

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université 8 Mai 1945 Guelma

Faculté : Des Mathématiques, de l'informatique et des Sciences de la Matière
Département : Science de la Matière



Mémoire Présenté en vue de l'obtention du diplôme de Master physique
Spécialité : Physique de la matière condensée

Thème

ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DES COMPOSÉS
À BASE D'OXYDE DE CÉRIUM

Présenté par:
SAAD DJABALLAH Yassine

Sous la direction de: Dr. SERIDI Fatiha
Soutenue le: septembre 2021

Année Universitaire : 2020 / 2021

Remerciements

Mes remerciements vont d'abord à Allah, le tout puissant, clément et miséricordieux pour m'avoir donné la volonté et le courage pour accomplir mes études.

Mes remerciements vont particulièrement à mon encadreur **Dr. SERIDI Fatiha** pour la confiance et l'intérêt qu'elle m'a témoignés tout au long de ce travail ; pour son aide si précieuse et ses conseils pertinents.

Je tiens à remercier également les membres du jury qui ont bien voulu accepter de juger mon travail, qu'ils trouvent ici, l'expression de mes reconnaissances et de mes remerciements anticipés.

SAAD-DJABALLAH Yacine

إهداء

الحمد لله الذي بذكره تعالى تطمئن القلوب وبرحمته تغفر الذنوب وبمحمد ﷺ يرشد المخلوق.

الحمد لله الذي ساعدني على إتمام هذه المذكرة وأنار لي دربي ووفقني في مهمتي العلمية.

أتقدم بخالص الشكر، التقدير والاحترام إلى الدكتورة **فتيحة سردي**

التي لم تبخل بكل ما لديها من معلومات ومراجع وعلى كل ما قدمته لي من نصائح وتوجيهات طيلة انجاز هذه المذكرة.

إلى أعلى ما أملك في هذه الدنيا، إلى من وضعت الجنة تحت أقدامها، إلى أمي الغالية "حبيبة" أطال الله في عمرها.

إلى من ساندني وكان شمعة تحترق لتضيء طريقي أبي الغالي "عمر" أطال الله في عمره.

إلى كل أفراد عائلتي وأخص بالذكر إخوتي: أسماء، أنيس، دنيا ولينة.

إلى كل أصدقائي بدون استثناء الذين قدموا لي الدعم المعنوي والفكري وخاصة عيسى و اميرة .

أود أن أشكر كل من شارك بشكل مباشر أو غير مباشر في القيام بهذا العمل المتواضع.

سعد جاب الله ياسين

SOMMAIRE

Remerciements :.....	I
Dédicace.....	II
Sommaire.....	IV
Introduction générale.....	
I. Chapitre 1 Propriétés et matériaux magnétiques.....	01
I. Introduction.....	02
II. LES Principales grandeurs magnétique.....	02
II.1 Champ (ou excitation) magnétique \vec{H}	02
III.2 Induction magnétique \vec{B}	03
II.3 Potentiel vecteur \vec{A}	03
II.4 Moment magnétique \vec{m}	04
II.5 Aimantation d'un matériau \vec{m}	04
II. 6 Susceptibilité magnétique d'un matériau χ	05
II.7 Perméabilité magnétique relative d'un matériau μ	05
III. L'origine du magnétisme dans la matière.....	06
IV. classification des matériaux magnétiques.....	07
IV.1. Les matériaux diamagnétique.....	07
IV.2. Les matériaux Paramagnétique.....	08
IV .3. Le ferromagnétisme.....	09
IV a- Cycle d'hystérésis :.....	11
IV.4. Les matériaux antiferromagnétique.....	12
IV.5. Les matériaux antiferromagnétique.....	13
v-SYNTHESE RADIOLYTIQUE.....	14
REFERENCES.....	18
Chapitre 2 : Synthèse et caractérisation des échantillons.....	
ELABORATION DES ECHANTILLONS.....	
Matériaux et produits chimiques utilisés.....	20
2.1.2 Principe de la méthode de préparation.....	20
2.1.3 Critères de choix.....	21
Choix du co-métal.....	22
Choix du support.....	22
2.1.4.a Dispositif expérimental.....	23
2.2 TECHNIQUES DE CARACTERISATION.....	23
2.2.1 La spectrophotométrie UV- visible.....	23
2.2.2 Diffraction des rayons X.....	24
2.2.3 Magnétométrie à échantillon vibrant (VSM):.....	26
Principe :.....	26
Appareillage :.....	26
REFERENCES.....	28

Chapitre 03 :Résulta et discussion

I.CARACTÉRISTIQUES PHYSICO- CHIMIQUES DES ÉLÉMENTS UTILISÉS.....	31
I.1 nickel (Ni).....	31
I.2 L'oxyde de cérium (CeO ₂)	31
I.3 Le platine (Pt).....	31
II. CINETIQUE D'ADSORPTION DES PRECURSEURS METALLIQUES.....	32
II. 1. Spectres caractéristiques.....	32
1.Nickel.....	32
2.Platine.....	34
II. 2. Évolution du pH.....	35
III. ÉTUDE STRUCTURALE.....	37
IV. ETUDE MAGNETIQUE.....	40
Conclusion générale.....	43
Résumé.....	45

INTRODUCTION

GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Le magnétisme représente un ensemble de phénomènes physiques dans lesquels les objets exercent des forces attractives ou répulsives sur d'autres matériaux. Les courants électriques et les moments magnétiques des particules élémentaires fondamentales sont à l'origine du champ magnétique qui engendre ces forces. L'état magnétique d'un matériau dépend principalement de la température et d'autres paramètres tels que la pression et le champ magnétique extérieur de sorte qu'un matériau peut présenter différentes formes de magnétisme en fonction de la température.

Les aimants permanents possèdent des moments magnétiques permanents à l'origine du ferromagnétisme. Cependant, la plupart des matériaux ne possèdent pas de moments permanents. Parmi ces derniers, certains sont attirés par la présence d'un champ magnétique (paramagnétisme); d'autres sont au contraire repoussés par celui-ci sont considérées comme étant des substances non-magnétiques (diamagnétisme); d'autres encore ont une relation beaucoup plus complexe avec un champ magnétique appliqué (antiferromagnétisme et ferrimagnétisme).

L'objet de ce travail est l'Étude des propriétés structurales et magnétiques des composés Ni-Pt sur CeO₂ pour différentes teneurs en platine. Les Échantillons sont préparés par imprégnation par échange ionique des précurseurs métalliques sur cérine suivi d'une réduction par rayonnement gamma. Le mémoire comporte trois chapitres: dans le premier chapitre nous présenterons les différents paramètres magnétiques, les diverses classes de matériaux magnétiques, leurs applications en technologie et une bref description de la synthèse radiolytique.[1]

Le deuxième chapitre traite le protocole d'élaboration des échantillons Ni-Pt/ CeO₂ mono et bimétalliques ainsi que les techniques de caractérisations utilisées dans ce travail (DRX, et VSM).

Dans le troisième chapitre nous présenterons les résultats obtenus et leur interprétation. En premier, nous présenterons la cinétique d'imprégnation des échantillons préparés par spectrophotométrie UV- visible suivi d'une étude structurale par diffraction des rayons X. L'étude magnétique des échantillons sera faite à partir des courbes d'aimantation obtenues à différentes températures 5, 50, 100, 200 et 300°K. À partir des courbes, nous étudierons les différentes grandeurs magnétiques telles que l'aimantation à saturation, le champ coercitif ainsi que l'aimantation rémanente en fonction de la teneur en platine.

Chapitre 1

Propriétés et matériaux magnétiques

I. INTRODUCTION

De la physique nucléaire à la physique de la matière condensée en passant par la physique atomique, les effets magnétiques jouent un rôle primordial dans les propriétés observées.

Le magnétisme est le domaine de la physique où on étudie les propriétés magnétiques dues aux moments magnétiques des particules qui constituent la matière.

