo, S. G. Marchetti, J. F. Bengoa, R. J. Prado F. G. Requejo, Cationic exchange in nanosized ZnFe_2O_4 spinel revealed by experimental and simulated near-edge absorption structure, *Phys Rev. B*, 75, 073408 (2007).
- [151] K. L. Pisane, E. C. Despeaux, M. S. Seehra, Magnetic relaxation and correlating effective magnetic moment with particle size distribution in maghemite nanoparticles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 384 (2015) 148–154.
- [152] Artur Benisek, Edgar Dachs. Calorimetric study of the entropy relation in the NaCl–KCl system. *J. Chem. Thermodynamics* 62 (2013) 231–235.
- [153] Dong Wang, Z.Q.Chen, D.D.Wang, J.Gong, C.Y.Cao, Z.Tang, L.R.Huang. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 322 (2010) 3642–3647.
- [154] Hakan C, olak and OrhanTurkögü. *J. Mater. Sci. Technol.*, 2012, 28(3), 268–274.
- [155] MinhuaSua, Chun Hea, Virender K. Sharmab, MudarAbou Asia, DehuaXiaa, Xiangzhong Li, HuiqiDenga, YaXionga. *Journal of Hazardous Materials* 211– 212 (2012) 95–103.
- [156] Cai-Hong Chen, Yan-Hui Liang, Wei-De Zhang. *Journal of Alloys and Compounds* 501 (2010) 168–172.
- [157] JinsongXie, Qingsheng Wu, Difang Zhao. *CARBON*50 (2012) 800–807.
- [158] Jeevan Job Thomas, Shiji Krishnan, K. Sridharan, Reji Philip, NandakumarKalarikkal. *Materials Research Bulletin* 47 (2012) 1855–1860.
- [159] Myong A Woo, Tae Woo Kim, In Young Kim, Seong-Ju Hwang. *Solid State Ionics* 182 (2011) 91–97.
- [160] R. Rameshbabu, R. Ramesh, S. Kanagesan, A. Karthigeyan, S. Ponnusamy. Structural, morphological and magnetic properties of hydrothermally synthesized ZnFe_2O_4 nanoparticles. *J Mater Sci: Mater Electron* (2014) 25:2583–2588.
- [161] Y. Koseoglu, H. Yildiz, R. Yilgin, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 12, 2261 (2012).

- [162] Atif M, Hasanain SK, Nadeem M (2006) *Solid State Commun* 138:416–421.
- [163] Wang M, Zhihui AI, Zhang L (2008) *J PhysChem C* 112:13163–13170.
- [164] Choi EJ, Ahn Y, Hahn EJ (2008) *J Korean PhysSoc* 53:2090–2094.
- [165] M. Gharagozlou, R. Bayati. Lowtemperatureprocessing and magneticproperties of zinc ferrite nanoparticles.*Superlattices and Microstructures* 78 (2015) 190–200.
- [166] Mao-Sung Wu, Hung-Ho Hsieh. Nickel oxide/hydroxide nanoplatelets synthesized by chemical precipitation for electrochemical capacitors. *ElectrochimicaActa*. Volume 53, Issue 8, 10 March 2008, Pages 3427–3435.
- [167] Y. K. Dasan, B. H. Guan, M. H. Zahari, L. K. Chuan. Influence of La^{3+} Substitution on Structure, Morphology and Magnetic Properties of Nanocrystalline Ni-Zn Ferrite. *PLoS One*. 2017 Jan 12;12(1):e0170075.
- [168] Jeevan Job Thomas, A.B. Shinde, P.S.R. Krishna, Nandakumar Kalarikkal. Cation distribution and micro level magnetic alignments in the nanosized nickel zinc ferrite. *Journal of Alloys and Compounds* 546 (2013) 77–83.
- [169] R. Hosseini Akbarnejad, V. Daadmehr, F. Shahbaz Tehrani, F. Aghakhani, and S. Gholipour. Catalytic effect of the spinel ferrite nanocrystals on the growth of carbon nanotubes. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. 2013, 26, pp 429–435.
- [170] K.B. Modi, S.J. Shah, N.B. Pujara, T.K. Pathak, N.H. Vasoya, I.G. Jhala. Infrared spectral evolution, elastic, optical and thermodynamic properties study on mechanically milled $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrite. *Journal of Molecular Structure* 1049 (2013) 250–262.
- [171] S. V. Kakatkar, S. S. Kakatkar, R. S. Patil, A. M. Sankpal, S. S. Suryavanshi, D. N. Bhosale, and S. R. Sawant. X-Ray and Bulk Magnetic Properties of the Ni-Zn Ferrite System. *phys. stat. sol. (b)* 198,853 (1996): 75.60; 61.72; S11.2.
- [172] C M B Henderson, J M Charnock and D A Plan. Cation occupancies in Mg, Co, Ni, Zn, Al ferrite spinels: a multi-element EXAFS study. *J. Phys.: Condens. Matter* 19 (2007) 076214 (25pp).
- [173] A.M. El-Sayed. Influence of zinc content on some properties of Ni–Zn ferrites. *Ceramics International* 28 (2002) 363–367.

- [174] I.H. Gul, W. Ahmed, A. Maqsood. Electrical and magnetic characterization of nanocrystalline Ni–Zn ferrite synthesis by co-precipitation route. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 320 (2008) 270–275.
- [175] Ch. Srinivas a, B.V. Tirupanyam b, A. Satish c, V. Seshubai d, D.L. Sastry e,n, O.F. Caltun. Effect of Ni²⁺ substitution on structural and magnetic properties of Ni–Zn ferrite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 382 (2015) 15-19.
- [176] Do Quoc Hung, Tran Quang Dat. Large scale method to synthesize Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄ nanoparticles with high magnetization. *VNU Journal of science, Mathematics - Physics* 27 (2011) 160-164.
- [177] Xia Li, Guisu Wang. Low-temperature synthesis and growth of superparamagnetic Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄ nanosized particles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321 (2009) 1276–1279.
- [178] Y.B. Kannan, R. Saravanan, N. Srinivasan, I. Ismail. Sintering effect on structural, magnetic and optical properties of Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄ ferrite nano particles. *Journal of Magnetism and Materials* 423. September 2016.
- [179] H Parmar, R V Upadhyay, S Rayaprol and V Siruguri. Structural and magnetic properties of nickel–zinc ferrite nanocrystalline magnetic particles prepared by microwave combustion method. *Indian J Phys* (December 2014) 88(12):1257–1264.
- [180] Vikas J. Pissurlekar. Structural and Magnetic Properties of Zn-Ni Ferrite Synthesized by Precursor Method. *Journal of superconductivity and Novel Magnetism* June 2014, Volume 27, Issue 6, pp 1483–1490.
- [181] A. K. Srivastava, and Dikshu Bansal. "Temperature Dependent Structural and Magnetic Behaviour of Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄ Nano-ferrite via Citrate Method". *Science and Engineering Applications* 1.1 (2016).
- [182] Sonal Singhal, S.K. Barthwal, Kailash Chandra. Structural, magnetic and Mössbauer spectral studies of nanosize aluminum substituted nickel zinc ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 296 (2006) 94–103.
- [183] Sanjay Kumar, Ashwani Sharma, Mahabir Singh and SatyaPrakash Sharma. *Archives of Applied Science Research*, 2013, 5 (6):145-151.
- [184] R. D. Waldron. *Infrared Spectra of Ferrites*. *Phys. Rev.* 1955, 99, 1727.

- [185] Sagar E. Shirsath, S.M. Patange, R.H. Kadam, M.L. Mane, K.M. Jadhav. *Journal of Molecular Structure* 1024 (2012) 77–83.
- [186] Y. Qu, H. Yang, N. Yang, Y. Fan, H. Zhu, and G. Zou. The effect of reaction temperature on the particle size, structure and magnetic properties of coprecipitated CoFe_2O_4 nanoparticles. *Materials Letters*, vol. 60, no. 29-30, pp. 3548–3552, 2006.
- [187] D. R. S. Gangaswamy, M. Chaitanya Varma, S. Bharadwaj, K. Sambasiva Rao, K. H. Rao. Comparison Study of Structural and Magnetic Properties of Magnesium-Substituted Nickel–Zinc Ferrites Synthesized by Solid-State and Sol–Gel Routes. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* December 2015, Volume 28, Issue 12, pp 3599–3606.
- [188] K. Gheisari, S.D. Bhamé, J.T. Oh, S. Javadpour. Comparative Studies on the Structure and Magnetic Properties of Ni–Zn Ferrite Powders Prepared by Glycine-Nitrate Auto-combustion Process and Solid State Reaction Method. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* February 2013, Volume 26, Issue 2, pp 477–483.
- [189] Yiwei Zhanga, Ailin Xiaa, Weihua Chen, Renjun Ma. Structural and Magnetic Properties of Hydrothermal Spinel $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Ferrites. *Materials Research*. 2015; 18(6): 1251-1255.
- [190] Jiecai Fu, Junli Zhang, Yong Peng, Changhui Zhao, Yongmin He, Zhenxing Zhang, Xiaojun Pan, Nigel J. Mellors and Erqing Xie. Wire-in-tube structure fabricated by single capillary electrospinning via nanoscale Kirkendall effect: the case of nickel–zinc ferrite. *Nanoscale*, 2013, 5, 12551–12557.
- [191] A.T. Raghavender, Nguyen Hoa Hong, Ekaterina Chikoidze, Yves Dumont, Makio Kurisu. Effect of zinc doping on the structural and magnetic properties of nickel ferrite thin films fabricated by pulsed laser deposition technique. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 378 (2015) 358–361.
- [192] Wei Yan, Wan Jiang, Qinghong Zhang, Yaogang Li, Hongzhi Wang. Structure and magnetic properties of nickel–zinc ferrite microspheres synthesized by solvothermal method. *Materials Science and Engineering B* 171 (2010) 144–148.
- [193] A.C.F.M. Costa, V.J. Silva, D.R. Cornejo, M.R. Morelli, R.H.G.A. Kiminami, L. Gama, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 320 (2008) 370–372.

- [194] Rimi Sharma, Sonal Singhal. Structural, magnetic and electrical properties of zinc doped nickel ferrite and their application in photo catalytic degradation of methylene blue. *Physica B* 414 (2013) 83–90.
- [195] A.C.F.M. Costa, V.J. Silva, D.R. Cornejo, M.R. Morelli, R.H.G.A. Kiminami, L. Gama, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 320 (2008) 370–372.
- [196] C. Duval and R., Duval. Sur la thermogravimétrie des précipités analytiques. Dosage du cobalt. *Analytica Chimica Acta.* 5 (1951) 84-97.
- [197] G. A. El-Shobaky, A. S. Ahmad, A. N. Al-Noaimi and H. G. El-Shobaky. *Thermal decomposition of basic cobalt and copper carbonates*. Thermal stability of the produced oxides an influenced by gamma-irradiation. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 1996, Volume 46, Number 6, pp.1801-1808.
- [198] P.C. Rajath Varma, Rudra Sekhar Manna, D. Banerjee, Manoj Raama Varma, K.G. Suresh, A.K. Nigam. Magnetic properties of CoFe_2O_4 synthesized by solid state, citrate precursor and polymerized complex methods: A comparative study. *Journal of Alloys and Compounds* 453 (2008) 298–303.
- [199] A. B. Shinde. Structural and Electrical Properties of Cobalt Ferrite Nanoparticles. *International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering (IJITEE)*, 3 (2013) 2278-3075.
- [200] K.S.Rao, GSVRK Choudary, K.H.Rao, Ch.Sujatha. Structural and Magnetic properties of Ultrafine CoFe_2O_4 Nanoparticles. *Procedia Materials Science* 10 (2015) 19–27.
- [201] Meenakshi Bansal, Praveen Aghamkar and D.S. Ahlawat. Structural Properties of CoFe_2O_4 : SiO_2 Nanocomposites prepared by sol-gel method and co-precipitation method: A comparative study. *International Journal of Science, Technology & Management*.4, (2015) 2394-1537.
- [202] M.B. Mohamed, M. Yehia, Cation distribution and magnetic properties of nanocrystalline Gallium substituted Cobalt ferrite, *Journal of Alloys and Compounds* (2014), doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.06.156>.
- [203] S. Xavier, S. Thankachan, Binu P. Jacob, E. M. Mohammed. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 2013, 4 (3), P. 430–437.

- [204] Y. Cedeño-Mattei, O. Perales-Pérez, M. S. Tomar and F. Román. Optimization of Magnetic Properties in Cobalt Ferrite Nanocrystals. ENS'07 Paris, France, 3-4 December 2007.
- [205] Mahboubeh Houshiar, Fatemeh Zebhi, Zahra Jafari Razi, Ali Alidoust, Zohreh Askari. Synthesis of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nanoparticles using combustion, coprecipitation, and precipitation methods: A comparison study of size, structural, and magnetic properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 371 (2014) 43–48.
- [206] Sheena Xavier, Smitha Thankachan, Binu P. Jacob, E. M. Mohammed. Effect of Sintering Temperature on the Structural and Magnetic Properties of Cobalt Ferrite Nanoparticles. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 2013, 4 (3), P. 430–437.
- [207] Saeed Abedini Khorrami, Qazale Sadr Manuchehri. Magnetic Properties of Cobalt Ferrite synthesized by Hydrothermal and Co-precipitation Methods: A Comparative Study. *Journal of Applied Chemical Research*, 7, 3, 15-23 (2013).
- [208] T. S. Gokul Raja, S. V. Sreenija, and S. Balamurugan. Eco-friendly synthesized nanocrystalline CoFe₂O₄ materials by molten salt flux method. *AIP Conference Proceedings* 1665, 050174 (2015); doi: 10.1063/1.4917815.
- [210] Pham D. Thang, Guus Rijnders, Dave H.A. Blank. Spinel cobalt ferrite by complexometric synthesis. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 295 (2005) 251–256.
- [209] Ch. Vinuthna, D. Ravinder, R. MadhusudanRaju. Characterization of Co_{1-x}Zn_xFe₂O₄ Nano Spinal Ferrites Prepared By Citrate Precursor Method. *Int. Journal of Engineering Research and Applications*. ISSN: 2248-9622, Vol. 3, Issue 6, Nov-Dec 2013, pp.654-660.
- [211] Y.M. Abbas, S.A. Mansour, M.H. Ibrahim, Shehab E. Ali. Microstructure characterization and cation distribution of nanocrystalline cobalt ferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 323 (2011) 2748–2756.
- [212] Mahmoud GoodarzNaseri, Elias B. Saion, HosseinAbbastabarAhangar, Abdul HalimShaari, and MansorHashim. Simple Synthesis and Characterization of Cobalt Ferrite Nanoparticles by a Thermal Treatment Method. *Journal of Nanomaterials*, Volume 2010, Article ID 907686, 8 pages.

[213] Hamid Akbari Moayyer and Abolghasem Ataie. Investigation on phase evolution in the processing of nano-crystalline cobalt ferrite by solid-state reaction route. *Advanced Materials Research* Vol. 829 (2014) pp 767-771.



Chapitre III

Elaboration des Nanocobaltites MCo_2O_4 (M= Mn, Li) à partir de réactifs non-standards marocains.

*Dans la même perspective que dans le **Chapitre II**, nous allons présenter dans le **Chapitre III**, les résultats de plusieurs travaux réalisés sur les Nanocobaltites de structure spinelle qu'on a élaboré et étudié en visant les mêmes objectifs telles que la valorisation des ressources minières marocaines en ayant le souci du transfert technologique. Par ailleurs, les réactifs marocains utilisés dans ces travaux présentent les mêmes inconvénients qu'on a évoqué précédemment, à savoir la non solubilité de ces réactifs marocains dans l'eau et des impuretés qu'ils comportent ce qui influencent évidemment les propriétés magnétiques et physico-chimiques du nanomatériau élaboré ou visé. Dans ce contexte ont a choisi le procédé de la méthode des sels fondus qu'on a développée et adaptée aux types de réactifs non-standards marocains, et aussi pour éliminer toutes les impuretés existantes dans les réactifs. Ainsi, les nanocobaltites ont tous été élaborés présente une haute pureté et qualité grâce à ce procédé. Signalons, que ces nanocobaltites élaborés sont des nanomatériaux peuvent donner lieu d'importantes applications technologiques telle les batteries lithium-ion ou bien les piles à combustibles, tous cela va dans le sens de la haute valeur ajoutée afin de valoriser les ressources minières marocaines dans le secteur des énergies renouvelables, plus précisément dans le stockage d'énergie.*

Chapitre III : Elaboration des Nanocobaltites $M\text{Co}_2\text{O}_4$ (M= Mn, Li) à partir de réactifs non-standards marocains.

| | |
|--|-----|
| Introduction | 138 |
| I- Les Batteries au Lithium | 139 |
| I-1- Les Batteries Lithium-ion (Li-ion) | 141 |
| I-2- Les Batteries Lithium-Air (Li-Air) | 144 |
| I-3- Piles à combustible | 146 |
| II- Elaboration des Nanocobaltites à partir de réactifs non-standards marocains | 148 |
| II-1- Elaboration par Sels Fondus | 148 |
| III-Résultats et Discussions | 151 |
| III-1- Cobaltite de Lithium (LiCo_2O_4) | 151 |
| — Résultats et Discussions LiCo_2O_4 | 153 |
| III-2- Cobaltite de Manganèse (MnCo_2O_4) | 162 |
| — Résultats et Discussions MnCo_2O_4 | 165 |
| Références Bibliographiques « Chapitre II » | 173 |

Introduction.

La demande et l'approvisionnement d'énergie a toujours été l'un des facteurs cruciaux pour l'évolution et le développement technologique de la civilisation humaine. De nos jours presque la totalité de l'énergie mondiale est extraite à partir de combustibles fossiles, comme le charbon, le pétrole et le gaz naturel. La forte demande mondiale d'énergie a connu une augmentation très rapide (Figure-III.1) et va doubler dans les 15 prochaines années ; cette forte demande entraînera probablement une disparition nocive de réserves naturelles et d'autres effets néfastes sur l'environnement plus particulièrement, l'augmentation de la pollution de notre planète [1-3]. La Figure-III.1 présente deux images qui permettent d'illustrer l'indéniable appétit énergétique de nos sociétés. Alors qu'en 1970, seules les grandes agglomérations nord-américaines, européennes et japonaises sont visibles depuis l'espace, en 2000, on mesure sans difficulté l'essor de notre civilisation industrielle est qui ne cesse de croître jusqu'à atteindre 7,15 milliards d'individus en 2015.

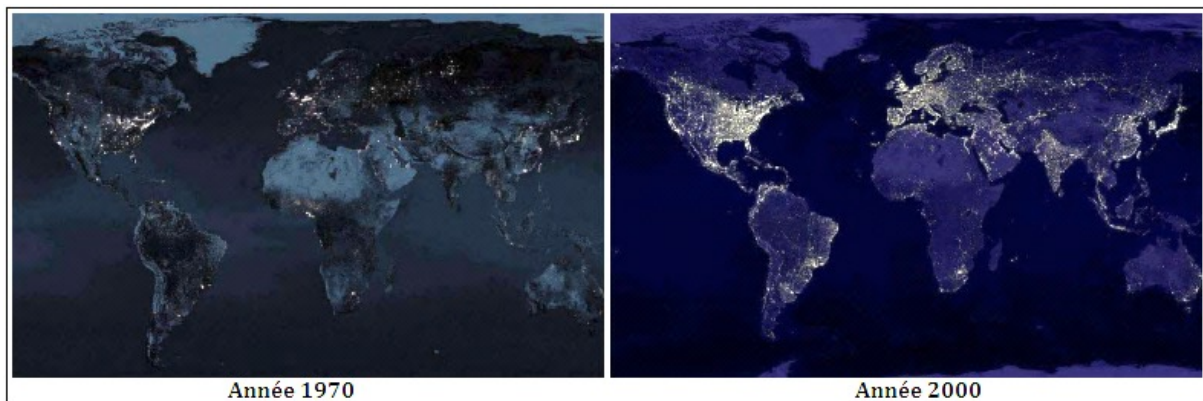


Figure-III.1. *Vues nocturnes reconstituées de la planète Terre par la NASA.*

Ces données nous laissent présager un avenir où nos sociétés seront contraintes de modérer leurs intérêts énergétiques et matériels malgré un contexte d'augmentation de la population. Dès lors, il apparaît nécessaire d'accroître l'efficacité énergétique et l'économie matérielle relatives à nos modes de vie. Cependant, la création de sources d'énergie renouvelables telles que l'énergie solaire, éolienne, thermique, etc. fournit une importante source d'énergie électrique, ce qui va permettre de diminuer l'épuisement des combustibles fossiles et de réduire la quantité de dioxyde de carbone. Par conséquent, il est nécessaire de développer des dispositifs de stockage d'énergie électrique, tels que les batteries largement appliquées dans le domaine des produits électroniques portables et des véhicules électriques [1, 3-4].

Dans ce contexte, les dispositifs de stockage d'énergie électrochimique telles que les batteries jouent un rôle important dans l'utilisation efficace des énergies renouvelables. D'une manière générale, la batterie est un arrangement collectif de cellules électriques qui stocke et produit de l'électricité par réaction chimique ; c'est à dire que le stockage et la libération d'énergie électrique sont réalisés par les électrons et les ions [5]. C'est en 1800 que la première batterie (pile voltaïque) a été développée par Volta. Elle se compose d'une série de disques de cuivre et de zinc séparés par des planches de cartes humidifiées avec une solution de sel. Avec plus de 200 ans de développement, la technologie de la batterie a atteint une époque où elle est utilisée en toute sécurité pour le transport de l'électricité sans perte d'énergie, et peut être réalisée dans une large variété de formes et de tailles pour diverses applications.

Les batteries sont principalement de deux types, des batteries primaires et secondaires. Les primaires sont assemblées dans un état chargé et la réaction électrochimique est le plus souvent irréversible ; Exemples : les piles à oxyde d'argent, MnO_2 alcaline et de carbone/zinc [6]. Tandis que la réaction électrochimique associée aux batteries secondaires est réversible. D'où la batterie peut être chargée et déchargée pendant un certain nombre de cycles et sont donc nommées comme des batteries rechargeables ; Exemples : plomb-acide, nickel-cadmium, nickel-métal hydrure et batteries lithium-ion.

I- Les Batteries au Lithium.

L'histoire des premières batteries commence avec une cellule primaire non rechargeable appelé pile. En effet, c'est l'italien Alessandro Volta qui a découvert cette pile en 1800 par la présence d'un flux d'électrons suite à la réaction électrochimique entre deux métaux et une solution [7].

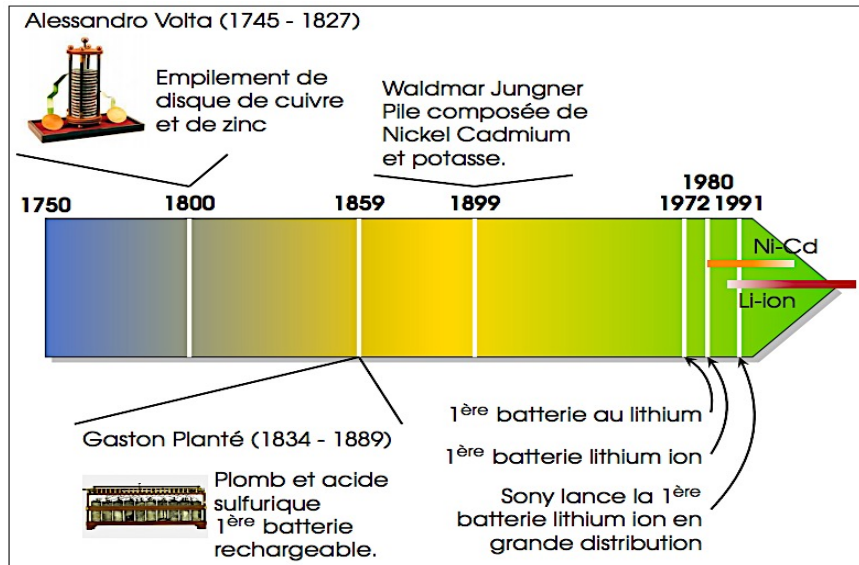


Figure-III.2. Evolution des batteries.

En 1859, le physicien français Gaston Planté a mis en évidence les réactions réversibles chimiques et électriques par l'inversion du sens de flux de courant, et inventa ainsi la toute première batterie rechargeable qu'on appelle batterie secondaire. Cette technologie, toujours utilisée aujourd'hui, comprend deux électrodes au plomb baignant dans une solution d'acide sulfurique [8]. Quelques années plus tard, en 1899, le suédois Waldemar Jünger invente la première batterie rechargeable nickel-cadmium (NiCd) en utilisant une électrode au nickel, une autre au cadmium et une solution d'hydroxyde de potassium (KOH) comme électrolyte. Avec le NiCd, même si un gain notable en compacité est obtenu par rapport au plomb, on peut déplorer un fort effet mémoire [7].

Les batteries Ni-MH (Nickel Hydrure Métallique), qui ont commencés à être commercialisée en 1990 [9], cette technologie a permis d'augmenter la densité d'énergie de 30 à 40% comparées aux anciennes technologies et de s'affranchir des problèmes liés à la toxicité du cadmium, mais de nos jours cette batterie est maintenant majoritairement interdite. Cette technologie présente un certain nombre d'atouts comme sa densité d'énergie volumique (Wh/l) élevée, un fonctionnement possible à basse température, un faible coût et une bonne sureté de fonctionnement.

Mais malheureusement dans le cas de l'électrification des véhicules et aussi la croissance de l'électronique embarquée et autres applications, elle ne répond plus aux besoins demandés. Pour cette raison, les constructeurs ont opté de plus en plus pour l'utilisation des batteries lithium-ion. C'est en 1991 que la première batterie rechargeable à base de lithium a été

commercialisée par le constructeur japonais Sony [7]. Cette technologie a vite supplanté les autres technologies compte tenu de ses meilleures performances.

Tableau-III.1. *Spécificités des principales technologies de batteries [10].*

| | Li-ion | Ni-MH | Ni-Cd | Pb-Acide |
|---|---------------|--------------|--------------|-----------------|
| Tension nominale | 3,7 | 1,2 | 1,2 | 2 |
| Densité d'énergie volumique (Wh/l) | 200-600 | 140-435 | 60-150 | 50-80 |
| Densité d'énergie massique | 75-250 | 30-110 | 50-75 | 30-50 |
| Densité de puissance | 100-5000 | 250-2000 | 150-230 | 75-300 |
| Cycle de vie | 1000-10000 | 200-1500 | 1000-2500 | 500-1200 |
| Coût (\$/kWh) | 600-2500 | Selon 'M' | 800-1500 | 200-400 |

I-1- Les Batteries Lithium-ion (Li-ion).

Possédant des performances supérieures aux autres types de batterie ainsi que de longue durée de vie et robustesse en cyclage, la technologie de batterie lithium-ion est désormais la plus utilisée dans la technologie électrique allant jusqu'à l'utilisation dans les missions spatiales. Ce succès n'est sans doute obtenu que grâce à la qualité du matériau existant au cœur de cette technologie, c'est le lithium (Li). Ce métal, alcalin de numéro atomique 3, possède en effet des propriétés extrêmement intéressantes pour la conception de batteries. D'une part, le lithium possède la plus faible masse molaire (6,94 g/mol) par rapport aux autres éléments utilisés dans les batteries (Zn, Pb, Ni, Cd, etc.), cette faible valeur permet non seulement un gain en masse et énergie mais aussi dans l'amélioration de la puissance et la capacité massique. D'autre part, le couple électrochimique Li^+/Li possède un potentiel standard de -3,04 V par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH), ce qui en fait une des anodes les plus négatives dans la nature. Donc l'association d'une cathode adéquate à ce potentiel permet d'atteindre des tensions de cellule supérieures à 3,5 V et une forte densité énergétique théorique (3860 mAh/g), ce qui prouve l'important intérêt du lithium, car l'énergie et la puissance d'une batterie augmentent avec la tension de cellule, et en plus, le lithium est connu comme un bon conducteur électrique ($\sigma = 107 \text{ S}$).

La technologie de la batterie lithium-ion vient après celle de la batterie lithium métal (MnO_2/Li) qui utilise une anode de lithium métallique. Bien que cette batterie lithium métal a connu un succès dans la mesure qu'elle soit une batterie primaire, elle perd ce succès par son utilisation en tant que batterie secondaire puisqu'elle présente d'important problème qui

apparaît au niveau de l'électrode de lithium. En effet, lorsqu'on met cette batterie lithium métal en charge, le lithium ne se redépose pas sous forme de couches uniformes et compactes à l'anode mais sous forme dendritique comme illustre la figure ci-dessous [11]. Ce qui entrainera tout d'abord la diminution progressive de la surface active de l'anode et donc sa durée de vie en cyclage car le lithium dendritique aura une plus forte tendance à réagir avec l'électrolyte. Ensuite, les dendrites vont continuer leurs croissances jusqu'à la création de problèmes allons du micros court-circuit entrant en contact avec la cathode et finissons par un échauffement pouvant parfois entraîner l'explosion de la batterie.

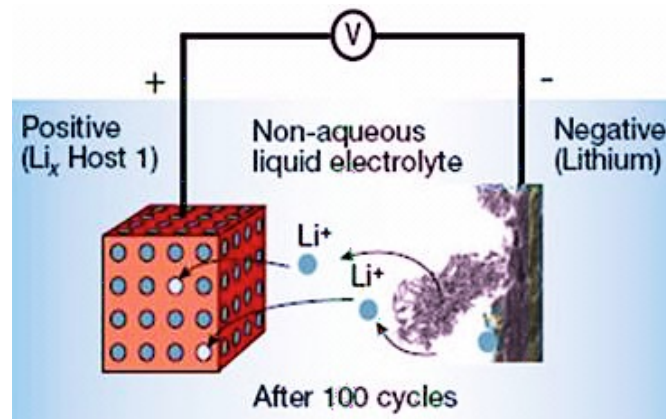


Figure-III.3. Schéma d'une batterie Lithium métal.

De ce fait la technologie des batteries lithium-ion a pu résoudre le problème de la croissance dendrite du lithium en remplaçant le lithium métal par un matériau d'insertion du lithium au niveau de l'anode. Ce matériau va subir tout simplement une réaction électrochimique compensée par l'insertion d'ions lithium dans sa structure. La Figure-III.4 décrit le principe de fonctionnement d'une batterie lithium-ion lors de la charge et la décharge.

Lorsque la batterie lithium-ion se décharge, l'anode libère des électrons dans le circuit extérieur grâce à une réaction d'oxydation. Les électrons libérés, circulent vers la cathode où ils participent à la réaction de réduction. Simultanément, les cations et les anions migrent à travers la solution électrolytique entre les deux électrodes afin de préserver l'équilibre des charges. Lorsque la cathode est totalement réduite et/ou l'anode est complètement oxydée, la batterie est alors déchargée. Tandis que la batterie lithium-ion se charge moyennant des réactions inverses par l'application d'un courant électrique aux électrodes.

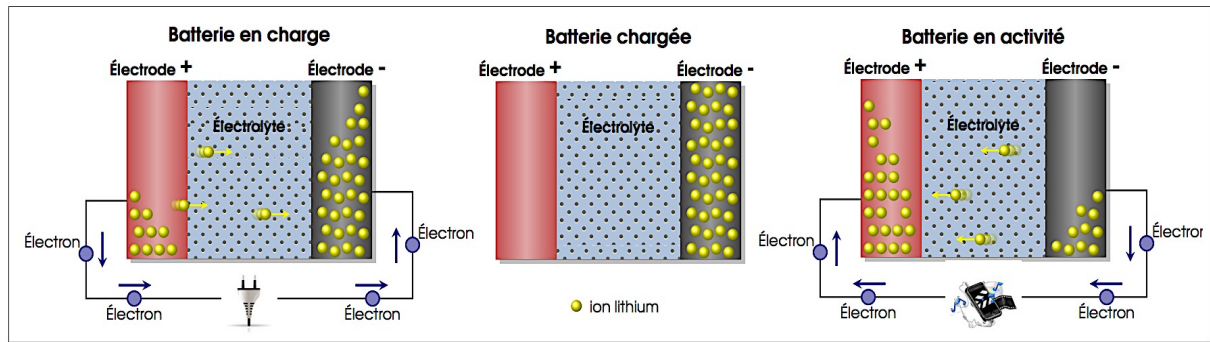
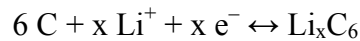


Figure-III.4. Schéma du fonctionnement d'une batterie lithium-ion.

En générale, le carbone graphite est l'ingrédient de l'anode (électrode négatif) permettant l'intercalation réversible des ions lithium selon la réaction :



Comme on a énoncé précédemment, la cathode (électrode positif) est composée d'un matériau d'insertion du lithium tels que $LiMO_2$ ($M = Co, Ni$ et/ou Mn) étant les plus largement employés. La réaction de désintercalation du lithium à la cathode s'écrit :



Sans oublier le séparateur placé entre les deux électrodes afin d'éviter leur contact direct, tout en permettant le passage des ions lithium.

On ce qui concerne les matériaux utilisés dans la cathode (électrode positif) qui nous intéresse, il doit répondre à pas mal d'exigences telles que :

- Un bon conducteur électronique et ionique.
- Un potentiel élevé par rapport à celui du lithium pour atteindre d'importantes densités d'énergie et puissances.
- La réversibilité de l'insertion du lithium.
- Stabilité structurale au cours du processus de charge/décharge.
- Une compatibilité avec les contraintes imposées lors de l'élaboration (température, couches minces, etc.) vison divers applications.

Plusieurs travaux de recherche ont été établis ayant pour objectif le développement du matériau utilisé dans les cathodes des batteries Li-ion. Soulignons que ce sont les oxydes de métaux de transition tels que TiS_2 , $LiMn_2O_4$, $LiCoO_2$, V_2O_5 qui sont les plus développés actuellement car ils présentent des potentiels élevés vis à vis du lithium. La diffusion des ions

lithium dans la structure de ces matériaux est très favorable, car la plupart de ces matériaux possède une structure bi ou tridimensionnelle, contrairement à des structures comme V_2O_5 ou TiS_2 qui peuvent accepter jusqu'à 2 voire 3 Li^+ , mais le $LiCoO_2$ ne peut en insérer réversiblement que 0,5. Dans cette partie de thèse on va étudier l'élaboration d'un nouveau nanomatériau d'oxyde de métaux de transition ($LiCo_2O_4$) à partir de l'oxyde de cobalt non-standards issues des minerais marocains puis l'étudier par divers caractérisations, dont l'objectif est de confirmer l'obtention du produit visé et comme perspective l'utiliser prochainement comme une cathode pour les batteries Li-ion.

I-2- Les Batteries Lithium-Air (Li-Air).

Puisque la majorité de la quantité du pétrole est utilisée pour des applications automobiles, une transition vers un système de transport routier électrifié devrait être un objectif social d'une importance capitale. Ceci est annoncé par l'arrivée des véhicules électriques hybrides (HEV) et les véhicules purs électriques (VE). Par conséquent, le développement de systèmes de stockage d'énergie et de conversion nouvelles est nécessaire pour une utilisation efficace des sources d'énergie renouvelables dans les futurs réseaux intelligents et les systèmes de distribution d'énergie. Pour cet objectif, divers systèmes de batteries ont été développés et commercialisés au cours des dernières décennies. Parmi ceux-ci, la technologie la plus réussie de la batterie rechargeable est la batterie lithium-ion (LIB), largement utilisé dans une variété d'équipements et de dispositifs électroniques portables. Cependant, la densité maximale d'énergie des batteries au lithium-ion actuelles est limitée par la chimie d'intercalation qui se produit à l'intérieur des électrodes [12]. La densité d'énergie des batteries au lithium-ion est généralement inférieure à 200 Wh/kg [13]. Compte tenu de la conversion de l'efficacité énergétique de 12,6%, la densité d'énergie pratique pour les applications automobiles est de 1700 Wh/kg, ce qui est encore beaucoup plus élevé que les batteries lithium-ion. Il n'y a pas d'attente que les batteries lithium-ion actuelles ou mêmes futures ne pourra jamais atteindre cet objectif, en raison de la limite du mécanisme de la réaction d'intercalation dans le système de batterie lithium-ion.

Dans ce sens, les batteries métal-air (Fe-air, Al-air et Zn-air) ont attirés beaucoup d'attention comme une alternative possible en raison de leur densité d'énergie relativement élevé parce que la cathode d'une batterie métal-air utilise l'oxygène de l'air ambiant comme réactif dans la réaction électrochimique plutôt que de stocker des matériaux plus lourds comme dans d'autres systèmes de batteries. Parmi eux, les batteries zinc-air ont été étudiées depuis de nombreuses

années, car ils ont plus d'avantages comme une décharge plateau plat de tension, haute sécurité, faible coût, et longue durée de conservation [14-16]. Cependant, la densité d'énergie spécifique théorique des piles zinc-air est seulement de 1.084 Wh/kg [17], qui ne répond pas aux exigences des nombreuses applications à haute énergie des véhicules électriques.

Par conséquent, de nombreux efforts ont été consacrés aux batteries lithium-air de recharge [13, 18-20]. Le concept de chimie lithium-air a été introduit par Littauer et Tsai chez Lockheed [21] en 1976, mais il a reçu peu d'attention jusqu'à ce qu'un système de batterie lithium-air sur la base de l'électrolyte non aqueux a été présenté par Abraham et al. en 1996 et la rechargeabilité a été explorée par Bruce et al. en 2006 [22, 23]. Ces travaux pionniers ont attiré les attentions dans le monde entier et de nombreux travaux de recherche dans le champ lithium-air ont été déclenchés. Cependant, la batterie actuelle lithium-air (la plupart des recherches en cours sur les batteries lithium-air ont mis l'accent sur l'oxygène pur plutôt que l'air contenant H₂O et CO₂ qui interfère avec le comportement électrochimique désiré) souffre encore d'une densité d'énergie pratique relativement faible par rapport à la densité théorique. De nombreuses études fondamentales et systématiques sont nécessaires pour mûrir ce nouveau système d'énergie électrochimique. Sans aucun doute, la batterie lithium-air est un domaine de recherche clé pour la source d'énergie de la prochaine génération et pourrait apporter des solutions aux véhicules électriques sur le marché à l'avenir.

Actuellement, il y a quatre architectures de batteries lithium-air, qui sont classés en fonction de l'espèce électrolytiques appliquées (aprotique, aqueux, hybride, et tous les électrolytes à l'état solide) [24-27]. Le système aprotique est avantageux car il a été prouvé que le produit de réduction de Li₂O₂ peut être inversée dans les réactifs initiaux de la réaction de réduction d'oxygène (TRO). Ceci est bien nommé la réaction de dégagement d'oxygène (OER) et signifie la capacité de recharge de la batterie lithium-air aprotique. Parce que la batterie de l'air de lithium aprotique a montré promesse de rechargeabilité électrique, cette configuration a attiré le plus d'efforts dans le monde entier par rapport aux autres systèmes d'électrolyte.

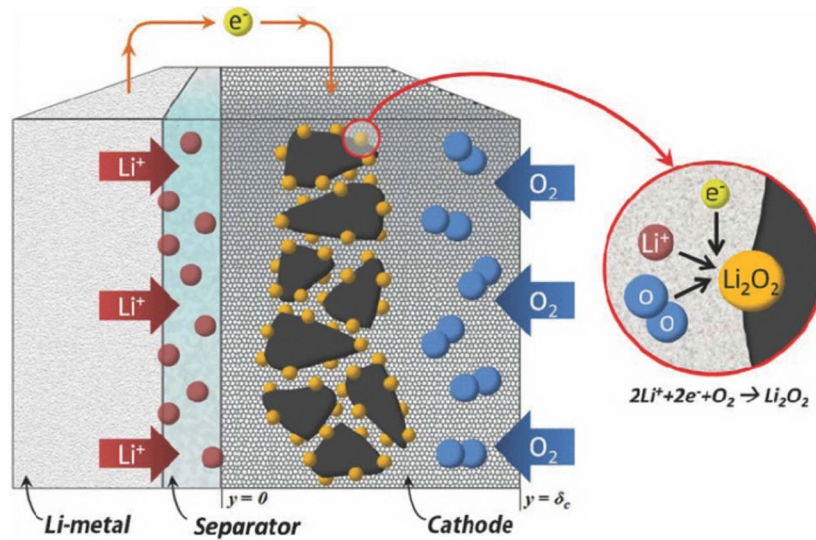


Figure-III.5. Schéma du fonctionnement d'une batterie lithium-Air.

Lors de la décharge d'une batterie lithium-air aprotique, une réaction d'oxydation se produit à l'anode ($\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$). Les électrons passent à travers un circuit externe et les ions lithium provenant de cette réaction réagissent avec l'oxygène pour former Li_2O_2 (et éventuellement Li_2O) dans la cathode. À la cathode, l'oxygène est réduit dans un procédé à deux ou quatre électrons, comme décrit par les réactions suivantes [28-29]:



I-3- Les piles à combustible.

Les limites que présente les batteries Li-ion en termes de capacité ou de densité d'énergie ont poussé les chercheurs à développer de nouveaux dispositifs suivant la voie des batteries Li-air (présentées précédemment) jusqu'aux piles à combustibles. Découverte il y a plus de 170 ans par W. R. Grove [30-32], la technologie des piles à combustible est restée oubliée pendant de nombreuses années. Il a fallu attendre le début des années 90 pour que les recherches reprennent cette technologie. D'une manière générale, la pile à combustible est un générateur d'énergie électrique, il transforme directement l'énergie chimique du combustible en énergie électrique. C'est un système qui ne produit pratiquement pas de nuisances sonores, puisqu'il ne comporte pas de composants mécaniques en mouvement, comme les turbines et les moteurs. De plus, le courant électrique est produit tant que la pile est alimentée conjointement en combustible (hydrocarbures, alcools, biomasse, gaz naturel, hydrogène) et en comburant (oxygène de l'air). Cela rend la pile à combustible différente des batteries, accumulateurs et

autres piles, où se trouve l'énergie stockée sous forme chimique une quantité limitée d'énergie électrique et qui doivent soit être rechargés lorsque c'est possible (batterie de véhicule), soit être remplacés (piles).

Il existe 6 types de piles à combustible (Tableau-III.2) qui se différencient entre elles par leur température de fonctionnement et par l'électrolyte donnant son nom à la pile. Le Tableau-III.2 présente les principales caractéristiques de ces différentes familles de piles ainsi que leurs domaines d'applications. La classification de ces piles à combustible se fait selon la nature de l'électrolyte car celui-ci détermine, d'une part, le type d'ion assurant la conduction ionique et d'autre part, la température à laquelle la pile fonctionne.

Tabelau-III.2. *Types des piles à combustibles.*

| Pile à combustible | Electrolyte | Température °C | Combustible | Comburant | Domaine d'utilisation/ gamme de puissance |
|---------------------------|---|-----------------------|--|------------------------------|---|
| AFC | Alcaline KOH, NaOH | 60-120 | H ₂ pur | Air ou O ₂ pur | Transport spatial et véhicule 1-100kW |
| PEMFC | Membrane à échange de proton (Nafion) | 60-120 | H ₂ pur | Air ou O ₂ pur | Portable, transport, stationnaire 10kW-250kW |
| DMFC | Membrane à échange de proton (H ₂ SO ₄) | 60-120 | CH ₃ OH | Air ou O ₂ pur | Portable, transport 5kW |
| PAFC | Acide phosphorique H ₃ PO ₄ | 150-220 | H ₂ , CH ₄ , CH ₃ OH | Air | Stationnaire 250W-11MW |
| MCFC | Mélange de Li ₂ CO ₃ et de K ₂ CO ₃ | 600-800 | H ₂ , CH ₄ | Air | Stationnaire 1kW-25MW |
| SOFC | Oxyde de zirconium stabilisé ZrO ₂ et Y ₂ O ₃ | 750-1050 | H ₂ , CH ₄ , CH ₃ OH, CO | Air | Stationnaire 500W-10MW |

Les piles à basse température fonctionnent entre 60°C–250°C :

- La pile à combustible alcaline ou alkaline fuel cell (AFC).
- La pile à combustible à membrane échangeuse de proton (polymer electrolyte membrane fuel cell : PEMFC).
- La pile à combustible à méthanol direct (direct methanol fuel cell : DMFC).
- La pile à combustible à acide phosphorique (phosphoric acid fuel cell : PAFC).