Ce chapitre est une synthèse sur l'origine du magnétisme dans l'atome ainsi que les propriétés magnétiques. Nous introduisons les grandeurs indispensables à la compréhension des différents phénomènes magnétiques, nous définissons les principales familles de matériaux magnétiques et enfin nous introduisons les différents domaines d'applications de ces matériaux.

II. LES PRINCIPALES GRANDEURS MAGNÉTIQUES:

Afin de pouvoir caractériser les matériaux magnétiques, il est nécessaire de présenter les différents paramètres décrivant un matériau magnétique soumis à un champ magnétique extérieur (H) tels que l'induction magnétique (B) à l'intérieur du matériau, l'aimantation (M) et l'intensité d'aimantation (J).

II. 1 Champ (ou excitation) magnétique \vec{H}

La notion de champ magnétique a été introduite par Poisson par analogie avec le champ électrostatique.

Ampère montra que la circulation, sur une courbe fermée Γ , du champ magnétique \vec{H} créé par un conducteur filiforme parcouru par un courant d'intensité I est égale à :

$$\oint_{\Gamma} \vec{H} \cdot d\vec{l} = I \quad (\text{I. 1})$$

La relation (I. 1), appelée théorème d'Ampère, montre que \vec{H} s'exprime en Ampères par mètre (A/m); elle se généralise à un nombre quelconque de conducteurs traversant Γ . Le courant unique I se transforme alors en une somme algébrique dépendant du sens de parcours des courants dans les conducteurs ; grâce au théorème de Stokes, (1) peut s'écrire (relation de Maxwell-Ampère) :

$$\text{Rot } \vec{H} = \vec{j} \quad (\text{I. 2})$$

Où \vec{j} est la densité de courant traversant la surface définie par le contour Γ .

II.2 Induction magnétique \vec{B}

Le comportement de deux milieux distincts soumis à un même champ magnétique \vec{H} est très différent. La réponse du matériau est appelée l'induction magnétique \vec{B} , exprimée en Teslas (T). Elle peut être rapprochée du vecteur déplacement \vec{D} utilisé dans les milieux diélectriques soumis à un champ électrique.

Biot et Savart ont exprimé l'induction créée en un point M de coordonnées $\vec{r} = \vec{OM}$ par un conducteur filiforme parcouru par un courant. En extrapolant à une distribution volumique de courant de densité \vec{j} :

$$\vec{B} = \frac{\mu_0}{4\pi} \iiint_V \vec{j} \frac{dV}{r^2} \wedge \frac{\vec{r}}{r} \quad (1.3)$$

où V est le volume total délimitant la distribution de courant.

L'induction est, de plus, à flux conservatif : le flux entrant dans le volume V est égal à celui qui en sort, ce qui se traduit par :

$$\text{div } \vec{B} = 0 \quad (1.4)$$

II.3 Potentiel vecteur \vec{A}

On dit que l'induction \vec{B} dérive d'un potentiel vecteur \vec{A} si l'on a :

$$\vec{B} = \text{rot } \vec{A} \quad (1.5)$$

Ce qui donne, d'après (1) :

$$\vec{A} = \frac{\mu_0}{4\pi} \iiint_V \vec{j} \frac{dV}{r} \quad (1.6)$$

II.4 Moment magnétique \vec{m}

Soit une distribution de courants confinés au voisinage de l'origine de l'espace, O. On montre que le potentiel vecteur, très loin de l'origine vaut :

$$\vec{A} = \frac{\mu_0 \vec{m} \wedge \vec{r}}{4\pi r^3} \quad (1.7)$$

\vec{m} est appelé moment magnétique. Il s'exprime en fonction de la densité de courant :

$$\vec{m} = \frac{1}{2} \iiint_V \vec{r} \wedge \vec{j}(\vec{r}) dV \quad (1.8)$$

Cette expression mathématique peu expressive, cache en réalité un concept assez simple : le moment magnétique n'est rien d'autre que l'analogue mathématique du moment cinétique de la mécanique classique. Dans le cas d'une boucle de courant parcourue par un courant I, le moment magnétique vaut:

$$\vec{m} = I \vec{S} \quad (1.9)$$

\vec{S} étant le vecteur surface, dont la norme est la surface totale de la spire, et le sens est défini par la règle du tire-bouchon de Maxwell.

II.5 Aimantation d'un matériau \vec{m}

Il existe une très forte analogie entre les effets que l'on observe au voisinage d'un fil parcouru par un courant et les phénomènes rencontrés dans un corps solide. Un morceau de matière aimantée crée en son voisinage une induction \vec{B} de la même façon qu'une boucle de courant. La matière est en effet constituée d'une multitude de boucles de courant composées de l'ensemble des électrons en rotation autour de leur noyau, chaque électron portant un moment magnétique \vec{m} .

On peut donc, grâce à ce parallèle, définir un vecteur caractérisant un matériau dans un certain état. On appelle aimantation le moment magnétique total d'un corps de volume V ramené à l'unité de volume :

$$\vec{M} = \frac{\sum_i \vec{m}_i}{V} \quad (1.10)$$

où \vec{m}_i est le moment magnétique de l'atome i .

On montre que \vec{M} vérifie la relation :

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) = \mu_0 \vec{H} + \vec{J} \quad (1.11)$$

où \vec{H} est le champ extérieur au matériau et \vec{B} l'induction au sein du matériau. Cette relation montre que \vec{M} s'exprime en Ampères par mètre et \vec{J} en Teslas.

II. 6 Susceptibilité magnétique d'un matériau χ

On peut définir la susceptibilité magnétique par unité de volume χ pour classer les matériaux magnétiques. χ caractérise la réponse d'un matériau, sa sensibilité à une excitation magnétique extérieure selon la relation :

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (1.12)$$

L'équation (12) signifie qu'un corps peut acquérir une aimantation quand il est plongé dans un champ statique.

II.7 Perméabilité magnétique relative d'un matériau μ_r

La perméabilité magnétique relative μ_r d'un matériau rend compte des propriétés magnétiques d'un corps sous l'action d'un champ magnétique. Elle est liée à sa susceptibilité par la relation :

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} = 1 + \chi \quad (1.13)$$

où μ et μ_0 sont respectivement les perméabilités magnétiques du matériau et du vide. μ_0 est une constante égale à $4\pi \cdot 10^{-7} \text{H.m}^{-1}$.

III. L'ORIGINE DU MAGNÉTISME DANS LA MATIÈRE

L'existence du moment magnétique atomique est déterminée par le mouvement des électrons autour de l'atome et donc par sa structure électronique. Lorsqu'on assimile le mouvement de l'électron autour du noyau atomique à une spire de courant, on associe à ce mouvement un moment cinétique et un moment magnétique orbitaux proportionnels entre eux. Le moment orbital est quantifié, il doit être un multiple d'une quantité élémentaire appelée le magnéton de Bohr défini par: [2]

$$\mu_B = \frac{e}{2m} \cdot \frac{h}{2\pi} = 9.274 \times 10^{-24} \text{ A.m}^2 \quad (1.14)$$

où : e : charge de l'électron ($-1,607 \cdot 10^{-19}$ C),

m : masse de l'électron ($9,107 \cdot 10^{-31}$ kg),

h : constante de Planck ($6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s).

A cette première contribution s'ajoutent les moments cinétique et magnétique de Spin, correspondant au mouvement de rotation de l'électron sur lui-même. Le mouvement du noyau crée un champ magnétique qui va donc interagir avec le moment magnétique de Spin de l'électron : il s'agit du couplage Spin Orbitale

Pour les atomes présentant des orbites électroniques pleines, les moments se compensent globalement. Dans certains cas où les sous-couches sont incomplètes, la compensation des moments n'est pas totale et l'atome est magnétique.

Dans le cadre du couplage de Russel-Saunders, pertinent pour les éléments du groupe du fer (couche incomplète 3d) et des éléments de la série des Terres rares (couche incomplète 4f) qui nous concernent essentiellement, le moment magnétique résultant de l'atome isolé se détermine de la manière suivante :

Les moments cinétiques orbitaux de la sous-couche s'additionnent pour donner le moment résultant orbital, proportionnel au nombre quantique L . De même, les moments cinétiques de Spin s'additionnent pour donner le moment résultant de Spin, proportionnel au nombre quantique S . Le moment cinétique total résultant est alors déterminé par le couplage Spin-orbite

Chapitre 01 : propriétés et matériaux

en fonction de L et S et relié au nombre quantique J à partir duquel on calcule l'amplitude du moment magnétique absolu de l'atome. On obtient :

$$m_0 = g_J J_{\mu B} \quad (1.15)$$

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (1.16)$$

Où g_J désigne le facteur de Landé. Les règles de Hund permettent de déterminer les configurations les plus stables et donc la valeur des nombres L , S , J .

IV. CLASSIFICATION DES MATÉRIAUX MAGNÉTIQUES

Les différents types de matériaux magnétiques sont habituellement classés en fonction de leur réponse à une excitation extérieure \vec{H} , c'est-à-dire par le signe de leur susceptibilité. A partir des valeurs de ce paramètre, il est possible de définir les grands groupes de matériaux magnétiques : diamagnétiques : $\chi < 0$, de l'ordre de -10^{-6} , paramagnétiques : $\chi > 0$, très dispersé et inférieur à 10^{-3} , ferromagnétiques : existence d'une aimantation spontanée ou rémanente très grande et χ est très grand et varie avec \vec{H} .

Il est important de noter que les corps ferromagnétiques deviennent paramagnétiques au-delà d'une certaine température dite température de Curie.

Dans le vide la susceptibilité magnétique χ est nulle. Il en résulte $\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$.

IV.1 Les matériaux diamagnétique

Lorsque dans un matériau soumis à un champ magnétique extérieur, les moments magnétiques de chaque atome s'oppose à ce champ magnétique appliqué, on parle du diamagnétisme (figure I.1).

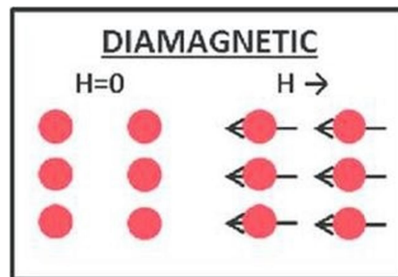


Figure I.1. Schémas illustrant le phénomènes du diamagnétisme.

Le diamagnétisme est dû à un ralentissement des électrons sur leur orbitales : Cette orbitale est comme une spire de courant, traversé par le flux magnétique de l'aimant. Ceci induit un courant de Lenz et un champ magnétique opposé à celui qui lui a donné naissance et ralentit les électrons. Cette diminution de vitesse des électrons réduit la susceptibilité magnétique du matériau et il devient moins magnétisable.

IV.2 Les matériaux Paramagnétique

Dans un matériau paramagnétique, les atomes ont des moments magnétiques non nuls et de directions désordonnées à cause de leur agitation thermique (**Figure I.2**). Ils se compensent en moyenne de telle sorte que l'aimantation totale soit nulle. Sous l'action d'un champ extérieur, ces moments magnétiques s'orientent dans la même direction. Contrairement au diamagnétisme, la réponse d'un matériau paramagnétique vise à renforcer l'action du champ H extérieur. Ce phénomène diminue avec l'augmentation de la température puisque l'agitation thermique désoriente les dipôles magnétiques élémentaires (**Figure I.3**).

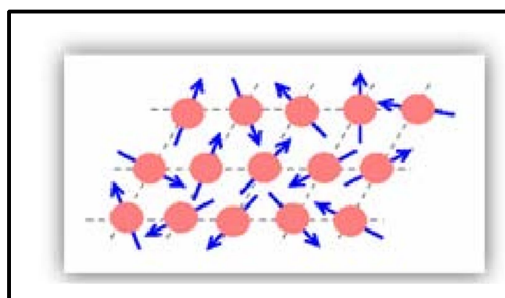


Figure I.2 : moments magnétiques complètement désordonnés en absence de champ extérieur

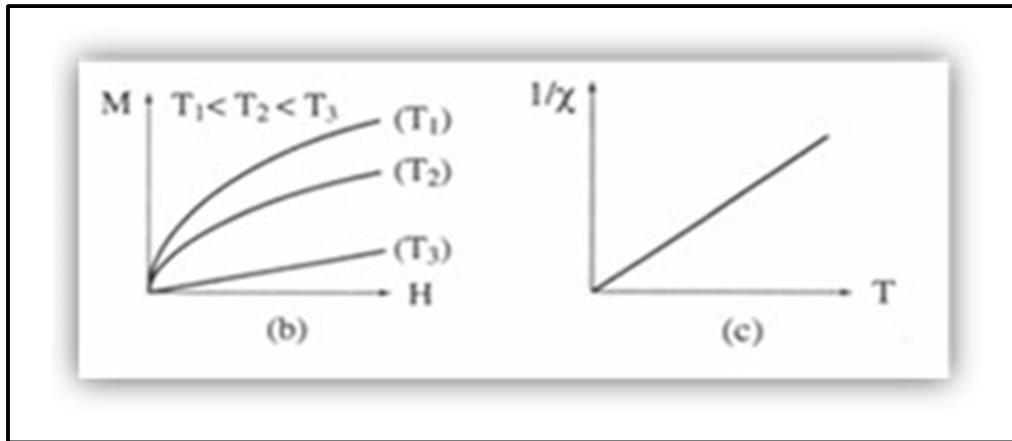


Figure. 1.3 : (a) aimantation en fonction du champ pour différentes températures ; (b) l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température des matériaux paramagnétiques [5].

IV.3. Le ferromagnétisme.

L'aimantation d'un matériau ferromagnétique correspond à l'orientation spontanée des dipôles élémentaires dans une même direction. L'aimantation spontanée apparaît due à l'alignement des moments magnétiques mais sans l'application de champ extérieur (**Figure 1.4**).

Dans un matériau ferromagnétique, ils coexistent trois types d'interactions: les interactions d'échange, les interactions avec le réseau et les interactions dipolaires magnétiques. L'intégrale d'échange est positive, ce qui conduit à un couplage parallèle des moments magnétiques. L'impossibilité de satisfaire à la fois les exigences associées à toutes les interactions conduit à l'établissement d'une structure en domaines des moments magnétiques. La configuration ainsi obtenue résulte d'un compromis, et peut, de ce fait, être aisément perturbée. L'état auquel aboutit le compromis dans le cas des systèmes de grande taille est celui qui a été suggéré par P. Weiss : la matière ferromagnétique se décompose en domaines élémentaires au sein desquels l'aimantation est orientée selon une direction de facile aimantation.

Pour le ferromagnétisme, la susceptibilité magnétique χ est très élevée de l'ordre 10^5 ampères par mètre et varie avec H . Par conséquent l'aimantation spontanée est très élevée. Dans les substances ferromagnétiques, les moments magnétiques des atomes voisins sont parallèles entre eux (**Figure. 1.5**) .

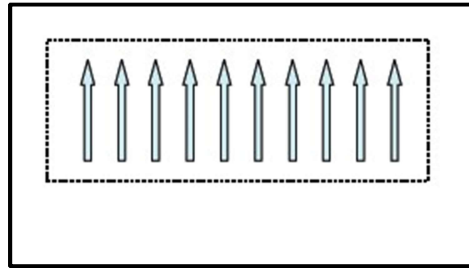


Figure I.4 : Couplage parallèle des moments magnétiques dans un domaine ferromagnétique. Il existe une aimantation microscopique spontanée sans champ magnétique appliquée.

La susceptibilité magnétique des substances ferromagnétiques est donnée par la loi de Curie Weiss : $\chi = C / (T - T_c)$ avec T_c est la température critique appelée température de Curie.

Au-delà de la température de Curie T_c , le corps perd toute organisation magnétique et devient paramagnétique [3-6].