Les piles à haute température fonctionnent entre 600°C-1000°C : Piles à combustible de type PEM 13

- La pile à combustible à oxyde solide (solid oxide fuel cell : SOFC).
- La pile à combustible à carbonates fondus (molten carbonate fuel cell : MCFC).

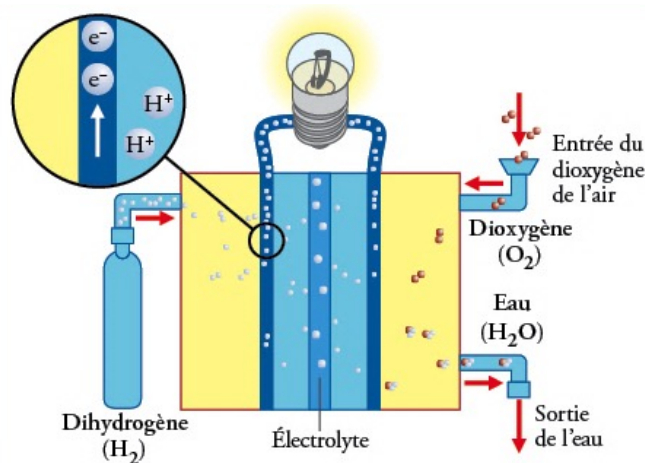


Figure-III.6. Schéma du fonctionnement d'une pile à hydrogène.

II- Elaboration des Nanocobaltites à partir de réactifs non-standards Marocains.

II-1- Elaboration par Sels Fondus.

Les cobaltites de structure spinelles élaborés dans cette partie de thèse sont le LiCo_2O_4 et MnCo_2O_4 , des cobaltites connus d'être largement étudiés pour entrer dans la technologie de stockage d'énergie (batterie Li-ion, Li-Air et Piles à Combustible). Nous allons présenter ci-dessous les travaux faits sur ces deux types de cobaltites dont l'objectif est leurs élaborations à partir de réactifs non-standards marocains moyennant la méthode sels fondus. Les réactifs utilisés pour l'élaboration des deux cobaltites sont des réactifs non-standards extraits de minerais marocains de qualité métallurgique, c'est à dire qu'ils comportent beaucoup d'impuretés, dont l'analyse élémentaire par ICP a donné lieu aux résultats comme le présente le tableau suivant :

Tableau-III.3. Résultats de l'analyse ICP des réactifs non-standards marocains.

| Impureté (%) | MnCO ₃ | CoCO ₃ |
|--------------|------------------------------------|------------------------------------|
| Al | 0,0029 | 0,0073 |
| As | 0,0016 | 0,0003 |
| B | 0,0002 | 0 |
| Ba | 0,0112 | 0,0005 |
| Be | 0,0006 | 0,0006 |
| Bi | 0,0082 | 0,0032 |
| Ca | 0,1 | 0,61 |
| Cd | 0 | 0 |
| Co | 0 | 41 |
| Cr | 0 | 0 |
| Fe | 0,0017 | 0,15 |
| Mg | 0,0172 | 0,0005 |
| Mn | 43,44 | 0,0283 |
| Mo | 0,0001 | 0,0006 |
| Na | 0,55 | 1,79 |
| Ni | 0,0085 | 0,17 |
| Pb | 0,0003 | 0,0007 |
| Sb | 0 | 0 |
| Se | 0,012 | 0 |
| Si | 0,0034 | 0,0128 |
| Sn | 0,0007 | 0,0019 |
| Ti | 0,001 | 0,0005 |
| V | 0,0014 | 0,0012 |
| Zn | 0,0036 | 0,0119 |
| Cu | 0,0023 | 0,0004 |
| | Mn _{0,91} CO ₃ | Co _{0,83} CO ₃ |

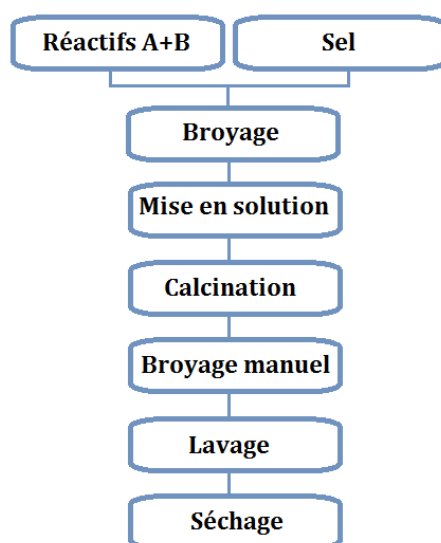


Figure-III.7. Schéma des étapes de la synthèse par sels fondus.

Les nanoparticules de cobaltites élaborées dans ce travail par la méthode sels fondus ont une structure spinelle donc une structure cubique à faces centrées d'anions oxygènes avec une répartition des cations de Co et M (M= Mn, Li) dans les sites tétraédriques (sites A) et octaédriques (sites B) (voir la partie **I** du **Chapitre I**). La Figure-III.7 et le Tableau-III.4 montrent respectivement les différentes étapes et paramètres utilisés lors de l'élaboration des nanocobaltites. On signale que pour des raisons du taux d'abondance faible et voir même inexistant des précurseurs de lithium dans les gisements marocains, on a opté pour un précurseur du lithium de qualité analytique avec un taux de pureté de 99% (LiNO_3) afin d'élaborer le LiCo_2O_4 .

Comme présenté précédemment pour la synthèse par sels fondus dans notre travail, le sel est broyé avec les réactifs pour éliminer tous les agrégats existants avant de passer par une mise en solution pour augmenter l'homogénéité. Ensuite le mélange réactionnel est chauffé pendant une durée bien précise pour la formation du produit final avec les caractéristiques souhaitées. Puis, celui-ci est refroidi jusqu'à température ambiante, broyé manuellement et lavée par l'eau chaude déionisée pour éliminer le sel et enfin séché à 80°C .

Tableau-III.4. Les différents paramètres étudiés.

| Type de Cobaltites | Type de Réactifs | Sel | Rapport Massique $R_s = \frac{\text{Sel}}{\text{Réactifs}}$ | Durée de Broyage | Température de Calcination | Durée de Calcination |
|---------------------------|---|------|---|------------------|---------------------------------|----------------------|
| MnCo_2O_4 | $\text{Co}_{0,83}\text{CO}_3$ + $\text{Mn}_{0,91}\text{CO}_3$ | NaCl | 1 | 150 min | $700\text{-}1000^\circ\text{C}$ | 1h |
| LiCo_2O_4 | $\text{Co}_{0,83}\text{CO}_3$ + LiNO_3 | NaCl | 1 | 150 min | $400\text{-}900^\circ\text{C}$ | 1h |

Comme le montre le Tableau-III.4 ci-dessus, le rapport massique choisi pour l'élaboration des deux nanocobaltites a été fixé à 1. Ce choix s'inspire des résultats qu'on a obtenus précédemment pour la synthèse des nanoferrites par la méthode sels fondus où il s'est avéré que le rapport massique $R_s=1$ est la valeur optimum pour l'obtention d'un produit pure et homogène. En effet, la quantité du sel doit être suffisante pour la saturation des interstices. Lorsque la quantité du sel est trop faible ($R_s \ll 1$), l'effet du sel sera insuffisant pour une bonne diffusion des ions, tandis qu'une très grande quantité du sel ($R_s \gg 1$) provoque deux anomalies :

La première est la séparation des particules des réactifs par sédimentation. Lorsque les particules des réactifs ont des tailles et densités différentes, ils auront des différents taux de sédimentation, ce qui entraînera la séparation des particules et la diminution de la vitesse de réaction.

La seconde est liée à des difficultés au cours du traitement thermique telle que la fixation du sel aux parois du creuset et sa transformation en une masse dure après solidification. Pour cela, une quantité de sel par un rapport massique $R_s=1$ permettra non seulement de contourner ces problèmes mais aussi d'augmenter la vitesse de réaction, de réduire la température de frittage, d'augmenter le degré d'homogénéité et de contrôler la taille et la morphologie des nanoparticules ce qui a contribué à réussite des travaux qu'on a effectués sur les nanoferrites spinelles [33-34].

III- Résultats et Discussions.

III-1- Cobaltite de lithium (LiCo_2O_4).

- Objectif :

Comme on l'a présenté précédemment, le dioxyde de cobalt et de lithium, également appelé oxyde mixte de cobalt et de lithium (LiCoO_2) est bien connu comme une cathode efficace pour les batteries rechargeables. La plupart des cellules Li-ion commerciales utilisent actuellement des phases de LiCoO_2 en raison de leurs haute tension, haute densité d'énergie (~ 500 Wh/kg) et une capacité de recyclage élevée. Le LiCoO_2 possède une structure lamellaire appartenant au groupe d'espace $R\bar{3}m$ que l'on peut représenter par une maille hexagonale ($a_{\text{hex}}=2,815\text{\AA}$; $c_{\text{hex}}=14,01\text{\AA}$) comme le montre la Figure-III.8.

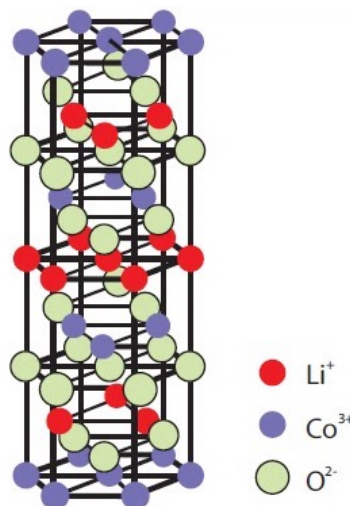


Figure-III.8. Maille hexagonale de la structure de LiCoO_2 .

Les atomes de Li, Co et O forment un empilement de type AB CB et la diffusion du Li^+ peut se faire dans le plan (a,b) entre les feuillets constitués par des plans d'octaèdres CoO_6 . Le volume de la maille élémentaire est de $96,4 \text{ \AA}^3$ et la densité théorique du matériau est de $5,06 \text{ g.cm}^{-3}$ [35]. A une température élevée la phase stœchiométrique de LiCoO_2 se transforme en un mélange de couches HT- LiCoO_2 (HT : haute température) et Co_3O_4 sous dégagement d'oxygène [36]. Cependant il a été récemment montré par la décomposition de LT- LiCoO_2 (LT : Basse température) peut être précéder par la formation de la phase spinelle de LiCo_2O_4 idéal [37], où les ions lithium vont occuper les sites tétraédriques et les ions cobalts vont occuper les sites octaédrique dans une structure spinelle normale dont le groupe d'espace est $\text{Fd}3\text{m}$ (Figure-III.9) [38].

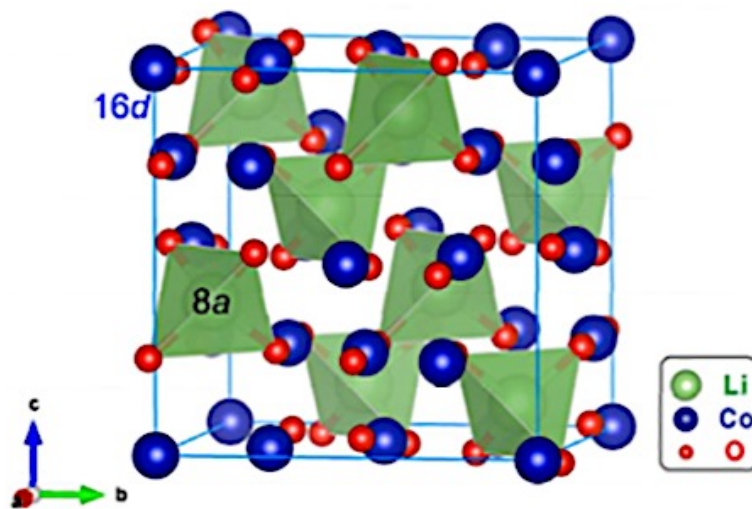


Figure-III.9. Structure spinelle de LiCo_2O_4 .

Par conséquent, on trouve dans la littérature beaucoup de travaux de recherche ayant pour objet la synthèse de LT- LiCoO_2 (à basse température), HT- LiCoO_2 (à haute température) et l'étude de leurs applications dans les batteries. Ces travaux ont affirmé qu'à basse température de traitement, la formation de LT- LiCoO_2 est la plus possible par rapport à la formation de la phase spinelle LiCo_2O_4 . S. Choi et al. [39-40], E. Meza et al. [41] ont montrés qu'il est difficile voire même impossible d'élaborer la phase spinelle de LiCo_2O_4 moyennant les méthodes conventionnelles [42-43]. Donc, il semble nécessaire d'opter pour un nouveau procédé où certaines conditions soient soigneusement contrôlées pour la synthèse de LiCo_2O_4 tel qu'elles sont présentées dans la méthode sels fondus qu'on a développée.

— Résultats et discussions (LiCo_2O_4) :

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a permis d'étudier le comportement thermique du mélange réactionnel (réactifs + Sel) dans une plage de température allant de 20 à 1000°C sous air, avec une vitesse de chauffage de 5°C/min. Le résultat de cette analyse thermique révèle trois pertes de poids (Figure-III.10). La première perte de poids a été d'environ 6% entre 20 et 100°C, liée à l'évaporation des molécules d'eau adsorbées à la surface de la poudre du mélange réactionnel. La deuxième perte d'environ 6,5% de poids située entre 330 et 430°C, est liée au dégagement de CO_2 et NO_2 qui provient de la décomposition des carbonates et des nitrates respectivement pour donner la formation de Co_3O_4 et Li_2O . Ceci favorise l'obtention de la phase spinelle du nanocobaltite de lithium à 400°C, ce qui sera confirmé ultérieurement par les résultats DRX et FTIR. La troisième perte de poids (35,5%) au-dessus de 800°C, est liée à la fusion du sel à 801°C [44-46].

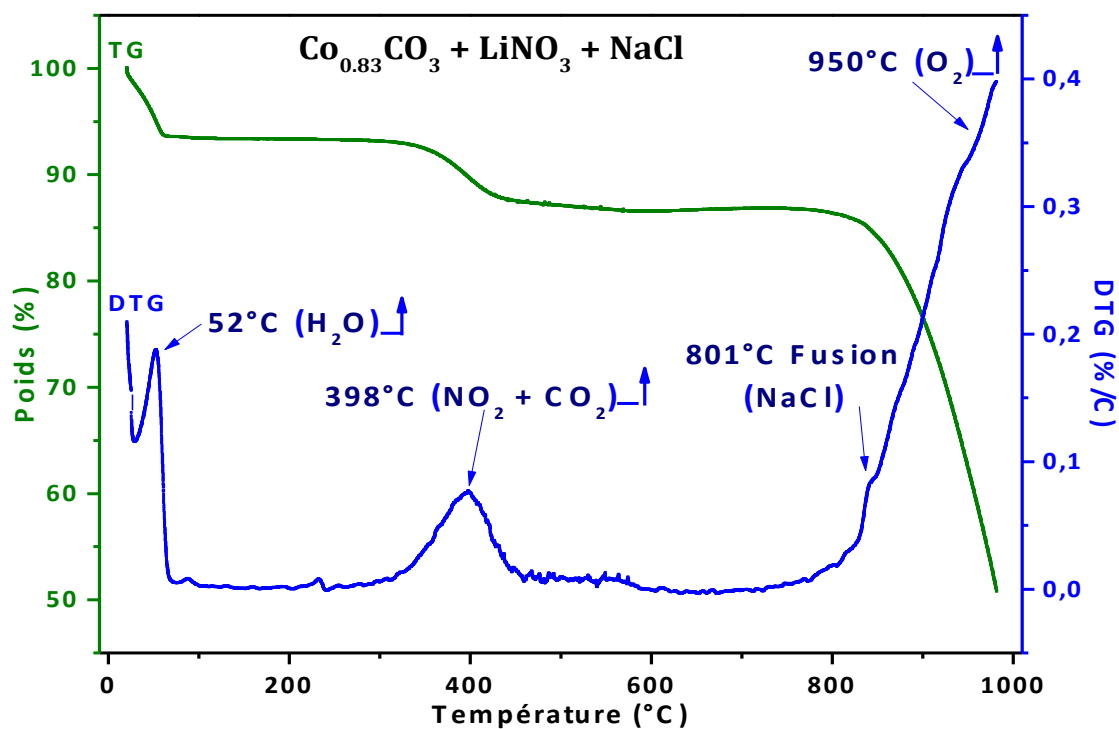


Figure-III.10. Courbes TG et DTG du mélange réactionnel (réactifs + sel) pour LiCo_2O_4 .

Après avoir élaboré plusieurs échantillons à différentes températures de calcination la diffraction de rayons X en très bon accord confirme les résultats obtenus par l'analyse ATG. La Figure-III.11 présente les diffractogrammes X des échantillons élaborés par la réaction en milieu sels fondus à partir des carbonates de cobalt non-standards marocains et les nitrates de lithium. D'après les résultats obtenus et les mesures de la DRX, il s'avère que la phase spinelle de LiCo_2O_4 cristallise après une heure de calcination à 400°C. En effet ce résultat est

très original, en effet selon la littérature (*S. Choi et al.*), il a été signalé que l'obtention de cette phase à basse température est très difficile, car elle nécessite la synthèse de LT-LiCoO_2 lamellaire suivie d'un traitement d'extraction chimique de lithium localisé dans l'espace inter-feuillets, à l'aide d'un acide dilué ou d'un agent oxydant (persulfate de sodium) suivie d'un traitement thermique doux qui permet l'obtention de la phase de LiCo_2O_4 . Dans notre cas on a élaboré le LiCo_2O_4 à 400°C sans passer par la synthèse de LT-LiCoO_2 . Pour mettre en évidence les pics caractéristiques de la phase élaborée (Figure-III.12), le diffractogramme X de LiCo_2O_4 a été superposé à celui de la référence de Co_3O_4 (ICDD 01-071-4921). Car sur la base de données ICDD, la référence présumée attribuée au composé LiCo_2O_4 (ICDD 04-010-5485) est erronée.

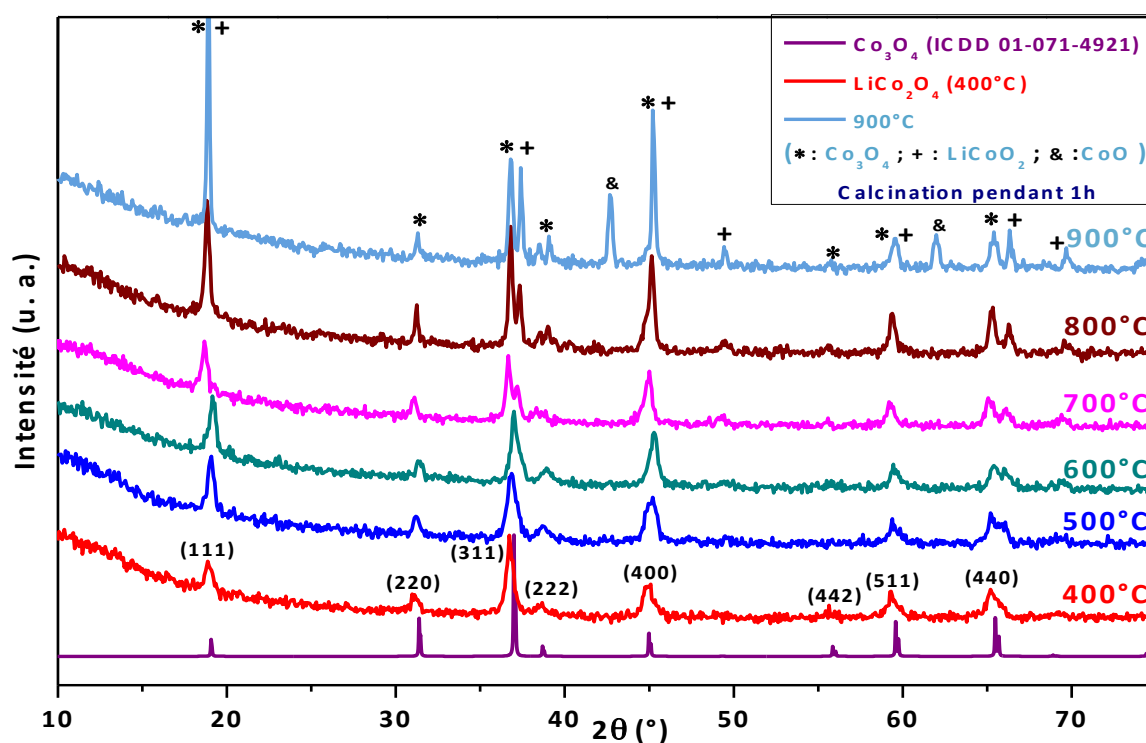


Figure-III.11. Diffractogrammes X des échantillons élaborés à différentes températures.

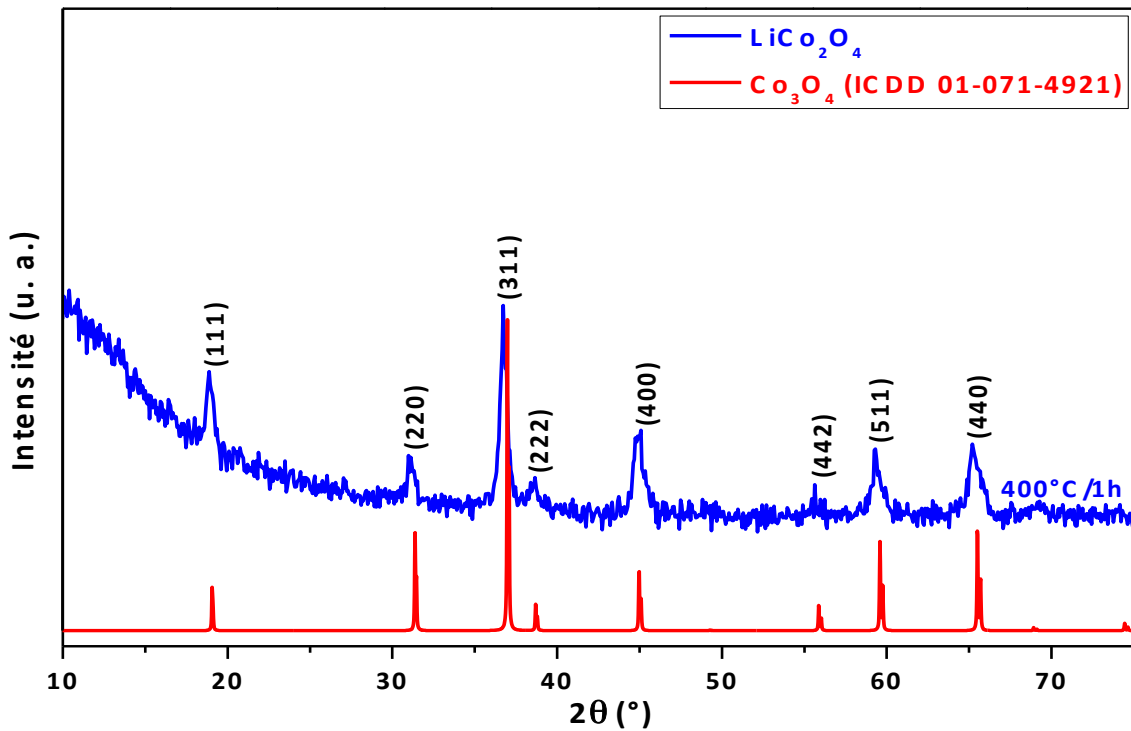


Figure-III.12. Diffractogramme X du LiCo_2O_4 élaboré à partir des carbonates de cobalt non-standards Marocains.

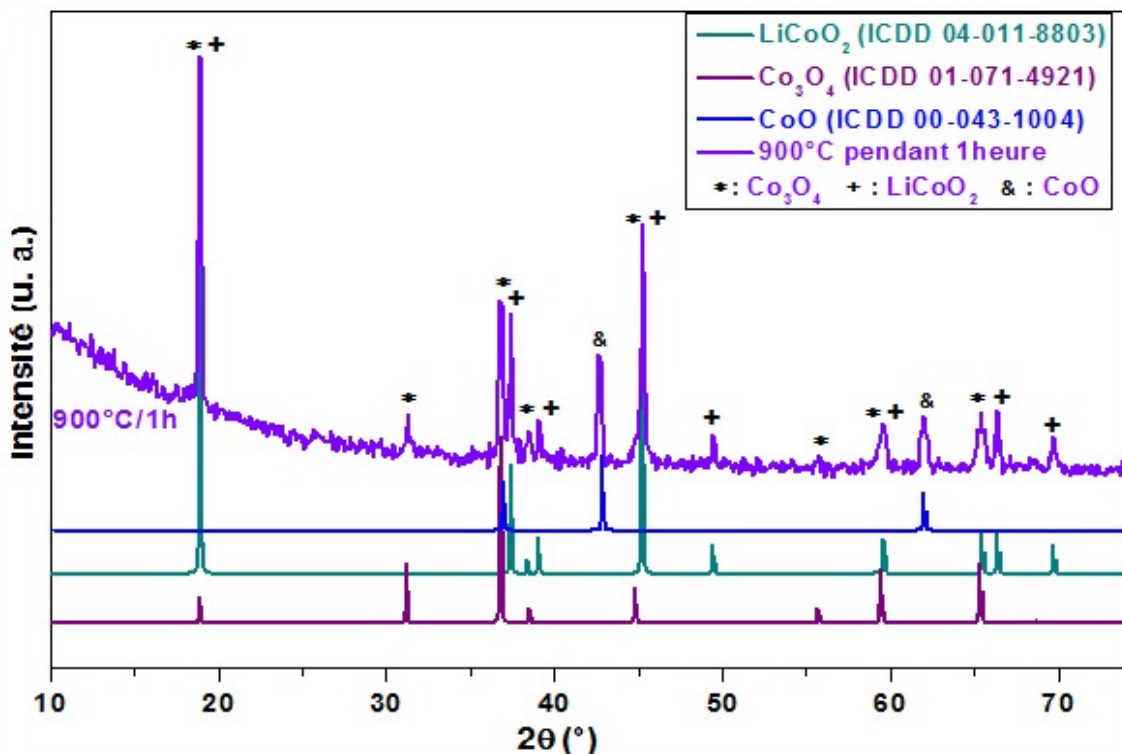


Figure-III.13. Diffractogramme X de l'échantillon élaboré à 900°C .

L'augmentation de la température de calcination au-dessus de 400°C , conduit à l'obtention d'un nano-composite de HT- LiCoO_2 et Co_3O_4 (Figure-III.13) à partir de 800°C . Ceci démontre, qu'en augmentant la température, la phase de LiCo_2O_4 se transforme en

HT-LiCoO₂ et Co₃O₄ comme indiquée dans les travaux de Y. Shao-Horn et al. [47]. Ces hypothèses ont été confirmées en 2011 par Debasish Mohanty et al. [48] et en 2015 par Jae Hyum Shim et al. [43], qui rapportent que lorsque les températures de calcination sont situées entre 400 et 800°C, la diffusion des ions Li⁺ dans les sites tétraédriques et octaédriques de Co₃O₄ permet de former le composé Li_xCo₂O₄ qui se transforme progressivement en HT-LiCoO₂+Co₃O₄, ce qui concorde parfaitement avec le résultat obtenu dans les présents travaux. D'autre part, le suivi du ratio d'intensité des pics (311) et (111) (Figure-III.11) donne des indications sur la transition de phase de LiCo₂O₄ en HT-LiCoO₂+Co₃O₄ (Tableau-III.5). L'intensité du pic (111) augmente proportionnellement avec la température de calcination, jusqu'à ce qu'elle devienne le pic le plus intense au-dessus de 800°C ce qui prouve la formation de HT-LiCoO₂ avec la présence de Co₃O₄ (Figure-III.13). La présence des pics propres à la phase de CoO à 900°C est due à la réduction de Co₃O₄ qui se produit à haute température [49, 39-40, 50, 46].

Tableau-III.5. Rapport d'intensité entre les pics (111) et (311).

| <i>Température de calcination</i> | 400°C | 500°C | 600°C | 700°C | 800°C | 900°C |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| <i>Rapport d'intensité : $\frac{(111)}{(311)}$</i> | 0,711 | 1,061 | 1,071 | 1,053 | 1,065 | 1,338 |

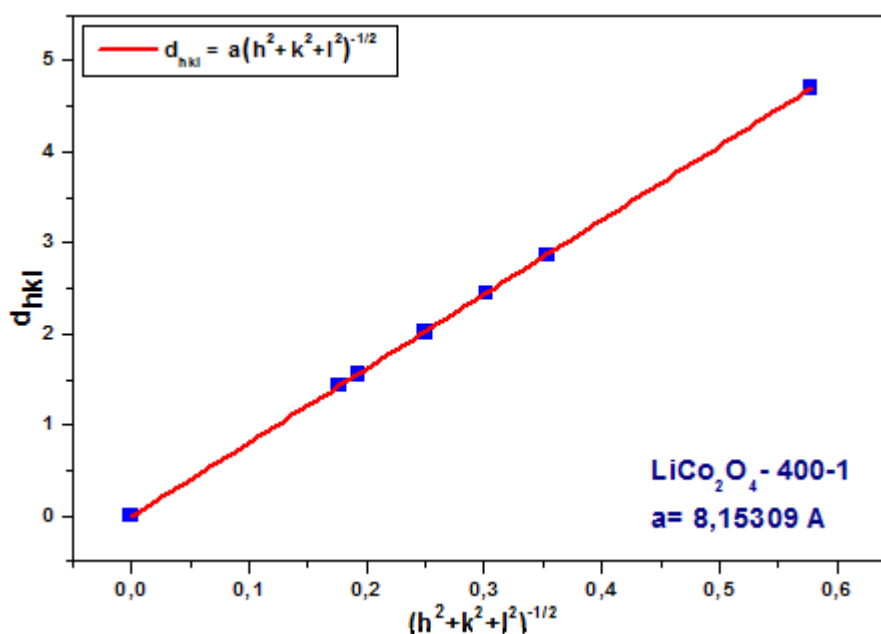


Figure-III.14. Paramètre de maille de l'échantillon 400-1.

Le diffractogramme X de LiCo₂O₄ élaboré à 400°C (Figure-III.12) montre que la phase cristallise dans la structure spinelle cubique avec le groupe d'espace Fd3m. Les pics de diffraction situés à 2θ entre 15 et 70° correspondent respectivement aux plans réticulaires

(111), (220), (311), (222), (400), (422), (511) et (440). On note également qu'aucun pic parasite n'a été observé ce qui montre l'absence totale d'une phase secondaire ou impureté. La taille moyenne des cristallites obtenue par la formule de Debye-Sherrer et le paramètre de maille (a) calculé sont respectivement 19 nm et 8,15309 Å (Figure-III.14). Selon la littérature d'autre paramètre peuvent avoir une influence sur le paramètre de la maille à savoir la pression, la température et la composition chimique employées dans chaque technique de synthèse qui ont un impact direct sur le paramètre de maille (a) telle que montré par H. K. Mao [51], V. N. Morris [52], Yinghao Liu [53] et Humaira Anwar [54], ce qui justifie la variation de la valeur du paramètre de maille calculé pour chaque matrice élaborée par les différentes méthodes (Tableau-III.6) [55-56, 47, 49, 39-40, 57]. De plus, la valeur du paramètre de maille obtenue pour le LiCo_2O_4 élaboré dans le présent travail est en très bon accord (0,3 % de différence) avec de la valeur théorique obtenue par Masanobu Nakayama et al [57] par simulation en utilisant la Méthode GGA. Ainsi le travail expérimental qu'on a présenté ci-dessus vient valider les travaux théoriques sur le LiCo_2O_4 .

Tableau-III.6. Paramètre de maille de LiCo_2O_4 préparé par plusieurs méthodes.

| Méthodes de Synthèses | Paramètre de Maille (Å) | Références |
|--------------------------------------|-------------------------|-------------------------------|
| Présent travail "Sels Fondus" | 400-1[Rs=1] : 8,15309 | [Présent travail] |
| Modélisation (Méthode GGA) | 8,1592 | Masanobu Nakayama et al. [57] |
| Sol-Gel | 8,046 | O. Peña et al.[56] |
| Voie Solide | 7,995 | Y. Shao-Horn et al. [47] |
| | 7,992 | R. J. Gummow et al. [49] |
| Extraction du Li de LiCoO_2 | 8,0046 | S. Choi et al. [39] |
| Décomposition Thermique | 8,025 | E. Meza et al. [41] |
| | 8,067 | Juan Luis Gautier et al. [55] |

- Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) :

La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été utilisée pour confirmer la formation de la structure spinelle LiCo_2O_4 par la présence de bandes spécifiques à cette structure et de contrôler la pureté du nanomatériau en détectant les bandes d'absorption propres aux phases parasites (Figure-III.15). D'après la littérature, Debasish Mohanty [48], Thandavarayan Maiyalagan [46], Erika Meza [41], P. W. Anderson [58] et autres, il a été montré que les sites tétraédriques de LiCo_2O_4 sont occupés par les ions de lithium (Li^+), tandis que les sites octaédriques sont occupés par les ions de cobalt (Co^{3+}) et (Co^{4+}). De plus l'étude magnétique faite par Debasish Mohanty et al. sur Co_3O_4 et LiCo_2O_4 confirme la présence des ions Co^{4+} . Soulignons que les propriétés physico-chimiques sont en étroite compétition avec les états d'oxydation du cobalt, $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$, est tributaire principalement des conditions de synthèse et les traitements thermiques.

Sur le spectre FTIR de LiCo_2O_4 élaboré, trois bandes d'absorption infrarouge ont été observées dans la gamme spectrale située entre 400 et 700 cm^{-1} . Celles-ci sont liées à la présence de trois environnements structuraux différents.

Les deux bandes situées à 571 et 664 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation des liaisons cobalt-oxygène. Selon l'état de l'art la bande située à 663 cm^{-1} est attribuée à la liaison $\text{Co}^{3+}-\text{O}$ et celle située à 570 cm^{-1} est attribuée à $\text{Co}^{4+}-\text{O}$ dans les sites octaédriques. Tandis que la bande d'absorption située à 448 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation des liaisons $\text{Li}-\text{O}$ dans les sites tétraédriques [40, 49, 59, 60-64]. Aucune autre bande parasite qui peut être attribuée aux impuretés n'est observée dans le spectre IR, ce qui confirme la haute pureté et homogénéité de la poudre de nanocobaltite de lithium (LiCo_2O_4) élaborée à 400°C par les carbonates de cobalt non-standards marocains. Ceci est en très accord avec les résultats obtenus par diffraction des rayons X (Figure-III.12).

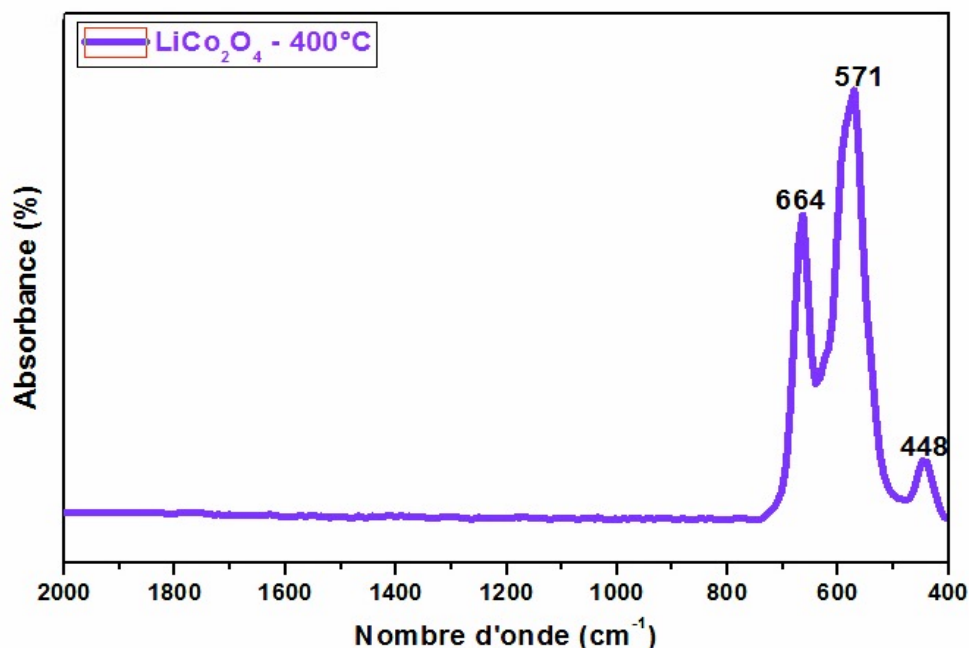


Figure-III.15. Spectre FTIR de LiCo_2O_4 élaborée à partir des carbonates de cobalt non-standards Marocains.

La Figure-III.16 regroupe les spectres IR des échantillons élaborés. Les analyses IR montre la transformation du LiCo_2O_4 spinelle en HT- LiCoO_2 — Co_3O_4 nano-composite. Il est bien clair que la bande d'absorption de Li—O à 448 cm^{-1} diminue et disparaît au-dessus de 600°C ce qui se traduit par la décomposition totale de LiCo_2O_4 à cette température. Par ailleurs, on remarque le début de la formation de HT- LiCoO_2 à 700°C avec la présence de Co_3O_4 par les deux bandes d'absorption [45, 65-66]. Soulignons que l'intensité des bandes d'absorption augmente à 900°C , indiquant ainsi la présence de HT- LiCoO_2 . Les deux bandes d'absorption à 900°C sont attribuées aux vibrations d'élongation des liaisons Co—O et la déformation des liaisons O—Co—O dans les CoO_6 octaédriques propres dans HT- LiCoO_2 [67-70]. L'analyse de ces résultats IR sont également en accord avec les résultats obtenus par diffraction des rayons X.

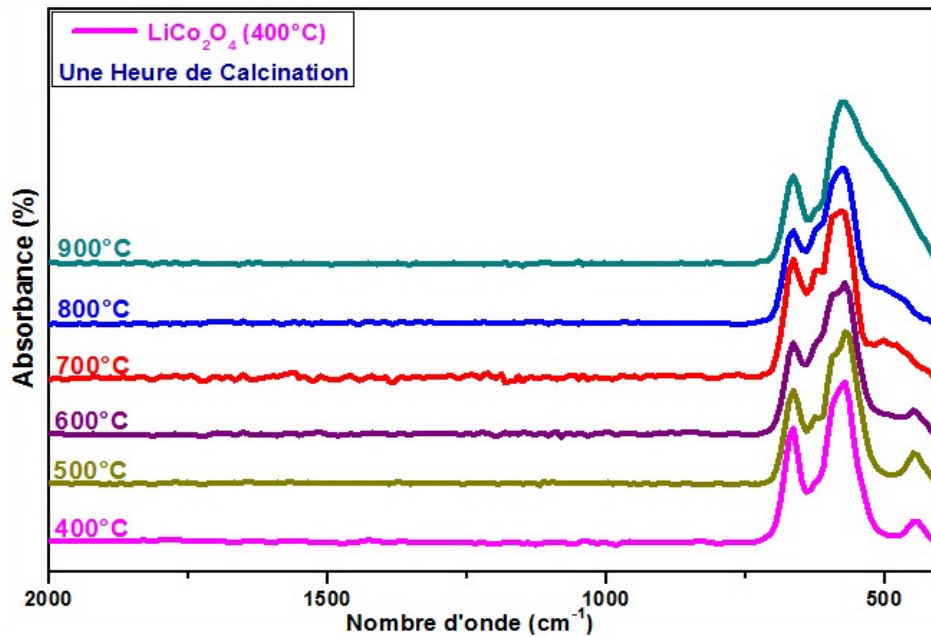


Figure-III.16. Spectres IR des échantillons élaborés entre 400 et 900°C.

- Microscope Électronique à Transmission (MET) :

L'observation des images obtenues par Microscope Électronique à Transmission montre que la taille des nanoparticules suit une distribution allant de 11 nm jusqu'à 55 nm avec une taille moyenne de 29 nm. De plus, on remarque que la majorité des nanoparticules ont une forme de polyèdre, ainsi que la présence de quelques nanoparticules de forme cubique. D'autre part, le spectre EDX (Figure-III.18), révèle la présence des pics propres au cobalt (Co) dans la matrice LiCo_2O_4 en pourcentage atomique proche de celui obtenu par le calcul théorique (Tableau-III.7). Par contre la légèreté atomique du lithium rend sa détection très difficile. Ce résultat prouve d'avantage que la poudre du LiCo_2O_4 obtenue ne présente aucune trace d'impureté. Les deux pics énergétiques de Cu et C sont propres à la composition chimique de la grille, autrement dit du porte-échantillon utilisé lors de l'analyse par la sonde de l'EDX.

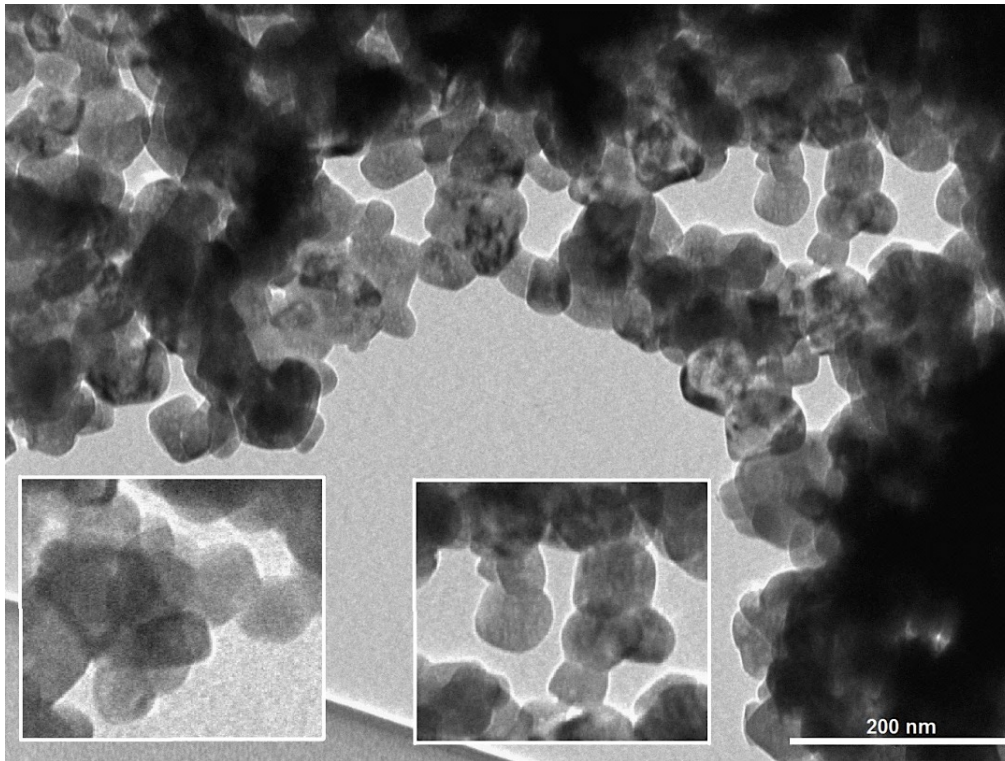


Figure-III.17 : Images MET des nanoparticules de LiCo_2O_4 élaborées à partir des carbonates de cobalt non-standards Marocains.

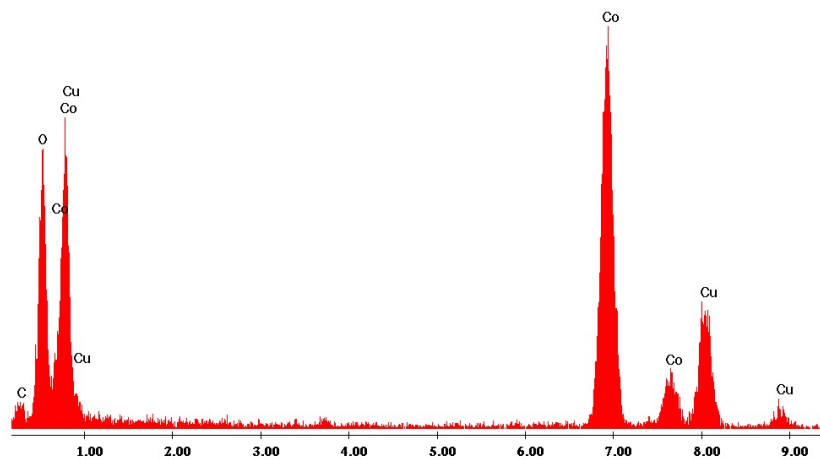


Figure-III.18. Diffractogramme EDX de LiCo_2O_4 élaboré à partir des carbonates de cobalt non-standards Marocains.