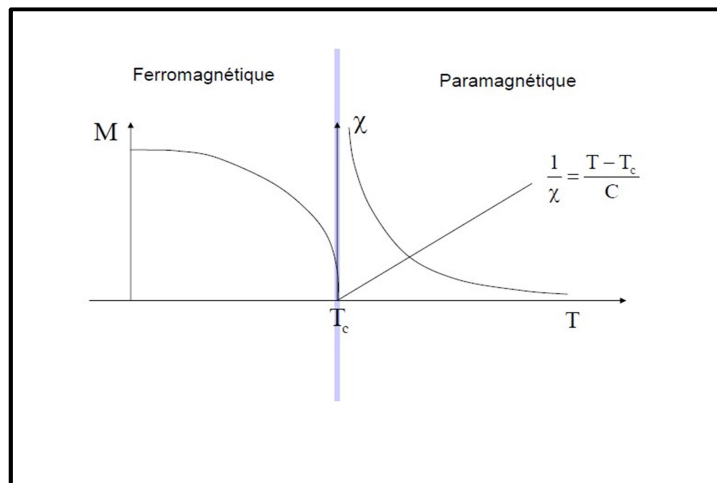
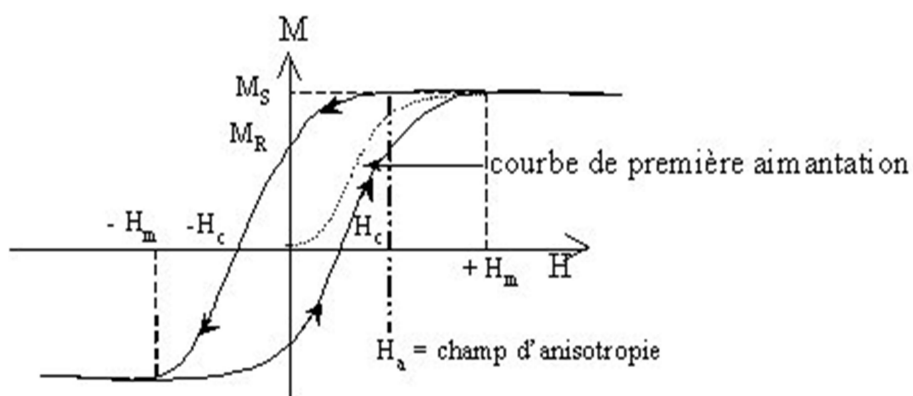


Figure.I.5 : représentation schématique d'un ordre de spin dans la matière Ferromagnétique.

Cycle d'hystérésis :

Un cycle d'hystérésis est une caractéristique essentielle des ferromagnétiques, il décrit l'irréversibilité des mécanismes d'aimantation (Fig. I.1). La première aimantation à saturation M_s (appelée courbe de première aimantation) est atteinte lorsque tous les moments magnétiques sont alignés dans la direction du champ appliqué et on a alors un seul domaine magnétique. Dans le cas des couches minces, la saturation est atteinte plus rapidement que dans les matériaux massifs [13]. Lorsqu'on annule le champ appliqué, l'aimantation du matériau ne suit pas le même chemin qu'à la montée du champ. Le matériau garde une certaine aimantation dite aimantation rémanente. L'aimantation rémanente M_r est l'aimantation qui subsiste sans excitation extérieure. Elle est due au fait que le déplacement des domaines magnétiques ne suit pas un comportement réversible. Pour revenir à l'état initial (aimantation globale nulle), il faut appliquer un champ magnétique dans la direction inverse au premier champ. La valeur pour laquelle l'aimantation de l'échantillon s'annule est nommée coercivité ou champ coercitif H_c . La saturation est atteinte de nouveau dans la direction du champ négatif. Pour obtenir une boucle fermée on doit remonter vers les champs positifs.

A partir du tracé du cycle d'hystérésis on peut aussi évaluer la valeur du champ d'anisotropie (figure I. 4). En effet, c'est la valeur du champ pour lequel l'aimantation est alignée avec celui-ci lorsqu'il est dans la direction de difficile aimantation. Il indique la facilité avec laquelle on peut faire basculer l'aimantation d'un matériau. [14].



. La loi de Curie

Les corps dits paramagnétiques, ont été caractérisés par Pierre Curie. Ce dernier constata que certains matériaux possèdent deux particularités: leur susceptibilité est positive d'une part et elle varie comme l'inverse de la température. Il en déduisit la loi de Curie [15].:

$$\chi = C/T \quad (I. 13)$$

Où T est la température et C est la constante de Curie. La loi de Curie est représentée sur la figure

La température de Curie

La température est un paramètre très important influençant les propriétés magnétiques. En effet, l'ordre ferromagnétique ou ferrimagnétique disparaît au-dessus d'une température critique T_c appelée température de Curie. L'aimantation spontanée de ces corps disparaît brutalement au-delà de cette température. Pour les alliages, la température de Curie change avec la concentration des composants. À titre d'exemple, la température T_c pour l'alliage $Co_{50}Pt_{50}$ est de l'ordre de $500^\circ C$ alors que pour l'alliage [16].

IV.4. Les matériaux antiferromagnétique

Les matériaux antiferromagnétiques sont constitués de moments magnétiques couplés antiparallèlement. Cette structure conduit à la division de la substance en sous réseaux possédant des moments magnétiques qui s'annulent. La résultante à l'échelle macroscopique est donc nulle. La susceptibilité est faible, positive et varie selon la formule suivante:

$$\chi_m = \frac{C}{(T - T_N)} \quad (1.17)$$

Où C est la constante de Curie, T_N représente la température d'ordre-désordre est appelée température de Néel. En dessous d'une température critique dite de Néel, T_N , les aimantations des deux sous-réseaux sont opposées, de sorte que l'aimantation totale d'un corps antiferromagnétique est toujours nul.

Le comportement de la susceptibilité et de l'aimantation des corps antiferromagnétiques est représentée sur les figures I.6 (b) et (c). A haute température, le comportement est analogue au paramagnétisme.

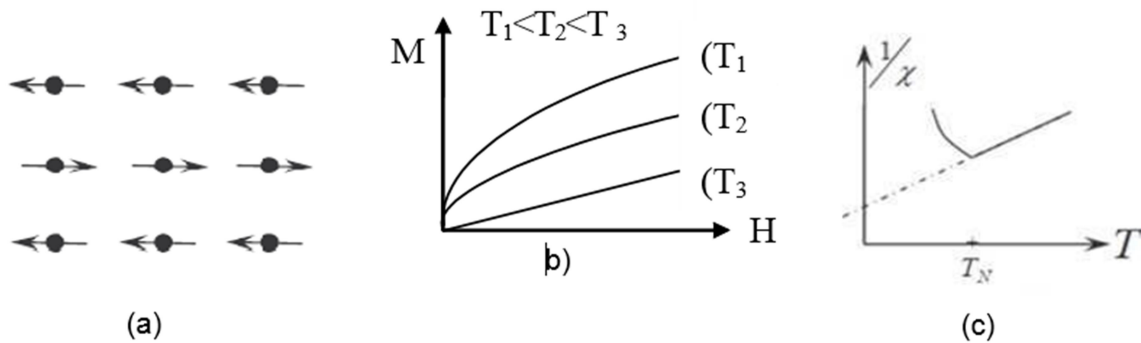


Figure I.6 (a) Arrangement des moments dans les corps antiferromagnétiques ; (b) évolution de l'aimantation en fonction du champ appliqué à trois températures différentes ;(c) dépendance de la susceptibilité en fonction de la température.

IV.5. Les matériaux antiferromagnétique

Le ferrimagnétisme caractérise un matériau de type antiferromagnétique dans lequel les deux sous-réseaux n'ont pas la même aimantation (Figure I.7(a)), il n'y a alors plus compensation de l'aimantation des deux sous réseaux. En dessous de T_c on observe une aimantation spontanée (Fig. II.7. d) [2]. Les corps ferrimagnétiques, présentent donc un fort intérêt macroscopique puisqu'ils induisent un effet magnétique extérieur. Dans de nombreux cas, leur structure cristalline leur confère, de plus, un champ coercitif intéressant. Leur comportement est synthétisé sur les figures (b), (c) et (d)).