Tableau-III.7. Pourcentage théorique et expérimental des éléments de LiCo_2O_4 .

| Elément chimique | % calculé | % expérimental |
|------------------|-----------|----------------|
| Co | 62,42 | 50,9 |
| O | 33,91 | 49,1 |

III-2- Cobaltite de manganèse (MnCo_2O_4).

- Objectif :

Au cours des dernières années, les batteries Li-Air et piles à combustibles ont attirées une attention considérable en tant que potentiels dispositifs de stockage d'énergie en raison de leur haute densité d'énergie théorique nettement supérieure à celle des batteries lithium-ion classiques [71-74]. De nombreuses études ont été établies pour développer les batteries Li-Air et Piles à combustibles afin d'améliorer leurs performances telles que celles réalisées sur la cathode (électrode positif), à savoir l'utilisation des métaux précieux et leurs alliages, [75-77] nanotubes de carbone et le graphène [78-81], les oxydes de métaux de transition [82-83], etc. Parmi eux, les oxydes de métaux de transition ont attiré une grande attention en raison de leurs hautes activités catalytiques, faible coût et respect de l'environnement. Les oxydes de métaux de transition typiques tels que Co_3O_4 , MnO_4 , MnCo_2O_4 et NiCo_2O_4 ont été rapportés comme des cathodes efficaces et promettant pour ces types de dispositifs de stockage [84-85].

Récemment la phase MnCo_2O_4 de structure spinelle est devenu un matériau très demandé pour être utilisé comme électrodes de piles à combustible et de batteries Li-Air et pour son comportement magnétique inhabituel [86-90]. Il présente essentiellement des propriétés électroniques, magnétiques et catalytiques intéressantes ce qui a permis son utilisation dans une variété d'applications. L'utilisation de MnCo_2O_4 dans les piles à combustible et batteries Li-Air est dû aux intéressantes performances électrochimiques, celles-ci est renforcée par la complémentarité et la synergie du Co et Mn dans le processus de charge et décharge [91]. Cela a été prouvé par plusieurs exemples. J. Li et al [92], qui ont présentés des microsphères de MnCo_2O_4 et ont montré une grande capacité de charge initiale de 1119 mAh/g à 400 mA/g. L. Li et al [93], ont travaillé sur des nanofils de MnCo_2O_4 qui offrent une capacité de décharge spécifique initiale de 1288,6 mAh/g et une capacité de rétention réversible de 92,7% après 50 cycles à 100 mA/g.

Le MnCo_2O_4 est un matériau de structure cubique spinelle complètement inversée contenant des positions de Wyckoff avec les cations de cobalt et de manganèse situées à des positions 8a, de coordination tétraédrique avec l'oxygène, et aux positions 16d de coordinations octaédriques avec l'oxygène, où l'oxygène est situé aux positions 32e [94]. Une caractéristique intéressante dans le composé MnCo_2O_4 est l'existence de fluctuations de valence des atomes de Co et Mn qui peuvent alors se déplacer entre les sites tétraédriques et octaédriques,

présentant plusieurs états d'oxydation coexistant dans le matériau [95], alors qu'un effet Jahn-Teller provoque la distorsion des octaèdres d'oxygène due à l'échange des interactions $Mn^{3+}-Mn^{4+}$ [96-98], ce qui nous amène au système $Mn_xCo_{3-x}O_4$ avec $0 \leq x \leq 3$. Ce système varie selon la valeur de x , donc le composé $Mn_xCo_{3-x}O_4$ peut être décrit comme ayant deux extrémités, à savoir, Co_3O_4 ($x=0$) qui possède une structure spinelle normale avec le groupe d'espace $Fd3m$ ($Co^{2+}[Co^{3+}]_2O_4$) [99], et Mn_3O_4 ($x=3$) de structure tétragonale avec le groupe d'espace $I4_1/amd$ ($Mn^{2+}[Mn^{3+}]_2O_4$) [100]. Donc si les cations de cobalt sont les majoritaires dans le composé $Mn_xCo_{3-x}O_4$ aura une structure cubique spinelle ($x \leq 1,3$), par contre si ce sont celles du manganèse ($x \geq 1,9$) alors il aura une structure tétragonale spinelle car les cations Mn^{3+} ont tendance à préférer dans les sites octaédriques et la croissance de leur concentration induit une distorsion Jahn-Teller de la géométrie octaédriques idéal de CoO_6 [101], ce qui donne naissance à la structure tétragonale spinelle (Figure-III.19). De ce fait, à une valeur de $1,3 < x < 1,9$ les deux phases spinelle cubique et tétragonale vont coexister [102].

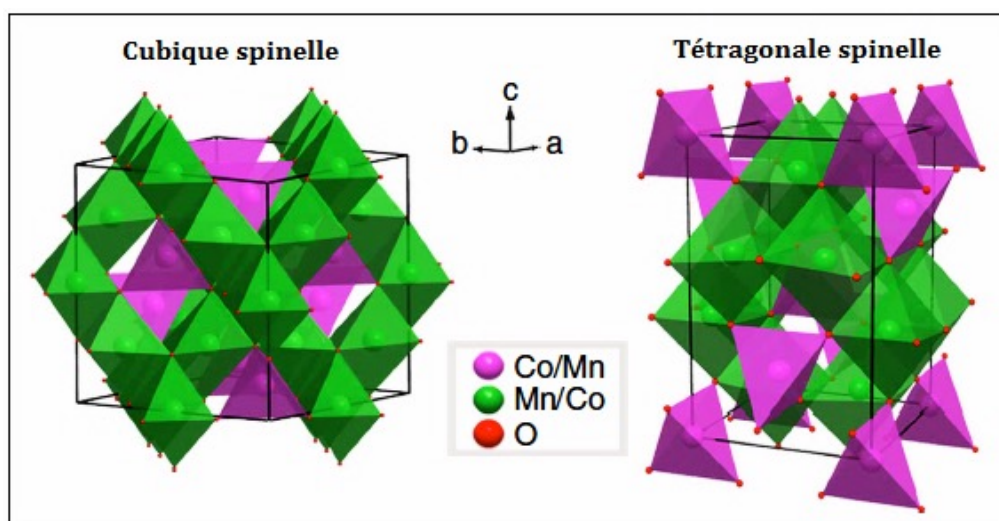


Figure-III.19. Structures spinelle de $Mn_xCo_{3-x}O_4$.

Tableau-III.8. *Distribution cationique de MnCo₂O₄ selon la littérature.*

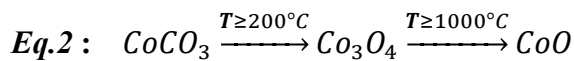
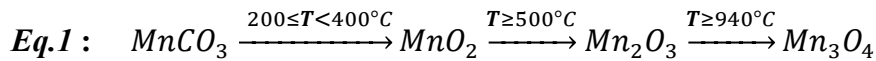
| Méthodes employées | Distributions cationiques | Références |
|---|---|--|
| Conductivité Electronique. | $Co^{2+}[Co^{2+}Mn^{4+}]O_4^{2-}$ ou $Co^{3+}[Co^{3+}Mn^{2+}]O_4^{2-}$ | Kolomiets et al. [103] Gubanov et al. [104] |
| Mesures Magnétiques. | $Co^{2+}[Co_{2-x}^{3+}Mn_x^{3+}]O_4^{2-}$ | Wickham and Croft et al. [105] |
| Mesures Magnétiques. | $Co^{2+}[Co^{2+}Mn^{4+}]O_4^{2-}$ | Blasse et al. [106] |
| Diffraction de neutrons et le magnétisme. | $Co^{2+}[Co_{2-x}^{3+}Mn_x^{3+}]O_4^{2-}$ | Boucher et al. [107] |
| Déterminations raffinés à base de cristallographie aux rayons X, analyse thermogravimétrie, analyse thermique différentielle, la conductivité et la puissance d'oxydation globale. | $Co^{2+}[Co^{3+}Mn_{0,35}^{2+}Mn_{0,29}^{3+}Mn_{0,36}^{4+}]O_4^{2-}$ ou $Co^{2+}[Co_{0,95}^{3+}Mn_{0,04}^{2+}Mn_{0,50}^{3+}Mn_{0,46}^{4+}\square_{0,05}]O_4^{2-}$ avec \square cation vacant | Gautier et al. [108-109] |

La structure la plus stable de Mn_xCo_{3-x}O₄ est la structure cubique spinelle ($0 \leq x \leq 3$) [112]. En revanche, les chercheurs ne se sont pas mis d'accord sur une seule distribution cationique pour MnCo₂O₄. En effet, diverses distributions cationiques ont été proposées dans la littérature moyennant diverses méthodes (Tableau-III.8). Toutefois, plusieurs travaux récents ont étudié la phase Mn_xCo_{3-x}O₄ par XPS, et ont montré que la présence des deux couples Co²⁺/Co³⁺ et Mn²⁺/Mn³⁺ ou Mn⁴⁺ selon les différents paramètres de la synthèse et les traitements thermiques, jouent un rôle crucial et peuvent influencer directement l'apparence et/ou une combinaison de ces couples [101, 110-113]. D'ailleurs, Bordeneuve et al. [114], a montré que dans le composé Mn_xCo_{3-x}O₄ de nombreux états de valence sont possibles lorsque Mn entre dans la structure spinelle pour occuper les positions de Co. Ríos et al. [115] ont étudié l'ensemble de la composition de Mn_xCo_{3-x}O₄ à partir de $x=0$ jusqu'à $x=3$, et ont pu montrer l'existence de nombreuses combinaisons possibles de valence pour Co et Mn, en précisant que les ions Co²⁺ et Mn²⁺ (le cas échéant) devraient occuper les sites tétraédriques (A) où comme le Co³⁺, ions Mn³⁺ et Mn⁴⁺ devraient occuper les sites octaédriques (B). Ainsi, les positions occupées par les éléments Co et Mn dans la structure spinelle sont fortement tributaires de la procédure de synthèse. Dans cette partie du **Chapitre III**, nous allons étudier

l'élaboration de $MnCo_2O_4$ à partir des réactifs non-standards marocains moyennant la méthode des sels fondus.

— Résultats et discussions ($MnCo_2O_4$) :

La Figure-III.20 présente le comportement thermique du mélange réactionnel (réactifs +sels) utilisé pour l'élaboration de $MnCo_2O_4$. Le mélange a été chauffé à une température allant de 25°C jusqu'à 1000°C avec une vitesse de chauffe de 5°C/min. D'après les résultats, on peut distinguer une perte totale de 45% en poids obtenue selon trois étapes. La première perte est due à l'évaporation des molécules d'eau adsorbées sur la surface de la poudre du mélange réactionnel. La deuxième et la troisième perte sont causées chacune par deux transformations chimiques présentées par les équations suivantes :



Les deux premières transformations chimiques (*Eq.1*) se produisent entre 200 et 400°C où le $CoCO_3$ et $MnCO_3$ se décomposent respectivement en Co_3O_4 et MnO_2 provoquant ainsi le dégagement du dioxyde de carbone (CO_2). Tandis qu'à une température au-dessus de 800°C le sel $NaCl$ fond et le Mn_2O_3 se réduit en Mn_3O_4 (*Eq.1*) [116-120]. Cette analyse thermogravimétrique nous a révélée plusieurs informations sur le comportement thermique du mélange réactionnel sur la nature chimique des réactifs en fonction de la température.

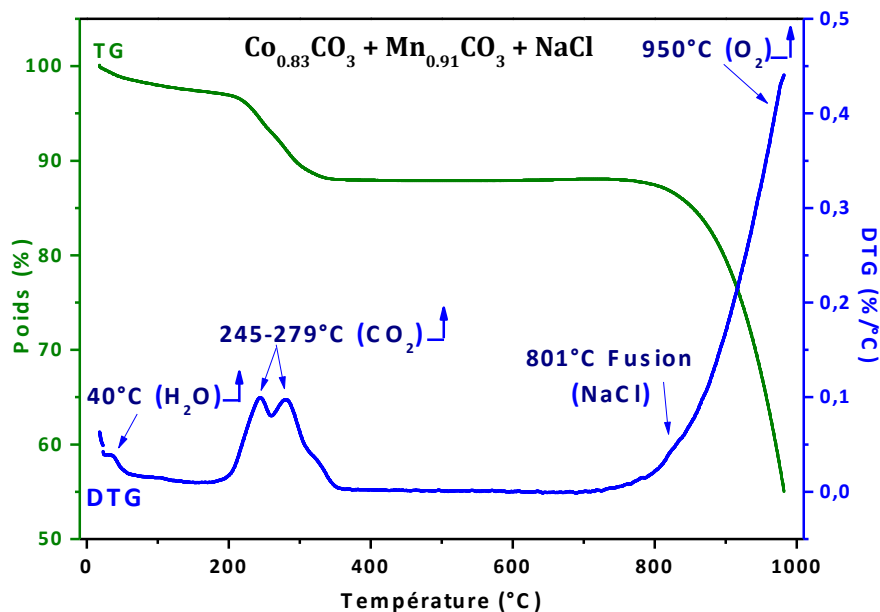


Figure-III.20. Courbes TG et DTG du mélange réactionnel (réactifs + sel) pour $MnCo_2O_4$.

D'après les résultats obtenus par ATG la phase de cobaltite de manganèse va probablement se cristalliser aux environs de 800°C, pour cela on a choisi quatre températures de traitement thermique (700, 800, 900, 1000°C) afin d'élaborer le MnCo₂O₄. L'analyse DRX a été effectuée sur les quatre échantillons élaborés pour confirmer la formation de la structure MnCo₂O₄ et d'identifier les éventuelles structures parasites possibles. Les diffractogrammes X obtenus sont représentés dans la Figure-III.21. Le traitement thermique à 700°C pendant 1 heure ne fournit pas l'énergie nécessaire pour la cristallisation de la phase de MnCo₂O₄, tandis qu'au-dessus de 800°C, on voit clairement la formation de MnCo₂O₄ ce qui confirme les résultats obtenus par ATG. Les trois diffractogrammes X des échantillons calcinés pendant 1 heure à 800, 900 et 1000°C présentent les pics caractéristiques de la structure spinelle cubique de MnCo₂O₄ ayant un groupe spatial Fd3m selon la fiche ICDD (00-023-1237). Ces pics de diffraction de 2 θ entre 15 et 65° correspondent aux plans réticulaires de la phase spinelle (111) (220) (311) (222) (400) (422) (511) et (440).

Ce résultat confirme une autre fois notre choix de travailler par un rapport massique Rs=1 qui illustre le rôle primordial du sel NaCl pour la diffusion des cations dans le milieu réactionnel. A une température de 700°C, le sel (NaCl) n'a pas atteint le point de fusion qui favorise la diffusion des cations et en conséquence pas de cristallisation donc aucun pic de la phase de MnCo₂O₄ n'est détecté par l'analyse DRX, et c'est totalement l'inverse qui se produit à une température égale ou supérieure à 800°C.

Les paramètres de maille et les tailles moyennes des cristallites calculés des trois échantillons purs de MnCo₂O₄ sont relativement en très bon accord avec ceux trouvés dans la littérature [121-124], (Tableau-III.9). L'intensité des pics de diffraction augmente avec la température de recuit, ce qui signifie que la taille des particules augmente avec la température de recuit, cela est confirmé par la taille des cristallites calculée par la méthode de Debye-Sherrer (Tableau-III.9) et par les résultats de l'analyse du microscope à effet tunnel (MET) (Figure-III.24).

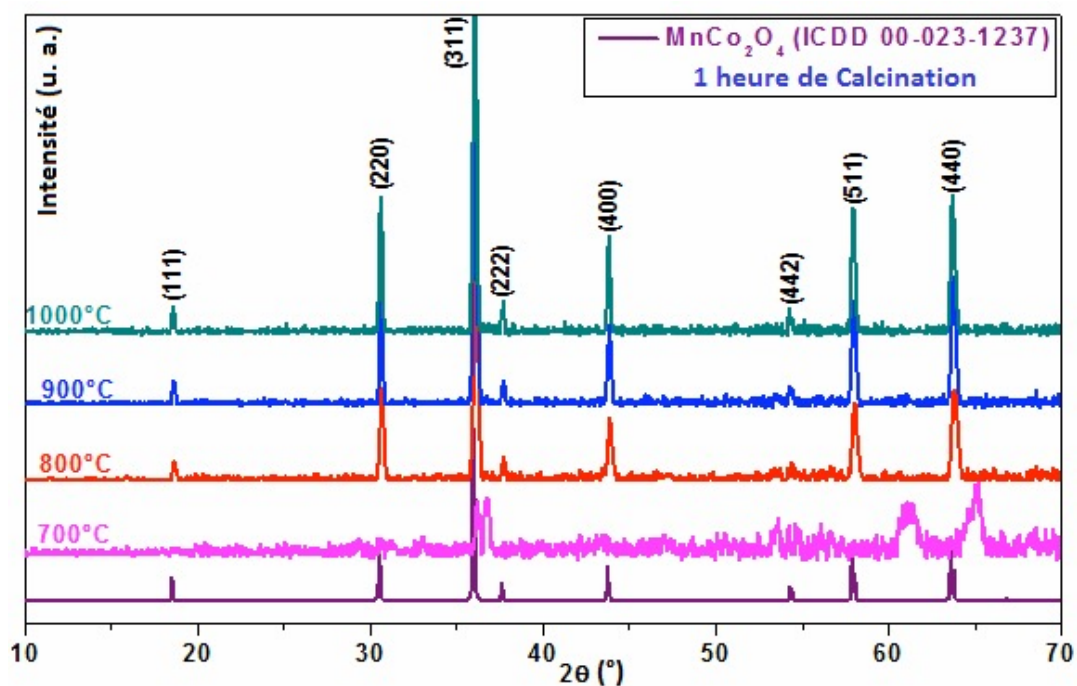


Figure-III.21. Diffractogrammes X des échantillons calcinés pendant 1 heure à 700, 800, 900 et 1000°C.

Tableau-III.9. Paramètres de maille $MnCO_2O_4$ préparé par plusieurs méthodes.

| Méthodes de Synthèses | Paramètre de Maille (Å) | Taille des Particules (nm) | Références |
|----------------------------------|-------------------------|----------------------------|------------------------------|
| Présent travail “Sels Fondus“ | 800-1[Rs=1] : 8,242 | 29 | [Présent travail] |
| | 900-1[Rs=1] : 8,242 | 38 | |
| | 1000-1[Rs=1] : 8,278 | 41 | |
| Solvothermale | 8,269 | 10 – 13 | Chaochao Fu et al. [121] |
| | 8,269 | 15.5 | Le Yu et al. [123] |
| | 8,121 | 20 – 25 | N. Padmanathan et al. [125] |
| Sono-chimique | 8,25 – 8,28 | 11 – 15 | Eunjik Lee et al. [121] |
| Voie Solide | 8,269 | | N. V. Gavrilov et al. [126] |
| Coprécipitation | 8,226 | 11 | O. I. Gyrdasova et al. [124] |
| | 8,089 | 13 | Edmundo Rios et al. [127] |
| Décomposition Thermique | 8,137 | — | D. Stoilova [128] |
| | 8,211 | — | |

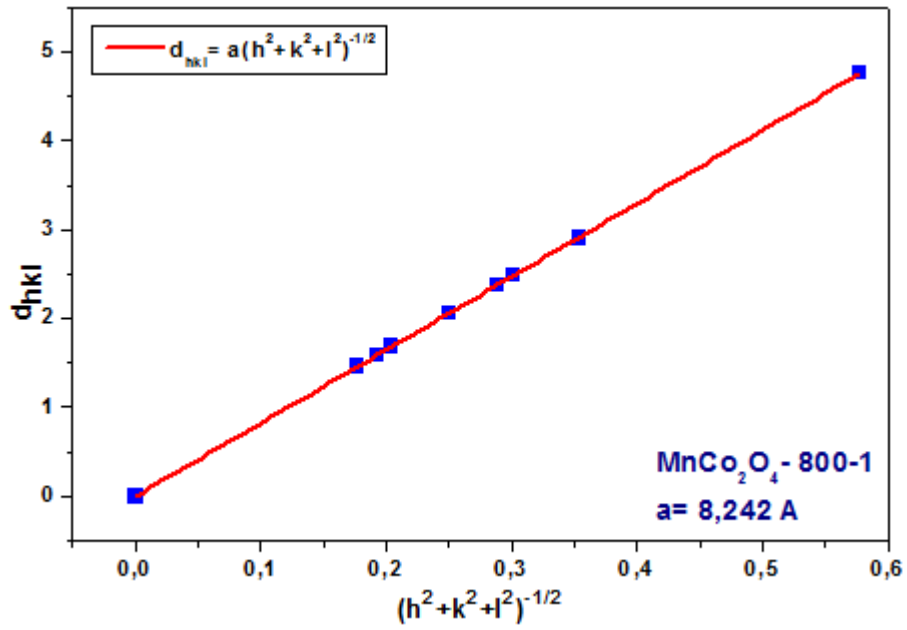


Figure-III.22.a. Paramètre de maille de l'échantillon 800-1.

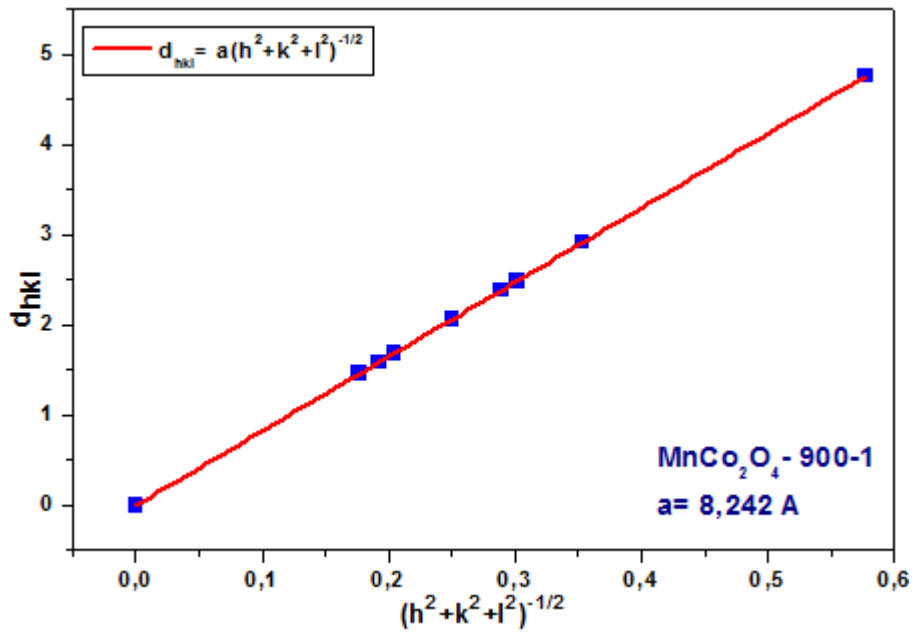


Figure-III.22.b. Paramètre de maille de l'échantillon 900-1.

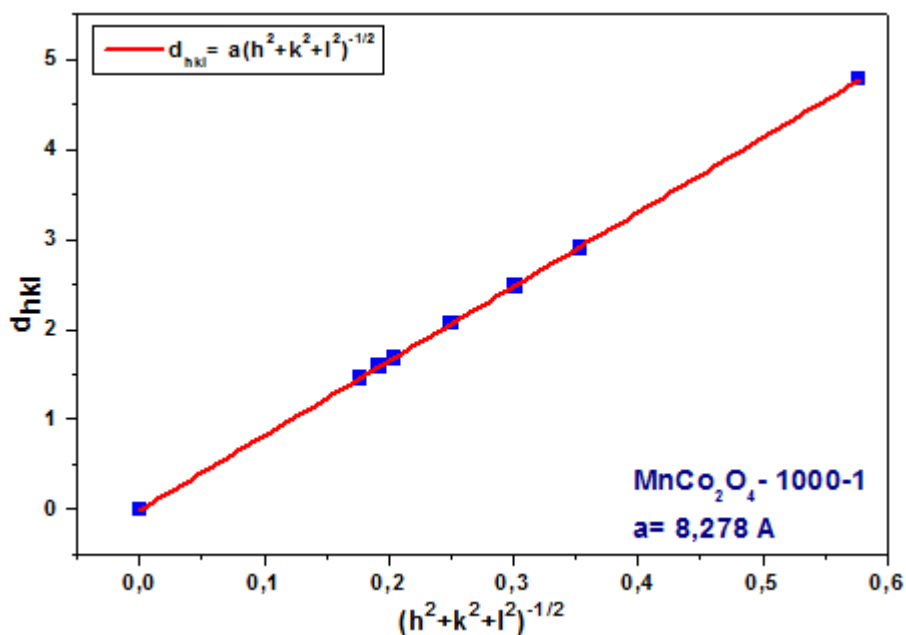


Figure-III.22.c. Paramètre de maille de l'échantillon 1000-1.

- Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a été réalisée sur les trois échantillons de MnCo₂O₄ obtenus à 800, 900 et 1000°C. Cette analyse qui a pour but la détection des bandes infrarouges de la phase de MnCo₂O₄ et d'éventuelles phases parasites amorphe existantes dans les échantillons. La Figure-III.23 présente les spectres FTIR obtenus par une analyse allant de 400 à 2000 cm⁻¹ à température ambiante. Deux bandes d'absorption sont visibles entre 500 et 700 cm⁻¹, situées exactement à 548 et 633 cm⁻¹. Ces deux bandes d'absorption sont caractéristiques de la structure cubique spinelle de MnCo₂O₄. La première bande est attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons M—O des sites octaédriques, tandis que la deuxième est attribuée à ceux des sites tétraédriques [125, 129]. Comme il été signalé précédemment, il est très difficile de déduire la distribution cationique de MnCo₂O₄ sans avoir recouré à une analyse par XPS. Pour cela, on a lié les résultats obtenus par ATG avec les distributions cationiques probables. En effet, lors d'une calcination au-dessus de 800°C on aura la présence des cation Co²⁺, Co³⁺ propre à Co₃O₄ et Mn²⁺, Mn³⁺ ou Mn⁴⁺ propre à Mn₃O₄. Cela a été rapporté par plusieurs travaux [130-132] tels que celui de D. Stoilova et al. [131], en effet, ils ont étudiés le Mn_xCo_{3-x}O₄ de différentes valeurs de x moyennant la FTIR, et par conséquent, ils ont conclus qu'à une température supérieure à 700°C les cations Mn²⁺ vont avoir tendance à s'oxyder en Mn³⁺ et que plus la concentration de Mn augmente dans les sites octaédriques plus le paramètre de maille va augmenter ce qui

est le cas pour les échantillons de $MnCo_2O_4$ élaborés dans le présent travail. Donc la distribution cationique la plus probable dans notre cas est $Co^{2+}[Co^{3+}Mn^{3+}]O_4^{2-}$.

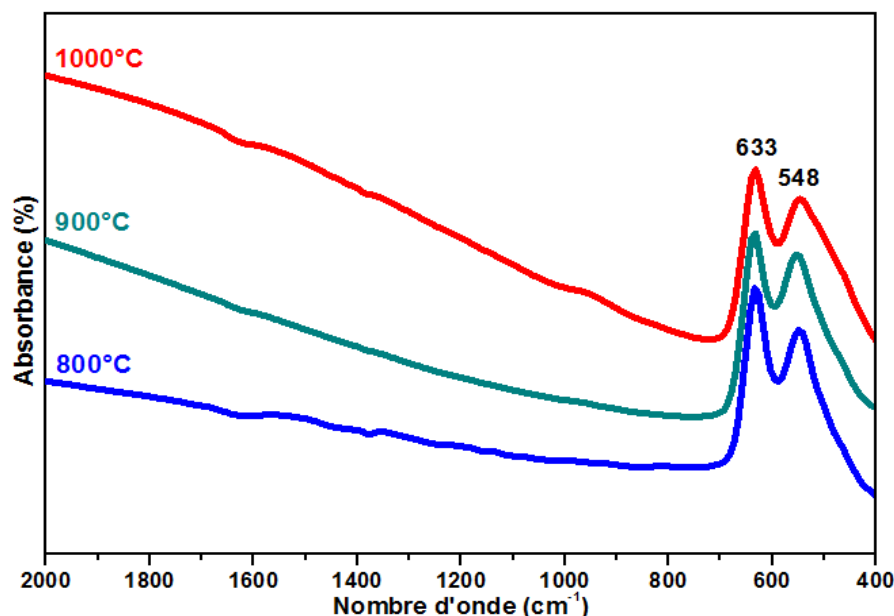


Figure-III.23. Spectres FTIR des échantillons élaborés à 800, 900 et 1000°C.

La distribution des tailles des particules des trois échantillons de $MnCo_2O_4$ a été étudiée grâce au Microscope Electronique à Transmission (MET). Les Figure-III.24.a, b et c montre les images MET respectivement des échantillons élaborés à 800, 900 et 1000°C, et le Tableau-III.10 regroupe les différentes informations sur la tailles des nanoparticules. Il est bien clair que la majorité des nanoparticules sont de forme hexagonale et la taille des nanoparticules est proportionnelle augmente avec la température de calcination jusqu'à même donner naissance à des microparticules à une température de 1000°C, ce qui confirme le résultat obtenu par les calculs faite par les données DRX. L'analyse de plusieurs images pour chaque échantillon nous a révélée l'existence de quelques nanoparticules sous forme sphérique dans l'échantillon obtenu à 800°C. Ce résultat est en accord avec plusieurs études dans la littérature [133-134]. On remarque aussi la présence de quelques nanoparticules agglomérées résultants de l'augmentation de la température de calcination. En effet, avec l'augmentation de la température, les nanoparticules s'agglomèrent, et par conséquent quelques nanoparticules s'attachent l'une avec les autres formant ainsi des agglomérés.

Tableau-III.10. Distribution des tailles des particules de $MnCo_2O_4$.

| T (°C) | 800 | 900 | 1000 |
|-------------------------------|----------|-----------|--------------|
| Distribution des tailles (nm) | 40 - 140 | 300 - 900 | 700 - 1700 |
| Taille moyenne | 75 nm | 574 nm | 1,43 μm |

Le Microscope Electronique à Transmission utilisé pour l'étude morphologique est couplé à l'Analyse Dispersive en Energie EDX. Cette analyse nous a permis la détermination la composition chimique de chaque échantillon. Comme le montre la Figure-III.25, les pics caractéristiques des éléments de $MnCo_2O_4$ sont tous présents, à savoir ceux de Mn, Co et O, et avec des pourcentages atomiques proches de ceux obtenus par calculs théoriques ($Co/Mn = 2$). Ce résultat s'ajoute à la DRX et FTIR confirmant ainsi la haute pureté des produits élaborés à partir des réactifs non-standards marocains moyennant la méthode Sels Fondus.

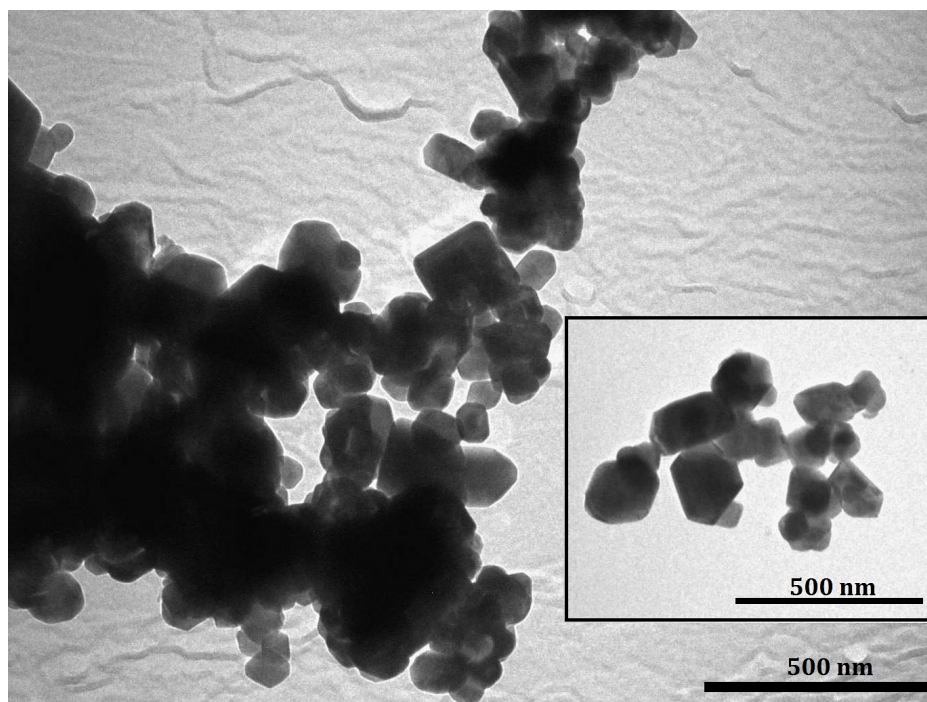


Figure-III.24.a. Images MET de $MnCo_2O_4$ (800-1).

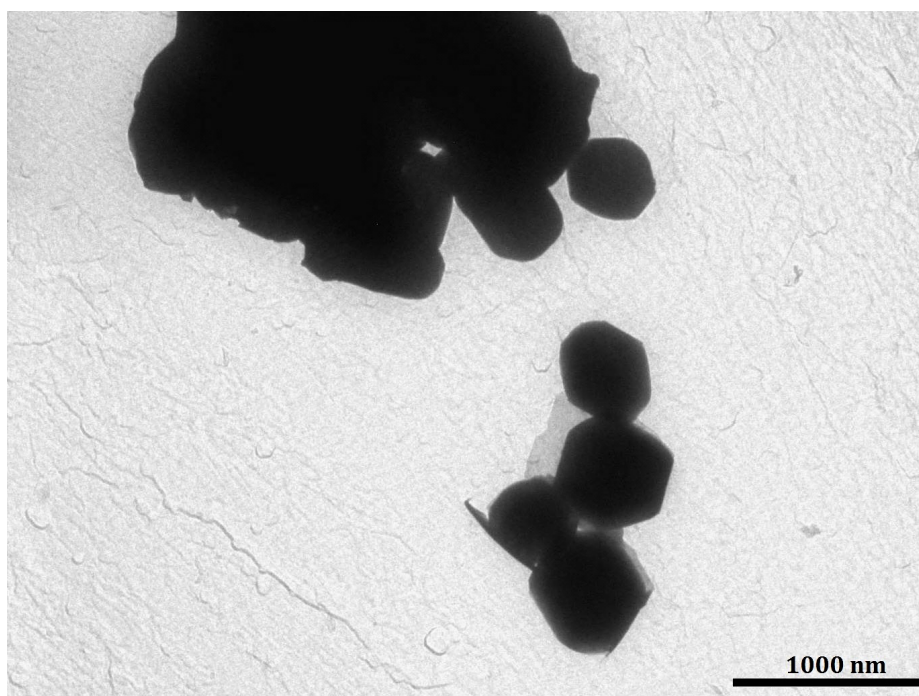


Figure-III.24.b. Images MET de $MnCo_2O_4$ (900-1).

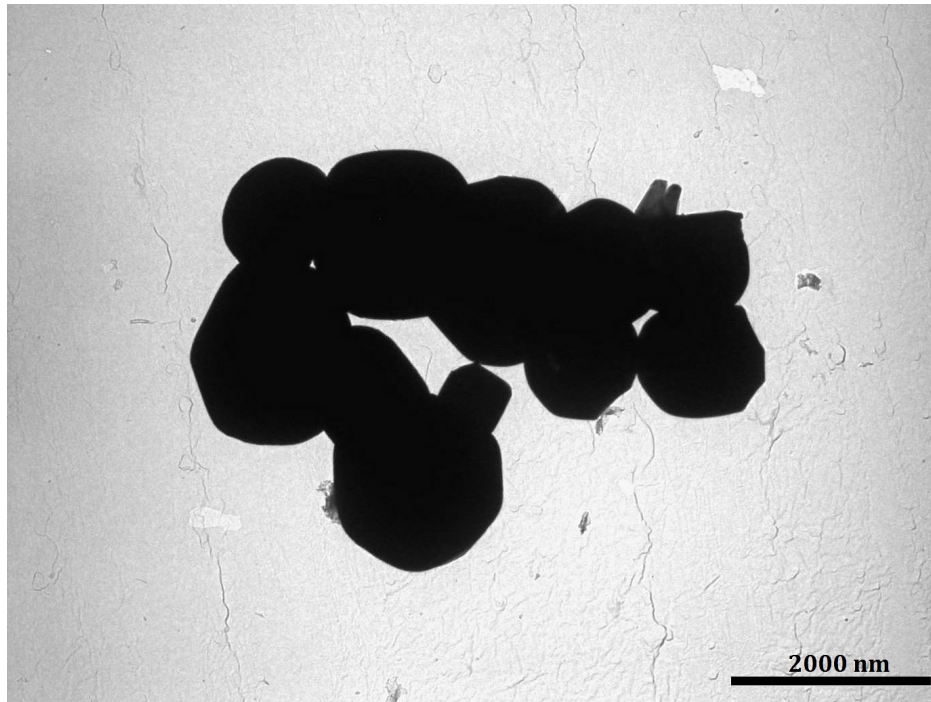


Figure-III.24.c. Images MET de $MnCo_2O_4$ (1000-1).

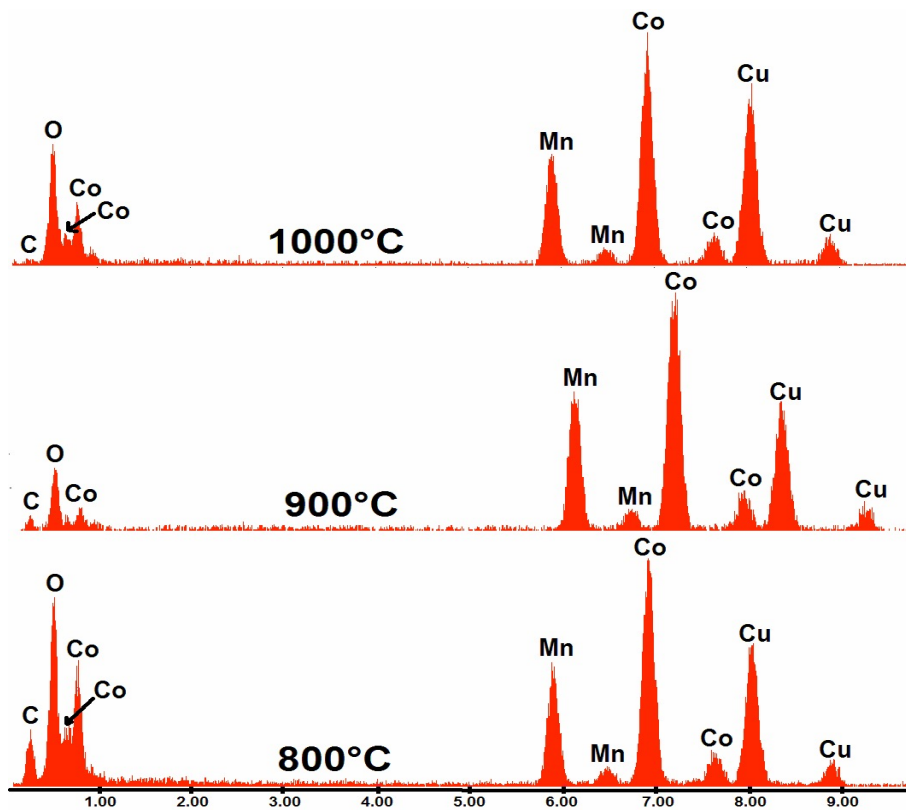


Figure-III.25. Spectres EDX des échantillons de $MnCo_2O_4$.

Références Bibliographiques « Chapitre III ».

- [1] Zhong-Li Wang, Dan Xu, Ji-Jing Xu and Xin-Bo Zhang. Oxygen electrocatalysts in metal–air batteries: from aqueous to nonaqueous electrolytes. *Chem. Soc. Rev.* 2014, 43, 7746-7786.
- [2] Huang Xiaomin, Wang Long, Cao Xia, Han Yu, Gao Caizhen, Xu Ying and Wang Ning. $\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ hollow octahedrons: synthesis, growth mechanism, and their application in high performance supercapacitors. *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2, 13103.
- [3] Guoyong Huang, Shengming Xu, Zhenghe Xu, Hongyu Sun, and Linyan Li. Core-Shell Ellipsoidal MnCo_2O_4 Anode with Micro-/Nano-Structure and Concentration Gradient for Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2014, 6, 21325-34.
- [4] Kai Zhang, Xiaopeng Han, Zhe Hu, Xiaolong Zhang, Zhanliang Tao and Jun Chen. Nanostructured Mn-based oxides for electrochemical energy storage and conversion. *Chem. Soc. Rev.* 2015, 44, 699-728.
- [5] M. Armand, J. –M. Tarascon, *Nature.*, 451 (2008) 652.
- [6] M. Winter, R. J. Brodd, *Chem. Rev.*, 104 (2004) 4245.
- [7] V. Pop, H. J. Bergveld, P. H. L. Notten and P. P. L. Regtien, “State-of-the-art of battery state-of-charge determination”, *Measurement Science and Technology*, vol. 16, pp. 93-110, 2005.
- [8] P. B. B. Hariprakash, S. K. Martha, S. A. Gaffoor, M. S. Hegde and A. K. Shuklaa,, “Ceria-Supported Platinum as Hydrogen-Oxygen Recombinant Catalyst for Sealed LeadAcid Batteries”, *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 4, pp. A23-A26, 2001.
- [9] V. B. J. Notten PHL, “Nickel–metal hydride batteries: from concept to characteristics”, *Chem. Ind*, vol. 14, pp.102-15, 2000.
- [10] H. L. Ferreira, R. Garde, G. Fulli, W. Kling and J. P. Lopes, “Characterisation of electrical energy storage technologies”, *Energy*, vol. 53, pp. 288-298, 2013.
- [11] M. Dollé, L. Sannier, B. Beaudoin, M. Trentin, J-M. Tarascon, *Electrochem. Solid State Lett.* 5 (2002) A286.
- [12] J. Goodenough, Y. Kim, Challenges for rechargeable Li batteries, *Chem. Mater.*, 2010, 22, 587–603.
- [13] G. Girishkumar, B. McCloskey, A. Luntz, S. Swanson, W. Wilcke, Lithium-air battery:

- Promise and challenges, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, 1, 2193–2203.
- [14] E. Deiss, F. Holzer, O. Haas, Modeling of an electrically rechargeable alkaline Zn-air battery, *Electrochim. Acta*, 2002, 47, 3995–4010.
- [15] J. Goldstein, I. Brown, B. Koretz, New developments in the Electric Fuel Ltd. zinc/air system, *J. Power Sources*, 1999, 80, 171–179.
- [16] X. Zhang, Fibrous zinc anodes for high power batteries, *J. Power Sources*, 2006, 163, 591–597.
- [17] J. Lee, S. Kim, R. Cao, N. Choi, M. Liu, K. Lee, J. Cho, Metal-air batteries with high energy density: Li-air versus Zn-air, *Adv. Energy Mater.*, 2011, 1, 34–50.
- [18] P. Bruce, S. Freunberger, L. Hardwick, J. Tarascon, Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage, *Nat. Mater.*, 2012, 11, 19–29.
- [19] P. Bruce, L. Hardwick, K. Abraham, Lithium-air and lithium-sulfur batteries, *MRS Bull.*, 2011, 36, 506–512.
- [20] A. Kraytsberg, Y. Ein-Eli, Review on Li-air batteries: Opportunities, limitations and perspective, *J. Power Sources*, 2011, 196, 886–893.
- [21] E. Littauer, K. Tsai, Anodic behavior of lithium in aqueous electrolytes I. Transient passivation, *J. Electrochem. Soc.*, 1976, 123, 771–776.
- [22] K. Abraham, Z. Jiang, A polymer electrolyte-based rechargeable lithium/oxygen battery, *J. Electrochem. Soc.*, 1996, 143, 1–5.
- [23] T. Ogasawara, A. Debart, M. Holzapfel, P. Novak, P. Bruce, Rechargeable Li₂O₂ electrode for lithium batteries, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 1390–1393.
- [24] J. Read, Characterization of the lithium/oxygen organic electrolyte battery, *J. Electrochem. Soc.*, 2002, 149, A1190–A1195.
- [25] T. Zhang, N. Imanishi, Y. Takeda, O. Yamamoto, Aqueous lithium/air rechargeable batteries, *Chem. Lett.*, 2011, 40, 668–673.
- [26] S. Visco, E. Nimon, B. Katz, L. Jonghe, M. Chu, Books of Abstract, The 12th International Meeting on Lithium Batteries, Nara, Japan, Jun. 27–Jul. 2, 2004; Abstract #53.
- [27] S. Visco, E. Nimon, B. Katz, L. Jonghe, M. Chu, Books of Abstract, The Electrochemical Society Meeting, Cancun, Mexico, Oct. 29–Nov. 3, 2006; Abstract #0389.