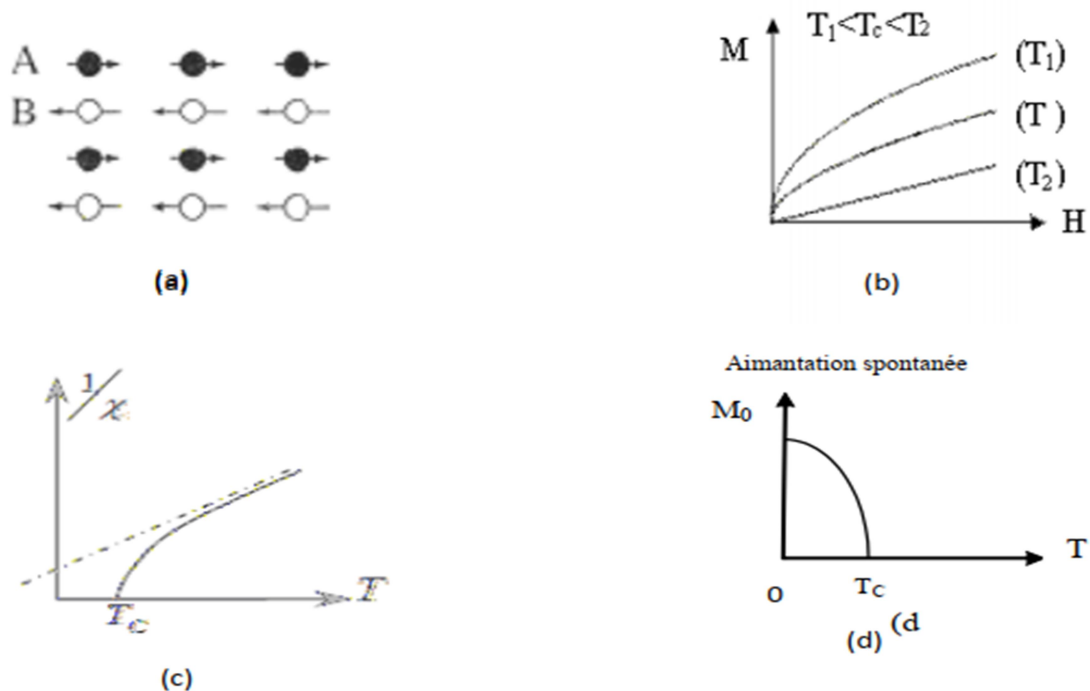


Figure 1.7: (a) Arrangement des moments dans les corps ferrimagnétiques ; (b) évolution de l'aimantation en fonction du champ appliqué à trois températures différentes ; (c) dépendance de la susceptibilité en fonction de la température ; (d) existence d'une aimantation spontanée aux températures inférieures à T_c .

V. SYNTHÈSE RADIOLYTIQUE

La synthèse radiolytique est la réduction d'un sel métallique sous l'effet d'un rayonnement ionisant de fortes énergies (X, γ ou \bar{e} accélérer). Elle représente l'ensemble des transformations chimiques rétablies dans la matière par l'absorption de l'énergie du rayonnement ionisant.

La radiolyse consiste à irradier un solvant, généralement l'eau, contenant un soluté. Du fait de sa quantité majoritaire, la radiolyse s'exerce sur le solvant et est négligeable sur le soluté.

Le bombardement des molécules d'eau par un rayonnement ionisant provoque des modifications chimiques. Le rayonnement conduit à la décomposition de l'eau donnant des produits réduits et des produits oxydés rétablissant ainsi l'équilibre chimique global. La radiolyse de l'eau peut être écrite sous la forme suivante:



Les espèces réductrices issues de la radiolyse de l'eau, sont l'électron solvaté e_{aq}^- , et le radical H^\cdot . Ce sont des réducteurs très forts, ils peuvent réduire facilement des métaux difficilement réductibles par d'autres voies tels que le nickel, le cobalt...etc.

En parallèle, des espèces oxydantes sont également formées, lors de la radiolyse de l'eau, tels que OH^\cdot et H_2O_2 . Pour empêcher l'oxydation en retour des atomes et des ions, il est indispensable d'ajouter à la solution des capteurs de radicaux, tels que l'ion formiate HCO_2^- et les alcools primaires et secondaires RHOH (ex: 2-propanol). Cette capture conduit à la transformation des radicaux OH^\cdot en radicaux secondaires $^\cdot\text{ROH}$ aussi réducteurs que les atomes primaires H^\cdot [31].



Les électrons solvates et les radicaux peuvent réduire facilement les ions métalliques.

Après une succession de réactions incluant la dismutation, les ions mono ou polyvalents se réduisent jusqu'à la valence zéro. Les atomes ainsi réduits peuvent dimériser et s'associer à chaque rencontre. Ensuite, les agrégats formés précédemment coalescent progressivement vers des clusters de nucléarité croissante. [9]

La Figure I. 7 résume l'ensemble des processus suivis lors de la synthèse radiolytique des nanoparticules métalliques.

Pour protéger les atomes de la corrosion par des protons H_3O^+ , le milieu du travail doit être le plus basique possible.

Dans le cas où la solution ionique contient un support, les ions métalliques diffusent dans les pores et s'adsorbent à la surface. Le rayonnement ionisant pénètre dans tout le support et forme des atomes fortement fixés à la surface. La coalescence des atomes vers des clusters est ainsi limitée à l'intérieur des pores de structures.

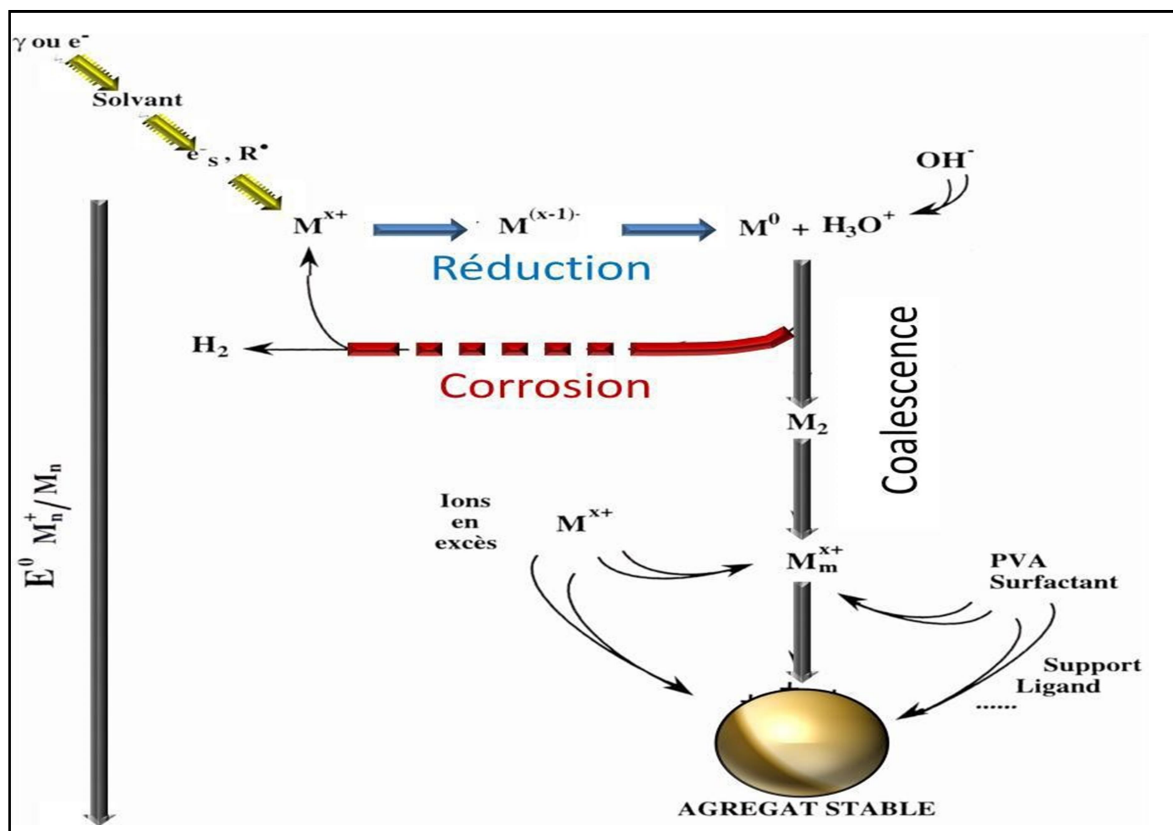


Figure I.8: Ensemble des processus de la synthèse radiolytique des nanoparticules métalliques.

Lorsque la solution contient deux ions métalliques de métaux différents M^+ et M'^+ , des associations mixtes peuvent aussi se produire. Lors de l'irradiation d'une solution mixte deux réactions coexistent: Le transfert d'électron intermétallique et la vitesse de réduction des ions par les espèces réductrices. La prédominance d'une réaction par rapport à l'autre donne lieu à la formation de deux structures différentes: clusters alliés et clusters en bicouche (core-shell).

Les agrégats en couches sont formés lorsque la vitesse de transfert électronique prédomine devant la vitesse de réduction des ions métalliques. Lorsque l'irradiation est faite à des débits de dose faibles, une réduction lente des ions s'est produite (Fig. I.8) [10]. Ainsi un transfert d'électron intermétallique se produit depuis les atomes moins noble M' aux ions du plus noble M^+ favorisant d'abord la réduction de M [11]. Les atomes du métal le plus noble sont donc d'abord formés, et quand tous ses ions M^+ sont réduits, les ions M'^+ sont à leur tour

Chapitre 01 : propriétés et matériaux

réduits à la surface de M. La particule bimétallique finale est ségrégée en couches, le cœur étant le métal le plus noble et la coquille étant composée du métal le moins noble.

Lorsque le débit de dose est élevé, les atomes sont très rapidement formés, les ions sont épuisés et les clusters sont bimétalliques alliés [12]. Les clusters alliés sont alors formés lorsque la vitesse de transfert électronique est lente devant la vitesse de réduction des ions métalliques.

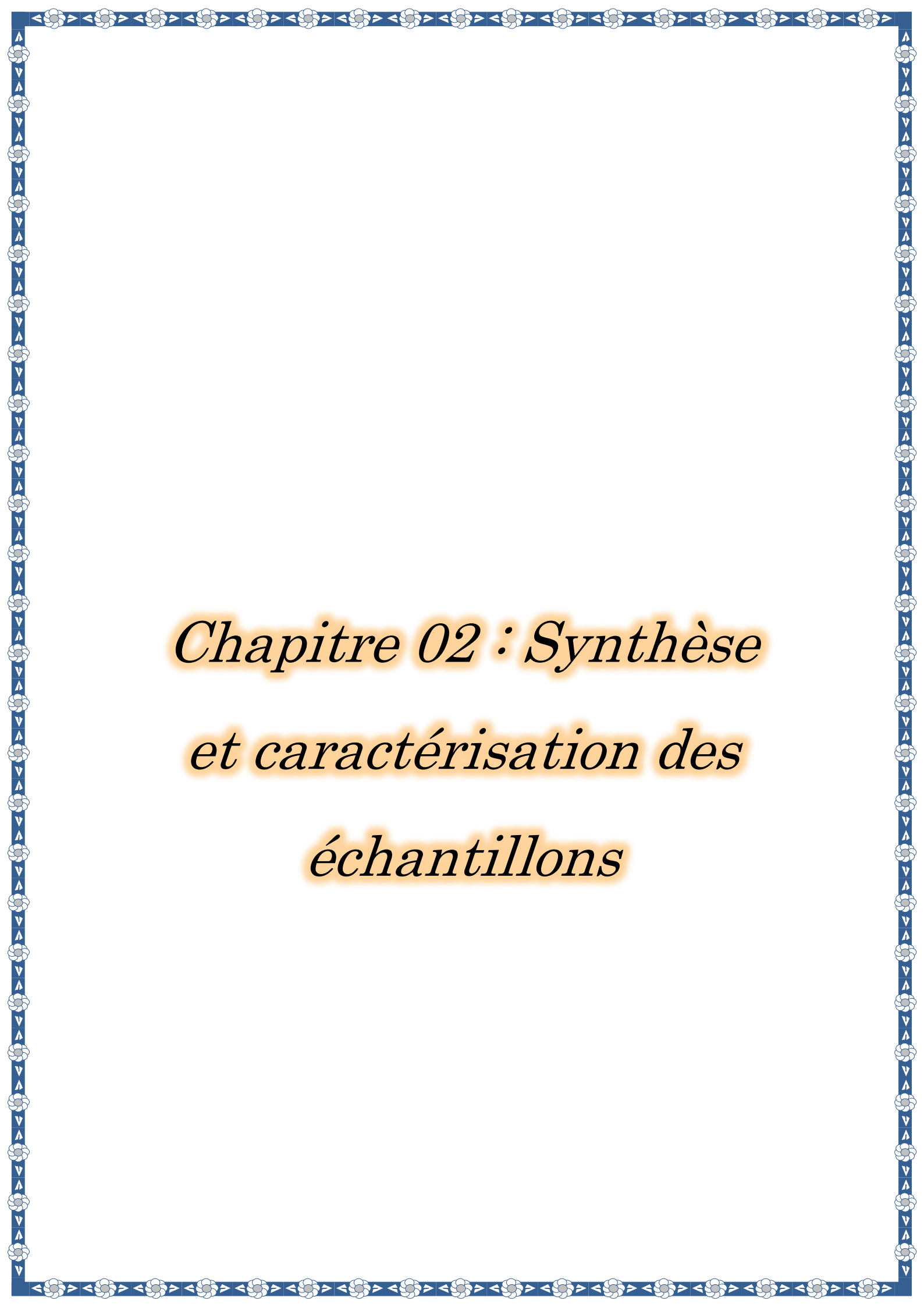
Reste à noter que la vitesse de transfert varie beaucoup d'un couple de métaux à l'autre: certains se forment spontanément en alliages même avec un débit de dose faible de la radiolyse (Ex : Cu- Pd, Ni-Pt). D'autres sont toujours formés en couches, même au très haut débit de dose (Ex: Au/Cu). Pour d'autres, on peut à volonté synthétiser l'une ou l'autre structure selon le débit de dose (Ex: Au-Ag).

REFERENCES

- [1] Benhamimed Sara et bouhebila Nouria « étude des propriétés photo catalytiques de NiAl₂O₄ massique et NiAl₂O₄/CeO₂ », Mémoire de master. Université Mohamed Sedik Benyahia Jijel. 2020.
- [2] C. Kittel, « Physique de l'état Solide », 7ème édition, Dunod, Paris (1998) 415-483
- [3].P. Georges « Introduction à l'étude du magnétisme », Université de Paris. École Supérieur d'Électricité, (1966).
- [4] T.L. Etienne Magnétisme, Tome I : Fondements, Collection Grenoble sciences, (1999) 92 – 94.
- [5] R. Pierre Curie: deux couples radioactifs. Les génies de la science, novembre (2001-2002) 11.
- 6..J. B. Goodenough, K. H. Hellwedge, O. Magnetic and Other Properties of Magnetic Compounds, Landholdt-Bornstein, new series, group III. A Springer Berlin, (1970) Vol.4
- [6] Z. B. J. Hujan, Mémoire master, université de York (2013) 8-20
- [7] hung T diep , physique de la matière condensée.
- [8] Magnétisme matériaux et applications, sous la direction de Étienne de Trémolet de lacheisserie laboratoire Louis Néel, Grenoble.
- [9] E. Roduner; Chem. Soc. Rev., 35, 583 (2006).
- [10] J. Bellon, M. Mostafa, in: C.D. Jonah, M. Rao (eds.) studies in Physical and theoretical Chemistry 87. Radiation Chemistry Present Status and Future Trends, Elsevier, 411 (2001). 112
- [11] J. Belloni, M. Mostafavi, H. Remita, J.L. Marignier, M.-O. Delcourt, J. Bradley, B. Chaudret, New J. Chem., 22, 1239 (1998).
- [12] M.Z. Lin, Thèse de doctorat, Univ. ParisXI, Centre d'Orsay (1996).
- [13] Le problème des deux points de curie. M.Robert Forrer. Faculté des Sciences de Strasbourg. 1 Jan1930.
- [14] Contribution à l'étude de la température de cuire en ferromagnétisme. Bilal Hachi. Mémoire de magister université d'Oran.14 juin 2012.
- [15] <http://phymain.unisciel.fr/temperature-de-curie-du-fer/>

Chapitre 01 : propriétés et matériaux

[16] Étude sur la transition de phase ferromagnétique/paramagnétique de nano agrégats de MnP. Nicolas Schmidt. Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de maîtrise sciences appliquées. Ecole polytechnique de Montréal. Septembre 2011.