- [28] M. Chase, Jr., NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4th ed., J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph, 1998, 9.
- [29] S. Zhang, D. Foster, J. Read, Discharge characteristic of a non-aqueous electrolyte Li/O₂ battery, J. Power Sources, 2010, 195, 1235–1240.
- [30] W. R. Grove, Phil. Mag., 14 (1839) 127-130.
- [31] W. R. Grove, Phil. Mag. 16 (1842) 417-420.
- [32] W. R. Grove, Journal of the Franklin Institute, 4 (1843) 277-280.
- [33] Toshio Kimura (2011), Molten Salt Synthesis of Ceramic Powders. Advances in Ceramics - Synthesis and Characterization, Processing and Specific Applications, Prof. Costas Sikalidis (Ed.), ISBN: 978-953-307-505-1, In Tech, DOI: 10.5772/17423.
- [34] H. B. Yang et al., Mater. Technology. 2008, 23(3), 138.
- [35] D. Mohanty and H. Gabrisch. Magnetic Properties of Li_xCoO₂ and its Thermally Decomposed Phases. ECS Transactions, 19 (23) 25-32 (2009).
- [36] Dahn, J. R.; Fuller, E. W.; Obrovac, M.; Von Sacken, U. Solid State Ionics, 69,265-270 (1994).
- [37] Wang, L.; Maxisch, T.; Ceder, G. Chemistry of Materials, 19, 543-552, (2007).
- [38] Haifeng Wang, Young-Il Jang, Biying Huang, Donald R. Sadoway, and Yet-Ming Chiang. TEM Study of Electrochemical Cycling-Induced Damage and Disorder in LiCoO₂ Cathodes for Rechargeable Lithium Batteries. Journal of The Electrochemical Society, 146 (2) 473-480 (1999).
- [39] Choi S. et al. Journal of The Electrochemical Society, 149 (2) A162-A166 (2002).
- [40] Choi S. et al. Journal of Solid State Chemistry 164, 332-338 (2002).
- [41] Erika Meza et al. J. Chil. Chem. Soc., 53, N° 2 (2008).
- [42] Myounggu Park et al. J. Power Sources (2010).
- [43] Jae-Hyun Shim et al. Journal of Power Sources 274 (2015) 659-666.
- [44] G.A. El-Shobaky et al. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry (1996), Volume 46, Number 6, pp.1801-1808; C. Duval et al. Chim. Acta, 5 (1951) 84.
- [45] M. Th. Makhoulouf et al. Journal of Nanoparticles Volume (2013), Article ID 384350, 7.

- [46] Thandavarayan Maiyalagan et al. *Nature Communications*, 5:3949, (2014).
- [47] Y. Shao-Horn et al. *Journal of Solid State Chemistry* 168, 60–68 (2002).
- [48] Mohanty, Debasish. *University of New Orleans Theses and Dissertations*. Paper 1415 (2011).
- [49] R J Gummow et al. *Mat. Res. Bull.*, Vol. 28, pp. 235-246, (1993).
- [50] E. Meza et al. *Materials Letters* 70 (2012) 189-192.
- [51] H. K. Mao et al. *Journal of Geophysical Research*, vol. 96, NO. B5, pages 8069-8079, May 10, 1991.
- [52] V. N. Morris et al. *Lattice Constant Dependence on Particle Size for Bulk and Doped Ceria*. NSTI-Nanotech 2006, ISBN 0-9767985-6-5 Vol. 1, 2006.
- [53] Yinghao Liu et al. *Physica C* 399 (2003) 61–68.
- [54] Humaira Anwar et al. *Journal F Alloys and Compounds* 626 (2015) 410-414.
- [55] Juan Luis Gautier Ahumada Roxana, Meza Erika, & Poillerat Gerard. (2001). *Lithium Insertion Into Li-Mn, Li-Fe and Li-Co Oxides*. *Bol. Soc. Chil. Quím.* vol.46, n.3, pp. 373-381 (2001), ISSN 0366-1644. <http://dx.doi.org/secure.sci-hub.cc/10.4067/S0366-16442001000300016>.
- [56] O. Peña et al. *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, 43 [4] 736-739 (2004).
- [57] Masanabu Nayama et al. *Phys. Chem. Phys.* 2012, 14, 13963-13970.
- [58] Anderson, P. W. et al. *Physical Review* (1956), 102, 1008.
- [59] Wang, L et al. *G. Chemistry of Materials* (2007), 19, 543-552.
- [60] Gabrisch, H et al. *Journal of electrochemical society* (2004), 151, A 891.
- [61] Roth, W. L. et al. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 1964, 25, 1.
- [62] Gabrisch, H. et al. *Solid State Ionics* (2010), 181, 71.
- [63] Wein-Duo Yang et al., *Ceramics International* 36 (2010) 135–140.
- [64] H. Porthault et al., *Vibrational Spectroscopy* 62 (2012) 152-158).
- [65] Hongyan Xu, Zhenyin Hai, Jiangtao Diwu, Qiang Zhang, Libo Gao, Danfeng Cui, Junbin Zang, Jun Liu, and Chenyang Xue. *Synthesis and Microwave Absorption Properties of*

Core-Shell Structured Co_3O_4 -PANI Nanocomposites. *Journal of Nanomaterials* Volume 2015, Article ID 845983, 8 pages.

- [66] Subrata Kundu, M. Jayachandran. Shape-selective synthesis of non-micellar cobalt oxide (CoO) nanomaterials by microwave irradiations. *J Nanopart Res* (2013) 15:1543.
- [67] R. Lakshmanan, Gangulibabu, D. Bhuvaneswari, and N. Kalaiselvi. Temperature Dependent Surface Morphology and Lithium Diffusion Kinetics of LiCoO_2 Cathode. *Met. Mater. Int.*, Vol. 18, No. 2 (2012), pp. 249~255.
- [68] P. Kalyani, N. Kalaiselvi, and N. Muniyandi, *J. Power Sources* 111, 232 (2002).
- [69] C. Julien, M. A. Camacho-Lopez, T. Mohan, S. Chitra, P. Kalyani, and S. Gopukumar, *Solid State Ionics* 135, 241 (2000).
- [70] T. Ohzuku, A. Ueda, M. Nagayama, Y. Iwakoshi, and H. Komori, *Electrochim. Acta.* 38, 1159 (1993).
- [71] Abraham, K. M.; Jiang, Z. A Polymer Electrolyte-Base Rechargeable Lithium/Oxygen Battery. *J. Electrochem. Soc.* 1996 143, 1–5.
- [72] Bruce, P. G.; Freunberger, S. A.; Hardwick, L. J.; Tarascon, J. M Li-O_2 and Li-S Batteries with High Energy Storage. *Nat. Mater.* 2011 11, 19–29.
- [73] Girishkumar, G.; McCloskey, B.; Luntz, A. C.; Swanson, S. Wilcke, W. J. Lithium-Air Battery; Promise and Challenges. *J. Phys. Chem. Lett.* 2010, 1, 2193–2203.
- [74] Lu, Y. C.; Gasteiger, H. A.; Parent, M. C.; Chiloyan, V.; Shao-Horn, Y. The Influence of Catalysts on Discharge and Charge Voltages of Rechargeable Li-Oxygen Batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.* 2010, 13, A69–A72.
- [75] Lu, Y. C.; Xu, Z.; Gasteiger, H. A.; Chen, S.; Schifferli, K. H.; Shao-Horn, Y. Platinum-Gold Nanoparticles: A Highly Active Bifunctional Electrocatalyst for Rechargeable Lithium-Air Batteries. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 12170–12171.
- [76] Lu, Y. C.; Gasteiger, H. A.; Shao-Horn, Y. Catalytic Activity Trends of Oxygen Reduction for Nonaqueous Li-Air Batteries. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 19048–19051.
- [77] Gallant, B. M.; Mitchell, R. R.; Kwabi, D. G.; Zhou, J.; Zuin, L.; Thompson, C. V.; Shao-Horn, Y. Chemical and Morphological Changes of Li-O_2 Battery Electrodes upon Cycling. *J. Phys. Chem. C* 2012, 116, 20800–20805.

- [78] Yoo, E.; Zhou, H. Li-Air Rechargeable Battery Based on Metal-free Graphene Nanosheet Catalysts. *ACS Nano* 2011, 5, 3020–3026.
- [79] Xiao, J.; Mei, D.; Li, X.; Xu, W.; Wang, D.; Graff, G. L.; Bennett, W. D.; Nie, Z.; Saraf, L. V.; Aksay, I. A.; Liu, J.; Zhang, J. G. Hierarchically Porous Graphene as a Lithium-Air Battery Electrode. *Nano Lett.* 2011, 11, 5071–5078.
- [80] Wang, Y.; Zhou, H. To Draw an Air Electrode of a Li-Air Battery by Pencil. *Energy Environ. Sci.* 2011, 4, 1704–1707.
- [81] Zhang, L.; Zhang, X.; Wang, Z.; Xu, J.; Xu, D.; Wang, L. High Aspect Ratio γ -MnOOH Nanowires for High Performance Rechargeable Nonaqueous Lithium-Oxygen Batteries. *Chem. Commun.* 2012, 48, 7598–7600.
- [82] Xu, J. J.; Xu, D.; Wang, Z. L.; Wang, H. G.; Zhang, L. L.; Zhang, X. B. Synthesis of Perovskite-Based Porous $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ Nanotubes as a Highly Efficient Electrocatalyst for Rechargeable Lithium-Oxygen Batteries. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2013, 52, 1–5.
- [83] Wang, H.; Yang, Y.; Liang, Y.; Zheng, G.; Li, Y.; Cui, Y.; Dai, H. Rechargeable Li-O₂ Batteries with a Covalently Coupled MnCo₂O₄- Graphene Hybrid As an Oxygen Cathode Catalyst. *Energy Environ. Sci.* 2012, 5, 7931–7935.
- [84] Zhang, T.; Zhou, H. From Li-O₂ to Li-Air Batteries: Nanotubes/Ionic Liquid Gels with a Tricontinuous Passage of Electrons, Ions, and Oxygen. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2012, 51, 11062–11067.
- [85] T. Nissinen, T. Valo, M. Gasik, J. Rantanen, M. Lampinen, *J. Power Sources* 106 (2002) 109.
- [86] P. Umadevi, C.L. Nagendra, *Sensors Actuators A* 96 (2002) 114.
- [87] M. Vakiv, O. Shpotyuk, O. Moroz, I. Hadzaman, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 1783.
- [88] P.A. Joy, S.K. Date, *J. Magn. Magn. Mater.* 218 (2000) 229.
- [89] P.A. Joy, S.K. Date, *J. Magn. Magn. Mater.* 210 (2000) 31.
- [90] Chaoche Xu, Meihua Lu, Yi Zhan and Jim Yang Lee. A bifunctional oxygen electrocatalyst grown monodisperse MnCo₂P₄ nanoparticles on nitrogen enriched carbon nanofibres. *RCS Adv.*, 2014, 4, 25089-25092.
- [91] Li, J.; Xiong, S.; Li, X.; Qian, Y. A Facile Route to Synthesize Multiporous MnCo₂O₄ and CoMn₂O₄ Spinel Quasi-Hollow Spheres with Improved Lithium Storage

- Properties. *Nanoscale* 2013, 5, 2045-2054.
- [92] Li, J.; Wang, J.; Liang, X.; Zhang, Z.; Liu, H.; Qian, Y.; Xiong, S. Hollow MnCo_2O_4 Submicrospheres with Multilevel Interiors: From Mesoporous Spheres to Yolk-in-Double-Shell Structures. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2014, 6, 24-30.
- [93] Li, L.; Zhang, Y. Q.; Liu, X. Y.; Shi, S. J.; Zhao, X. Y.; Zhang, H.; Ge, X.; Cai, G. F.; Gu, C. D.; Wang, X. L.; Tu, J. P. One-Dimension MnCo_2O_4 Nanowire Arrays for Electrochemical Energy Storage. *Electrochim. Acta* 2014, 116, 467-474.
- [94] P.A. Joy, S.K. Date, Unusual magnetic hysteresis behavior of oxide spinel MnCo_2O_4 , *J. Magn. Magn. Mater.* 210 (2000) 31–34.
- [95] E. Ríos, P. Lara, D. Serafini, A. Restovic, J.L. Gautier, Synthesis and characterization of manganese–cobalt solid solutions prepared at low temperature, *J. Chil. Chem. Soc.* 55 (2010) 261–265.
- [96] D. Jarosch, Miner. Crystal structure Refinement and Reflectance Measurements of Hausmannite, Mn_3O_4 , *Miner. Petrol* 37 (1987) 15–23.
- [97] M.B. Salamon, The Physics of manganites: structures and transport, *Rev. Mod. Phys.* 73 (2001) 583–628.
- [98] S.T. Kshirsagar, A.B. Biswas, Crystallographic studies of some mixed manganite spinels, *J. Phys. Chem. Solids* 28 (1967) 1493–1499.
- [99] S. Guillemet-Fritsch, C. Tenailleau, H. Bordeneuve, A. Rousset, Magnetic properties of cobalt and manganese oxide spinels ceramics, *Adv. Sci. Technol.* 67 (2010) 143–148.
- [100] H. Bordeneuve, A. Rousset, C. Tenailleau, S. Guillemet-Fritsch, Cation distribution in manganese cobaltite spinels $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) determined by thermal analysis, *J. Therm. Anal. Calorim.* 101 (2010) 137–142.
- [101] Eunjik Lee, Ji-Hoon Jang, Young-Uk Kwon. Composition effects of spinel $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ nanoparticles on their electrocatalytic properties in oxygen reduction reaction in alkaline media. *Journal of Power Sources* 273 (2015) 735-741.
- [102] E. Ríos, J.-L. Gautier, G. Poillerat, P. Chartier. Mixed valency spinel oxides of transition metals and electrocatalysis: case of the $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ system. *Electrochimica Acta* 44 (1998) 1491-1497.
- [103] B.T. Kolomiets, J. Sheftel, E. Kurlina, *Sov. Phys. Tech. Phys.* 2 (1957) 40.

- [104] A. Gubanov, *Sov. Phys. I.C.S. Tech. Phys.* 2 (1957) 47.
- [105] D.G. Wickham, W.J. Croft, *J. Phys. Chem. Solids* 7 (1958) 351.
- [106] G. Blasse, *Philips Res. Rep. Suppl.* 18 (1963) 383.
- [107] B. Boucher, R. Buhl, R. Di Bella, M. Perrin, *J. Phys.* 31 (1970) 113.
- [108] J.L. Gautier, S. Barbato, J. Brenet, *C.R. Acad. Sci. Paris Serie II* 294 (1982) 427.
- [109] J.L. Gautier, C. Cabezas, S. Barbato, *Electrochim. Acta* 26 (1981) 1377.
- [110] Tian Yi Ma, Yao Zheng, Sheng Dai, Mietek Jaroniec and Shi Zhang Qiao. Mesoporous MnCo₂O₄ with abundant oxygen vacancy defects as high-performance oxygen reduction catalysts. *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 8676-8682.
- [111] Maria Elenicedos Santos, Alicia Castro, Inmaculada Martinez, Paulo Noronha Lisboa Filho, Octavio Peña. Mechanosynthesis of the multiferroic cubic spinel Co₂MnO₄: Influence of the calcination temperature. *Ceramics International* 40 (2014) 7185–7193.
- [112] T. Brylewski, W.Kucza, A.Adamczyk, A.Kruk, M.Stygar, M.Bobruk, J.Dąbrowa. Microstructure and electrical properties of Mn_{1-x}Co_{2-x}O₄ (0≤x≤1.5) spinels synthesized using EDTA-gel processes. *Ceramics International* 40 (2014) 13873–13882.
- [113] Chaochao Fu, Guangshe Li, Dong Luo, Xinsong Huang, Jing Zheng, and Liping Li. One-Step Calcination-Free Synthesis of Multicomponent Spinel Assembled -Microspheres for High-Performance Anodes of Li-Ion Batteries: A Case Study of MnCo₂O₄. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2014, 6, 2439–2449.
- [114] H. Bordeneuve, C. Tenailleau, S. Guillemet-Fritsch, R. Smith, E. Suard, A. Rousset, Structural variations and cation distributions in Mn_{1-x}Co_{2-x}O₄ (0≤x≤3) dense ceramics using neutron diffraction data, *Solid State Sci.* 12 (2010) 379–386.
- [115] E. Ríos, P. Lara, D. Serafini, A. Restovic, J.L. Gautier, Synthesis and characterization of manganese–cobalt solid solutions prepared at low temperature, *J. Chil. Chem. Soc.* 55 (2010) 261–265.
- [116] C. Duval and R. Duval. Sur la thermogravimétrie des précipités analytiques. Dosage du cobalt. *Analytica Chimica Acta.* 5 (1951) 84-97.
- [117] G.A. El-Shobaky, A. S. Ahmad, A. N. Al-Noaimi, H. G. El-Shobaky. Thermal decomposition of basic cobalt and copper carbonates. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 1996, Volume 46, Number 6, pp.1801-1808.

- [118] A. I. Sabry, A.M. Mahdy and M.F. Abadir. Thermal Decomposition of MnCO_3 , (IN AIR). *Thermochimica Acta*, 98 (1986) 269-276.
- [119] L. Biernacki and S. Pokrzywnicki. The Thermal Decomposition of Manganese Carbonate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. Vol. 55 (1999) 227-232.
- [120] W. M. Shaheen and M. M. Selim. Thermal decompositions of Pure and Mixed Manganese Carbonate and Ammonium Molybdate Tetrahydrate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. Vol. 59 (2000) 961-970.
- [121] Chaochao Fu, Guangshe Li, Dong Luo, Xinsong Huang, Jing Zheng, and Liping Li. One-Step Calcination-Free Synthesis of Multicomponent Spinel Assembled Microspheres for High-Performance Anodes of Li-Ion Batteries: A Case Study of MnCo_2O_4 . *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2014, 6, 2439-2449.
- [122] Eunjik Lee, Ji-Hoon Jang, Young-Uk Kwon. Composition effects of spinel $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ nanoparticles on their electrocatalytic properties in oxygen reduction reaction in alkaline media. *Journal of Power Sources* 273 (2015) 735-741.
- [123] Le Yu, Lei Zhang, Hao Bin Wu, Genqiang Zhang and Xiong Wen (David) Lou. Controlled synthesis of hierarchical $\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ array micro-/nanostructures with tunable morphology and composition as integrated electrodes for lithium-ion batteries. *Energy & Environmental Science* 2013, 6, 2664-2671.
- [124] O. I. Gyrdasova, G. V. Bazuev, I. G. Grigorov, and O. V. Koryakova. Preparation of MnCo_2O_4 Whiskers and Spheroids through Thermal Decomposition of $\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{2/3}\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Inorganic Materials*, 2006, Vol. 42, No. 10, pp. 1126–1132.
- [125] N. Padmanathan, S. Selladurai. Mesoporous MnCo_2O_4 spinel oxide nanostructure synthesized by solvothermal technique for supercapacitor. *Ionics*, 2014, 20, pp 479-487.
- [126] N.V. Gavrilov, V.V. Ivanov, A.S. Kamenetskikh, A.V. Nikonov. Investigations of Mn–Co–O and Mn–Co–Y–O coatings deposited by the magnetron sputtering on ferritic stainless steels. *Surface & Coatings Technology* 206 (2011) 1252–1258.
- [127] Edmundo Rios, Patricio Lara, Daniel Serafini, Ambrosio Restovic AND Juan Luis Gautier. Synthesis and characterization of manganese- cobalt solid solutions prepared at low temperature. *J. Chil. Chem. Soc.*, 55, N° 2 (2010).
- [128] D. Stoilova, V. Koleva. FTIR Study on the spinel type cobalt-manganèse oxides prepared from mixed acetates. *Compt. r. Acad. Bulg. Sci.*, 53 (2000) 57-60.

- [129] Yuting Zhang, Liqiang Luo, Zhao Zhang, Yaping Ding, Shuai Liu, Dongmei Deng, Hongbin Zhao and Yigang Chen. Synthesis of MnCo_2O_4 nanofibers by electrospinning and calcination: application for a highly sensitive non-enzymatic glucose sensor. *J. Mater. Chem. B*, 2014, 2, 529–535.
- [130] Rosa M. Rojas, Eladio Vila, Oscar Garcia and José L. Martín de Vidales. Thermal Behaviour and Reactivity of Manganese Cobaltites $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$) obtained at Low Temperature. *J. MATER. CHEM.*, 1994, 4 (10), 1635-1639.
- [131] Martín de Vidales, J. L., O. García-Martínez, E. Vila, R. M. Rojas, M. L. Torralvo. *Mat. Res. Bull.*, 28, 1993, 1135-1143.
- [132] Jiménez Mateos J. M., J. Morales, J. L. Tirado, *J. Solid State Chem.*, 82, 1989, 87-94.
- [133] Xiaoming Ge, Yayuan Liu, F. W. Thomas Goh, T. S. Andy Hor, Yun Zong, Peng Xiao, Zheng Zhang, Suo Hon Lim, Bing Li, Xin Wang, and Zhaolin Liu. Dual-Phase Spinel MnCo_2O_4 and Spinel MnCo_2O_4 /Nanocarbon Hybrids for Electrocatalytic Oxygen Reduction and Evolution. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, 6(15), 12684-12691.
- [134] Lianfeng DUAN, Fenghui GAO, Limin WANG, Songzhe JIN, Hua WU. Hydrothermal synthesis and characterization of MnCo_2O_4 in the low-temperature hydrothermal process: Their magnetism and electrochemical properties. *Journal of Advanced Ceramics*, 2013, 2(3), 266-273.