*Chapitre 02 : Synthèse
et caractérisation des
échantillons*

2.1 ELABORATION DES ECHANTILLONS

2.1.1 Matériaux et produits chimiques utilisés

Le Tableau II. 1 résume l'ensemble des produits chimiques utilisés avec leur provenance. Ces produits sont d'une grande pureté. Le solvant employé à la préparation des échantillons est l'eau distillée.

Produit	Symbole chimique	Masse molaire (g/mol)	Provenance
Formiate de nickel	$\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	184.8	Merck
Trans-Platinum-II-diamine dichlorée	$\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$	300.05	Sigma Aldrich
Cerine	CeO_2	101.96	Aldrich
Hydroxyde d'ammonium	NH_4OH	30	Pro labo

Tableau II. 1 Produits chimiques utilisés

2.1.2 Principe de la méthode de préparation

La méthode utilisée pour la préparation de nos échantillons est la co-imprégnation des précurseurs métalliques par le support suivi d'une réduction radiolytique.

Le support oxyde de cérium dit cerine (CeO_2) est mis en présence d'une solution aqueuse de volume prédéfini contenant le premier précurseur métallique (Formiate de nickel) et on rajoute le deuxième complexe $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, de concentration et charge définies selon la formule suivante : 5% Ni-X%Pt/ CeO_2 (X= 0, 0.3, 0.5 et 1). X étant la charge en poids du platine respectivement. La charge du nickel est fixée à 5% massique quant aux celles du platine restes variables.

Le pH de la solution est alors ajusté avec l'hydroxyde d'ammonium NH_4^+OH^- au pH optimal. Ensuite, l'échantillon est placé sous agitation magnétique pendant une durée de 24 h, afin d'assurer une bonne homogénéité de la solution et favorisé la fixation des ions des précurseurs métalliques sur le support. Le pH et la densité optique du liquide surnageant des solutions ont été suivis au cours de cette étape d'imprégnation.

Une fois les solutions préparées, elles sont soumises à une réduction radiolytique utilisant la radiolyse gamma. Le protocole de préparation suivi est représenté sur la figure II.1.

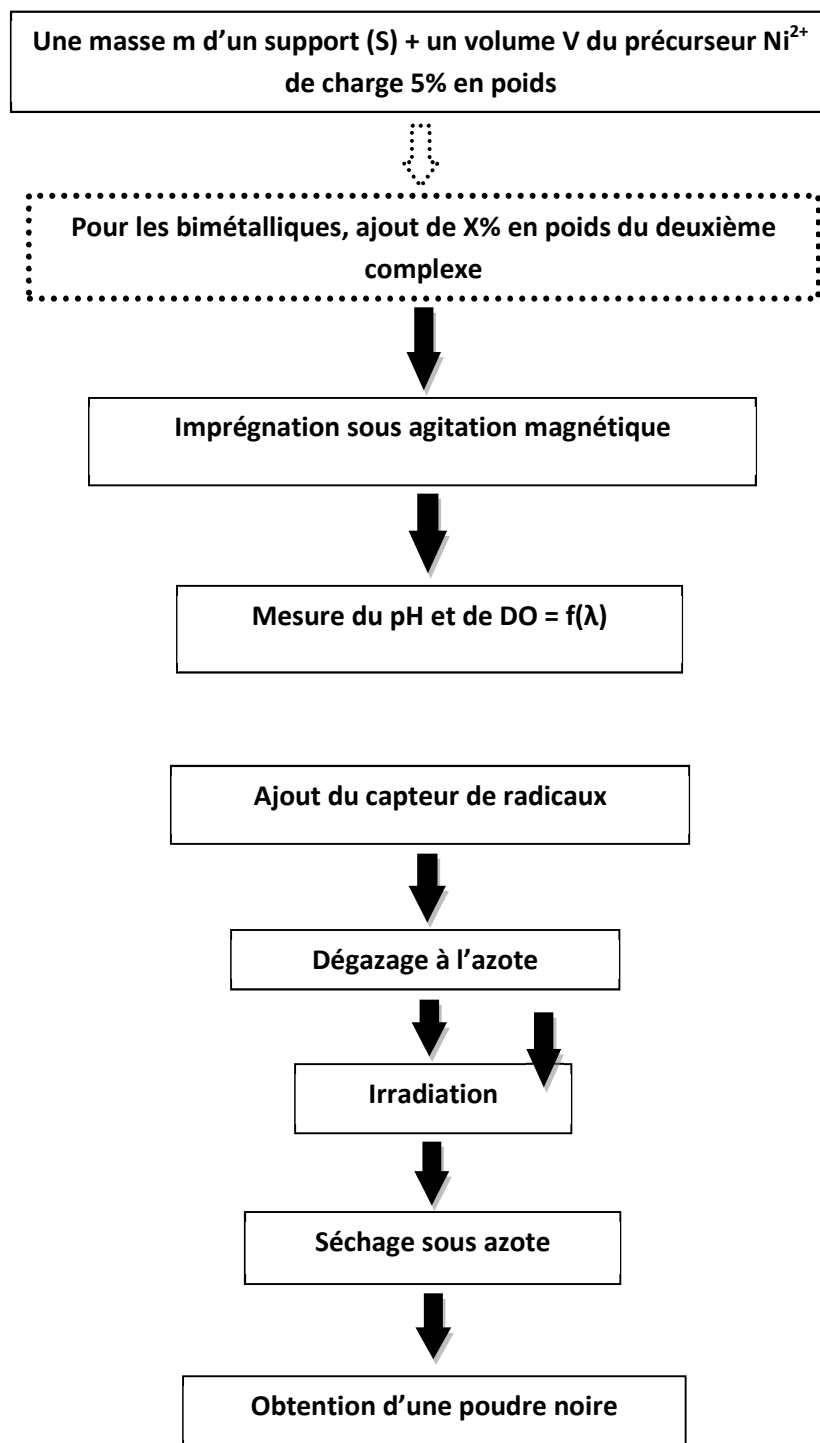


Figure II. 1 : Protocole du procédé d'élaboration

2.1.3 Critères de choix

❖ Choix du sel de nickel

Pendant la radiolyse, des radicaux oxydants tels que les radicaux OH se forment et entraînent une oxydation en retour. Pour éviter l'oxydation en retour par ces radicaux, la solution à irradier doit contenir un capteur de radicaux oxydants qui produit à la place des radicaux réducteurs. L'ion formiate ou d'autres alcools jouent le rôle de capteurs de radicaux. Le rendement de production des nanoparticules de nickel en solution libre décroît avec la nature de l'anion du sel de nickel dans l'ordre : $\text{HCOO}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{ClO}_4^-$ [61]. Les autres anions ont simplement tendance à occuper des sites actifs de surface. Pour cela nous avons choisi l'emploi du formiate de nickel.

❖ Choix du co-métal

Les nanoparticules bimétalliques présentent des performances supérieures à celles des particules monométalliques. Pour des raisons électronique ou géométrique, l'ajout d'un co-métal au catalyseur monométallique modifie ses propriétés physiques et/ ou chimiques.

Le co-métal a été choisi en tenant compte de son électronégativité. Le dopant choisi pourra jouer le rôle d'électro-donneur vis-à-vis du nickel, si $\chi_X < \chi_{\text{Ni}}$, ou d'électroattracteur, si $\chi_X > \chi_{\text{Ni}}$ ($\chi_{\text{Ni}}=1.91$).