Conclusion Générale

Dans ce travail, essentiellement expérimental, nous nous sommes intéressés à l'élaboration des nanoparticules de ferrites et cobaltites (ZnFe_2O_4 , $\text{Zn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, CoFe_2O_4 , MnCo_2O_4 et LiCo_2O_4) à partir de réactifs non-standards Marocains (qualité métallurgique) contenant plusieurs impuretés, et nous avons étudié leurs propriétés structurales et magnétiques, en ayant toujours le souci de comparaisons avec les produits élaborés par des réactifs commerciaux et aussi par différents procédés. Pour cette raison, deux méthodes chimiques ont été développées, une humide et une semi-humide qui n'avaient encore jamais été utilisées pour élaborer des nanoparticules monocristallines d'oxydes mixtes à partir de réactifs non-standards marocains. Des mesures basées sur l'analyse thermogravimétrique (ATG) nous ont révélés le comportement thermique de chaque mélange réactionnel et ainsi d'avoir une idée sur les paramètres expérimentaux telles que les rapports massiques, les températures et durées de traitement thermique afin d'élaborer une nanopoudre de chaque nanomatériau souhaité. Les nanopoudres ainsi obtenues après calcination ont été caractérisées par diffraction des rayons X, spectroscopie à transformée de Fourier et par microscopie électronique en transmission, couplée avec l'analyse EDX. Et enfin, des mesures magnétiques ont été faites par MPMS (Magnetic properties measurements system).

Les études par diffraction des rayons X ont été réalisées de façon systématique sur tous les échantillons élaborés. Les résultats de cette analyse ont montrés la présence de la phase spinelle pour tous les échantillons et aussi de distinguer la pureté des échantillons. Puis on a valorisé tous ces résultats par des explications approfondies pour chaque cas. Les paramètres de maille des échantillons purs selon la DRX varient avec la durée et la température de calcination. Les tailles moyennes des cristallites obtenues par DRX sont légèrement inférieures à celles obtenues par MET. De plus, selon l'analyse FTIR les échantillons sont typiques à des nanopoudres correctement cristallisées dans la phase spinelle et confirment bien l'obtention de la phase unique de chaque nanomatériau visé sans la présence de phase

parasite. L'étude par MET et EDX nous ont permis d'étudier la morphologie, la composition chimique, la taille et la distribution. Toutes les nanopoudres obtenues ont des tailles de particules nanométriques sauf à haute température telle celle de MnCo_2O_4 à 1000°C . Les plus petites tailles des nanoparticules ont été obtenues pour le composé ZnFe_2O_4 élaborées par coprécipitation. De plus, les nanopoudres sont homogènes en compositions chimiques et reproductibles. Nous avons étudié les propriétés magnétiques des nanopoudres de ferrites élaborées en corrélation avec leurs caractéristiques structurales conclues après les analyses faites par DRX et FTIR. Toutes ces nanopoudres présentent un comportement magnétique similaire à ceux élaborés par des réactifs commerciaux comme l'illustre la littérature. De plus, toutes les autres comparaisons faites pour chaque paramètre propre aux nanomatériaux élaborés par des réactifs commerciaux montre la haute qualité des produits élaborés à partir de réactifs non-standards Marocains extraits directement des minerais marocaines.

Il semble donc que les résultats des travaux qu'on a mené par le procédé qu'on a utilisé, la performance et l'optimisation de l'élaboration des nanoparticules de métaux de transition à partir de réactifs non-standards marocains, présentent une très bonne homogénéité, le contrôle des tailles des nanoparticules et leur qualité cristalline à l'échelle nanométrique, ayants des propriétés physiques multiples et intéressantes, sans oublier la reproductibilité, font de ces nanoferrites et nanocobaltites élaborés, des nanomatériaux multifonctionnels qui se prête bien à des études et applications poussées dans différents domaines technologiques, de même d'envisager leurs utilisations optimisations et leurs fonctionnalisations. De ce fait, l'objectif fixé au début de ce travail est atteint, à savoir la valorisation des ressources minières marocaines en élaborant des nanomatériaux multifonctionnels à partir de réactifs non-standards marocains moyennant des méthodes de synthèses innovantes.

Le travail effectué dans ce projet de co-développement entre le groupe MANAGEM et la fondation MAScIR est loin d'être complet. Il reste alors à le couronner par l'application des nanomatériaux élaborés, en complétant l'étude par d'autres techniques de caractérisations telles que l'XPS, tests électrochimiques et autres. Ceci permettra alors de fabriquer localement par exemple des aimants permanents destinés à l'énergie éoliennes et des cathodes pour trois types de batteries rechargeables (Li-ion, Li-Air et Piles à combustibles), pour envisager la fabrication en masse de ces produits et par conséquent booster les énergie renouvelables au Maroc.

Listes des Figures.

Chapitre I :

| | |
|--|----|
| Figure-I.1. Structure spinelle | 8 |
| Figure-I.2. Présentation d'un site Tétraédrique (Td) et Octaédrique (Oh) | 9 |
| Figure-I.3. Alignement des moments magnétiques pour un matériau paramagnétique | 13 |
| Figure-I.4. Alignement des moments magnétiques pour un matériau ferromagnétique | 13 |
| Figure-I.5. Alignement des moments magnétiques pour un matériau antiferromagnétique | 14 |
| Figure-I.6. Alignement des moments magnétiques pour un matériau ferrimagnétique | 14 |
| Figure-I.7. Couplage de super-échange les plus intenses dans une structure spinelle (AB_2O_4) | 15 |
| Figure-I.8. Cycle d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique ou ferrimagnétique au-dessous de la température de Curie | 16 |
| Figure-I.9. Quelques étapes de synthèse de poudre céramique | 17 |
| Figure-I.10. Appareil d'analyse thermogravimétrique | 21 |
| Figure-I.11. Diffraction des rayons X Bruker D8 ADVANCE | 23 |
| Figure-I.12. (a) Définition des angles dans le montage de Bragg-Brentano, (b) Montage de type θ - 2θ | 23 |
| Figure-I.13. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier | 25 |
| Figure-I.14. Schéma de principe d'un spectromètre IRTF | 25 |
| Figure-I.15. Accessoire SPECAC GOLDEN GATE et schéma de principe pour l'ATR | 26 |
| Figure-I.16. Microscope Electronique à Transmission | 27 |
| Figure-I.17. Système de Mesure des Propriétés Magnétiques | 28 |
| Figure-I.18. Mode de préparation de l'échantillon | 28 |
| Figure-I.19. Schéma de la tête de détection du MPMS | 29 |

Chapitre II :

| | |
|---|----|
| Figure-II.1. L'évolution de la vente des aimants magnétiques permanents | 36 |
| Figure-II.2. La croissance de la quantité des ferrites produites par la Chine | 36 |
| Figure-II.3. Les moments magnétiques dans le ferrite de zinc | 42 |
| Figure-II.4. Les matériaux magnétiques de puissance utilisés en fonction de la fréquence | 43 |

| | |
|---|----|
| Figure-II.5. Les moments magnétiques dans le ferrite de cobalt | 46 |
| Figure-II.6. Schéma des étapes de la synthèse par sels fondus | 50 |
| Figure-II.7. Schéma des étapes de la synthèse par coprécipitation | 52 |
| Figure-II.8. Courbes TG et DTG de l'analyse thermique sur mélanges réactionnels | 55 |
| Figure-II.9. Diffractogrammes X des échantillons élaborés par coprécipitation | 56 |
| Figure-II.10.a. Paramètre de maille de l'échantillon 400-5 | 59 |
| Figure-II.10.b. Paramètre de maille de l'échantillon 500-5 | 59 |
| Figure-II.10.c. Paramètre de maille de l'échantillon 600-5 | 60 |
| Figure-II.10.d. Paramètre de maille de l'échantillon 700-5 | 60 |
| Figure-II.10.e. Paramètre de maille de l'échantillon 900-5 | 61 |
| Figure-II.10.f. Paramètre de maille de l'échantillon 1000-5 | 61 |
| Figure-II.11. Spectre Infrarouge des échantillons 400-5 et 500-5 | 63 |
| Figure-II.12. Image TEM (a), Distribution des tailles (b), spectre EDS (c) du ZnFe ₂ O ₄ (400-5) | 65 |
| Figure-II.13.a. Courbes hystérésis de 400-5 | 68 |
| Figure-II.13.b. Courbes hystérésis de 500-5 | 69 |
| Figure-II.14. Aimantation à saturation de l'échantillon 400-5 à 5K et 300K | 73 |
| Figure-II.15. Aimantation à saturation de l'échantillon 500-5 à 5K et 300K | 74 |
| Figure-II.16. Courbes d'aimantation ZFC-FC de 400-5 (a) et 500-5 (b) | 76 |
| Figure-II.17. Courbe TG et DTG de l'analyse thermogravimétrique | 77 |
| Figure-II.18. Diffractogrammes X des échantillons élaborés par sels fondus | 79 |
| Figure-II.19. Paramètre de maille de l'échantillon 900-2[Rs=1] | 80 |
| Figure-II.20. Spectre FTIR de 900-2 [s=1] | 82 |
| Figure-II.21. Images MET de ZnFe ₂ O ₄ (900-2[Rs=1]) | 83 |
| Figure-II.22. Distribution des tailles et Spectre EDX de ZnFe ₂ O ₄ (900-2[Rs=1]) | 84 |
| Figure-II.23. Cycles hystérésis de ZnFe ₂ O ₄ (900-2[Rs=1]) | 85 |
| Figure-II.24. Aimantation à saturation de l'échantillon 900-2[Rs=1] à 10 et 300K | 85 |
| Figure-II.25. Diffractogramme X du ferrite de zinc commercialisé par la société NanoAmor | 87 |
| Figure-II.26. Courbe TG et DTG de l'analyse thermogravimétrique | 90 |
| Figure-II.27. Diffractogrammes X des échantillons élaborés par différents paramètres pour l'élaboration de Ni _{0,5} Zn _{0,5} Fe ₂ O ₄ | 92 |

| | |
|---|-----|
| Figure-II.28. Paramètre de maille de l'échantillon 950-3[Rs=1] | 94 |
| Figure-II.29. Spectre infrarouge de l'échantillon 950-3[Rs=1] | 95 |
| Figure-II.30. Images MET du Ferrite Ni-Zn (950-3[Rs=1]) | 96 |
| Figure-II.31. (a) Distribution des tailles, (b) Spectre EDX du Ferrite Ni-Zn (950-3[Rs=1]) | 96 |
| Figure-II.32. Cycles hystérésis du Ferrite Ni-Zn (950-3[Rs=1]) | 97 |
| Figure-II.33. Aimantation à saturation de l'échantillon 950-3 à 10K et 300K | 100 |
| Figure-II.34. Courbe TG et DTG de l'analyse thermogravimétrique | 101 |
| Figure-II.35. Diffractogrammes X des échantillons élaborés par différents paramètres pour l'élaboration de CoFe_2O_4 | 103 |
| Figure-II.36.a. Paramètre de maille de l'échantillon 900-1 | 105 |
| Figure-II.36.b. Paramètre de maille de l'échantillon 1000-1 | 106 |
| Figure-II.36.c. Paramètre de maille de l'échantillon 1100-1 | 106 |
| Figure-II.36.d. Paramètre de maille de l'échantillon 900-3 | 107 |
| Figure-II.37. Spectres FTIR des échantillons 900-1, 900-3, 1000-1 et 1100-1 ([Rs=1]) | 109 |
| Figure-II.38. Images MET respectivement des échantillons 900-1 (a), 1000-1 (b), 1100-1 (c) et 900-3 (d) | 110 |
| Figure-II.39. Spectres EDX respectivement des échantillons 900-1 (a), 1000-1 (b), 1100-1 (c) et 900-3 (d) | 110 |
| Figure-II.40. Cycles hystérésis des échantillons de Ferrite de cobalt | 112 |
| Figure-II.41.a. Aimantation à saturation de l'échantillon 900-1 à 10K et 300K | 114 |
| Figure-II.41.b. Aimantation à saturation de l'échantillon 1000-1 à 10K et 300K | 115 |
| Figure-II.41.c. Aimantation à saturation de l'échantillon 1100-1 à 10K et 300K | 116 |

Chapitre III :

| | |
|---|-----|
| Figure-III.1. Vues nocturnes reconstituées de la planète Terre par la NASA | 138 |
| Figure-III.2. Evolution des batteries | 140 |
| Figure-III.3. Schéma d'une batterie Lithium métal | 142 |
| Figure-III.4. Schéma du fonctionnement d'une batterie lithium-ion | 143 |
| Figure-III.5. Schéma du fonctionnement d'une batterie lithium-Air | 146 |
| Figure-III.6. Schéma du fonctionnement d'une pile à hydrogène | 148 |
| Figure-III.7. Schéma des étapes de la synthèse par sels fondus | 149 |

| | |
|--|-----|
| Figure-III.8. Maille hexagonale de la structure de LiCoO_2 | 151 |
| Figure-III.9. Structure spinelle de LiCo_2O_4 | 152 |
| Figure-III.10. Courbes TG et DTG du mélange réactionnel (réactifs + sel) pour LiCo_2O_4 | 153 |
| Figure-III.11. Diffractogrammes X des échantillons élaborés à différentes températures | 154 |
| Figure-III.12. Diffractogramme X du LiCo_2O_4 élaboré à partir des carbonates de cobalt non-standards Marocains | 155 |
| Figure-III.13. Diffractogramme X de l'échantillon élaboré à 900°C | 155 |
| Figure-III.14. Paramètre de maille de l'échantillon 400-1 | 156 |
| Figure-III.15. Spectre FTIR de LiCo_2O_4 élaborée à partir des carbonates de cobalt non-standards Marocains | 159 |
| Figure-III.16. Spectres IR des échantillons élaborés entre 400 et 900°C | 160 |
| Figure-III.17. Images MET des nanoparticules de LiCo_2O_4 élaborées à partir des carbonates de cobalt non-standards Marocains | 161 |
| Figure-III.18. Diffractogramme EDX de LiCo_2O_4 élaboré à partir des carbonates de cobalt non-standards Marocains | 161 |
| Figure-III.19. Structures spinelle de $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ | 163 |
| Figure-III.20. Courbes TG et DTG du mélange réactionnel (réactifs + sel) pour MnCo_2O_4 | 165 |
| Figure-III.21. Diffractogrammes X des échantillons calcinée pendant 1 heure à 700 , 800 , 900 et 1000°C | 167 |
| Figure-III.22.a. Paramètre de maille de l'échantillon 800-1 | 168 |
| Figure-III.22.b. Paramètre de maille de l'échantillon 900-1 | 168 |
| Figure-III.22.c. Paramètre de maille de l'échantillon 1000-1 | 169 |
| Figure-III.23. Spectres FITR des échantillons élaborés à 800 , 900 et 1000°C | 170 |
| Figure-III.24.a. Images MET de MnCo_2O_4 (800-1) | 171 |
| Figure-III.24.b. Images MET de MnCo_2O_4 (900-1) | 171 |
| Figure-III.24.c. Images MET de MnCo_2O_4 (1000-1) | 172 |
| Figure-III.25. Spectres EDX des échantillons de MnCo_2O_4 | 172 |

Listes des Tableaux.

Chapitre I :

| | |
|---|----|
| Tableau-I.1. Coordonnées réduites, positions de Wyckoff et symétries ponctuelles de chaque site dans la maille élémentaire | 11 |
| Tableau-I.2. Distances interatomiques dans la structure spinelle AB_2O_4 en fonction de a et u | 10 |

Chapitre II :

| | |
|--|-----|
| Tableau-II.1. Classification des ferrites | 38 |
| Tableau-II.2. Résultats de l'analyse ICP des réactifs non-standards marocains | 40 |
| Tableau-II.3. Distribution Cationique, structure, Paramètre de maille, masse molaire, densité théorique, etc. | 47 |
| Tableau-II.4. Les différents paramètres étudiés | 50 |
| Tableau-II.5. Paramètre de maille et taille des cristallites | 57 |
| Tableau-II.6. Paramètre de maille de $ZnFe_2O_4$ préparé par plusieurs méthodes | 58 |
| Tableau-II.7. Etude comparative des distances interatomiques (en Å) de $ZnFe_2O_4$ élaboré par le présent travail à d'autres travaux | 62 |
| Tableau-II.8. Résultats des mesures magnétiques sur 400-5 et 500-5 | 69 |
| Tableau-II.9. Aimantation à saturation de $ZnFe_2O_4$ préparé par plusieurs méthodes | 72 |
| Tableau-II.10. Taille des particules issues de diverses méthodes de synthèses | 80 |
| Tableau-II.11. Etude comparative des distances interatomiques (en Å) de $ZnFe_2O_4$ élaboré par le présent travail (Sels Fondus) à d'autres travaux | 81 |
| Tableau-II.12. Résultats de l'ICP de $ZnFe_2O_4$ commercialisé par NanoAmor | 87 |
| Tableau-II.13. Paramètre de maille de $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ préparé par plusieurs méthodes | 93 |
| Tableau-II.14. Distances interatomiques (en Å) de $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ élaboré par le plusieurs travaux | 94 |
| Tableau-II.15. Résultats des mesures magnétiques pour 950-3[Rs=1] | 97 |
| Tableau-II.16. Aimantation à saturation de $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ préparé par plusieurs méthodes | 98 |
| Tableau-II.17. Paramètres de maille et tailles des cristallites ([Rs=1]) | 104 |
| Tableau-II.18. Paramètre de maille et taille des particules de $CoFe_2O_4$ préparé par plusieurs méthodes | 104 |

| | |
|--|-----|
| Tableau-II.19. Comparaison des distances interatomiques (en Å) de CoFe_2O_4 élaboré par le présent travail à d'autres travaux | 108 |
| Tableau-II.20. Résultats des mesures magnétiques | 111 |
| Tableau-II.21. Aimantation à saturation de CoFe_2O_4 préparé par plusieurs méthodes | 112 |

Chapitre III :

| | |
|---|-----|
| Tableau-III.1. Spécificités des principales technologies de batteries | 141 |
| Tabelau-III.2. Type des piles à combustibles | 147 |
| Tableau-III.3. Résultats de l'analyse ICP des réactifs non-standards marocains | 149 |
| Tableau-III.4. Les différents paramètres étudiés | 150 |
| Tableau-III.5. Rapport d'intensité entre les pics (111) et (311) | 156 |
| Tableau-III.6. Paramètre de maille de LiCo_2O_4 préparé par plusieurs méthodes | 157 |
| Tableau-III.7. Pourcentage théorique et expérimental des éléments de LiCo_2O_4 | 161 |
| Tableau-III.8. Distribution cationique de MnCo_2O_4 selon la littérature | 164 |
| Tableau-III.9. Paramètres de maille MnCo_2O_4 préparé par plusieurs méthodes | 167 |
| Tableau-III.10. Distribution des tailles des particules de MnCo_2O_4 | 170 |

Résumé

Le Présent travail s'inscrit dans le cadre de projets déposé auprès de l'Académie Hassan II des Sciences et Techniques, et ensuite entre le Groupe MANAGEM et la Fondation MAScIR. Le travail vise la valorisation des ressources minières marocaines par le développement des procédés de fabrication des nanomatériaux Ferrites et Cobaltites en utilisant des réactifs non-standards extraits de minerais Marocains. Ainsi la particularité de ce travail vise à booster l'industrie minière et l'économie Marocaine car les Ferrites et Cobaltites sont des nanomatériaux multifonctionnels très utilisés dans diverses applications industriels (électroniques, magnétiques, énergies renouvelables et batteries). Ce travail original a consisté pour la première fois à élaborer puis caractériser des nanopoudres nanométriques à partir des réactifs non-standards Marocains, dans ce sens deux méthodes ont été utilisées et adapter aux réactifs non-standards insolubles dans l'eau et contiennent de nombreuses impuretés qui peuvent affecter les propriétés physico-chimiques.

Dans ce travail nous présentons les résultats expérimentaux des différentes mesures obtenues grâce aux deux méthodes de fabrications développées, qui confirment que les nanomatériaux sont de haute pureté, bas cout de fabrication, et possédante des propriétés similaires à celles des nanomatériaux issus des réactifs commerciaux. De plus, ces nanomatériaux peuvent entrer en concurrence sur le marché à ceux déjà commercialisées par d'autres sociétés. Par conséquent, ce travail peut booster la valorisation des richesses minières Marocaine, par la mise sur le marché des nanomatériaux de haute qualité à usage industriel en électronique, industries magnétiques, les énergies renouvelables et batteries.

Mots-clefs : Valorisation des Minerais Marocains, Réactifs non-standards, Nanomatériaux, Ferrites, Cobaltites, Energie Renouvelables, Batteries ...

Abstract

The present work is a project deposited in the Hassan II Academy of Sciences and Techniques, and then enters between the MANAGEM Group and the MAScIR Foundation. The principal object of this work is the valorization of the Moroccan mining resources by development of the manufacturing processes of the nanomaterials Ferrites and Cobaltites by using non-standard reagents extracted from Moroccan minerals. So, there is the particularity of this work, to boost the mining industry and the Moroccan economy because Ferrites and Cobaltites are multifunctional nanomaterials used in various applications such as electronic, magnetic, renewable energy and batteries. In fact, this original work is consisted for the first time in developing and then characterizing nanometric nanopowders from non-standard Moroccan reagents, in this sense two methods have been used and adapted to non-standard reagents that are insoluble in water and contain many impurities which can affect the physicochemical properties.

In this work we present the experimental results of the different measurements obtained by the two manufacturing methods developed, which confirm that the nanomaterials are of high purity, low cost of manufacture and possessing properties similar to those of the nanomaterials coming from the commercial reagents. In addition, these nanomaterials can compete in the market with those already marketed by other companies. Therefore, this work can boost the valorization of Moroccan mining resources, by placing high quality nanomaterials for industrial use in electronics, magnetic industries, renewable energies and batteries.

Keywords: Valorization of Moroccan Minerals, Non-standard reagents, Nanomaterials, Ferrites, Cobaltites, Manufacturing Methods, Spinel Structure, Renewable Energy, Batteries.