Nous avons choisis le platine, un élément noble et plus électronégatif que le nickel ($\chi_{\text{Pt}}=2,28$).

❖ Choix du support

Le support peut favoriser de façon directe ou indirecte la dispersion métallique et les propriétés électroniques du métal. Les oxydes de terres rares possèdent des propriétés uniques dues aux orbitaux 4f non remplies [8art]. L'oxyde de cérium ou la cérine (CeO_2) utilisé dans le présent travail possède d'excellentes performances redox, une capacité de stockage d'oxygène élevée [9-11art] et un couple redox unique $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ [10art].

2.1.4 Réduction radio lytique

La réduction par voie radio lytique se déroule à température ambiante sans l'ajout d'un réducteur chimique. Les solutions obtenues après imprégnation constituées de l'oxyde imprégné et la solution surnageant sont ensuite désaérées par barbotage à l'azote ou à l'argon (15 à 20 min), puis soumises au rayonnement d'une

source de cobalt 60. L'alcool capteur de radicaux, est rajouté en fin de phase d'imprégnation, juste avant dégazage des solutions.

Après irradiation, Les échantillons sont centrifugés et le surnageant est éliminé, sous flux d'azote sous boîte à gants. Le séchage des échantillons se fait dans un bain-marie, toujours sous gaz inerte. La poudre finale obtenue est de coloration noire constituant le matériau catalyseur. Le déplacement des grains sous l'effet d'un aimant indique la formation de particules métalliques à l'état de valence zéro.

2.1.4.a Dispositif expérimental

Pour l'irradiation de nos échantillons, nous avons utilisé la source de rayonnement gamma du laboratoire de chimie physique de l'université paris XI (LCP).

C'est une source de ^{60}Co de 1900 curies se présentant sous la forme d'un barreau cylindrique stocké dans un container de plomb télécommandé. Les échantillons sont placés dans une chambre délimitée par des murs radio protecteurs et une porte coulissante en plomb. Lors de l'irradiation, l'ensemble du volume de la pièce est irradié avec un débit de dose dépendant de la distance par rapport à la source radioactive. Le débit de dose d'irradiation est de 35 kGy h^{-1} au centre de la chambre.

Pour déterminer la dose et le débit de dose employé lors de nos expériences, nous avons utilisé la dosimétrie de Fricke, une des dosimétries les plus courantes de la dosimétrie chimique. Le débit de dose calculé de la source γ du LCP varie entre 98 et 3700 Gy h^{-1} selon la distance source-échantillon.

2.2 TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Pour le suivi de la synthèse et la caractérisation de l'ensemble de nos échantillons, diverses techniques expérimentales ont été utilisées telles que: la spectrophotométrie UV- visible, la pH métrie, la diffraction des rayons X (DRX) et la magnétométrie à échantillon vibrant (VSM).

2.2.1 La spectrophotométrie UV- visible

La cinétique d'adsorption des précurseurs métalliques est suivie par pH métrie et spectroscopie d'absorption UV-Visible. Les spectres sont réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau de type SGUMADZU (UV3101PC) du Laboratoire de Microstructure et Défauts dans les Matériaux (LMDM) de l'université de Constantine. Il est assisté par ordinateur et sa gamme de travail s'étend entre 190 et 1200 nm. Le traitement des spectres s'effectue à l'aide du logiciel UVPC. Les cellules

utilisées sont en quartz et le parcours optique est de 10 mm. La solution de référence est de l'eau distillée.

2.2.2 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique couramment utilisée pour la caractérisation des matériaux. Elle nous permet d'identifier la nature des phases, les différentes structures cristallines et également la taille moyenne des particules [2]. Son principe repose sur l'envoi d'un faisceau de rayons X monochromatique, de longueur d'onde connue λ sous un angle θ , sur l'échantillon à caractériser. Ces rayons peuvent être diffractés par les plans réticulaires (hkl) à un angle 2θ vérifiant la loi de Bragg ;

$$n \lambda = 2 d \sin\theta \quad (\text{II. 1})$$

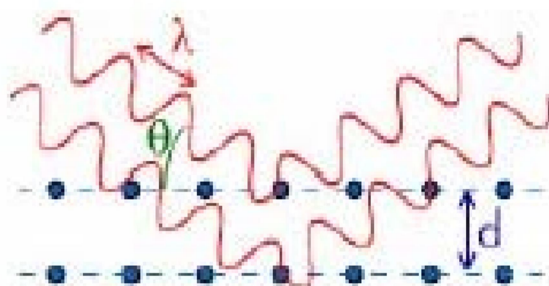


Figure II.2 Principe de diffraction des rayons X [4].

Où :

λ (Å): la longueur d'onde du faisceau de rayon X.

θ (°): l'angle de diffraction.

d (Å): la distance entre les plans atomiques.

La diffraction des rayons X de nos échantillons a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre de type Bruker D8, du groupe d'étude de la matière condensée (GEMAC) à l'université de Versailles en France utilisant une anti cathode de cuivre (raie K, $\lambda=1.5418\text{\AA}$). Cet appareil fonctionne sous une tension de 40 KV et une intensité de 30 mA.

L'identification des phases a été réalisée par comparaison avec les fichiers JCPDS (Joint Committee On Powder Diffraction Standards).

Le support utilisé dans ce travail est l'oxyde de cérium est de structure cubique. Les distances inter-réticulaires sont liées aux paramètres de maille cristalline pour les structures cubiques par la relation suivante :

$$d_{hkl}^2 = \frac{a^2}{h^2 + k^2 + l^2}$$

La diffraction des rayons X permet aussi d'estimer la taille des cristallites à partir de l'élargissement des raies de diffraction. Plus les raies sont larges, plus les cristallites sont petites. On utilise la relation de Debye-scherrer: [1]

$$\bar{d}_{hkl} = \frac{0.9 \times \lambda \times C}{\beta \times \cos \theta}$$

Où,

\bar{d}_{hkl} : taille moyenne des cristallites dans la direction hkl (Å);

λ : longueur d'onde du faisceau incident (Å);

C: facteur de conversion du degré en radians égal à 57.29;

β : largeur à mi-hauteur de la raie diffractée en degrés;

θ : angle de diffraction en degré.

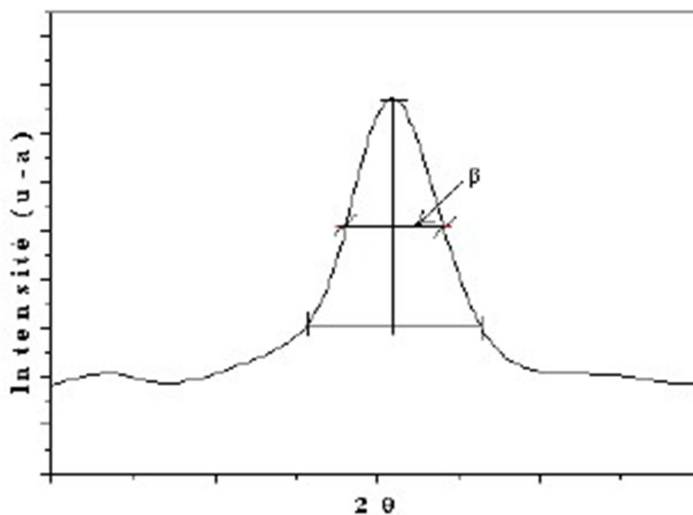


Figure. II.3 : Illustration montrant la définition de β à partir d'un pic de DRX [01].

2.2.3 Magnétométrie à échantillon vibrant (VSM):

La magnétométrie à échantillon vibrant (VSM : Vibrating simple Magnétomètre en anglais), permet la détermination des propriétés magnétiques des échantillons en fonction du champ appliqué et de la température. Elle mesure le flux induit ϕ dans un bobinage par déplacement périodique de l'échantillon. L'échantillon vibre à une fréquence fixe et à une amplitude constante.

2.3 Principe :

L'échantillon à mesurer est placé dans un support mobile (Figure II- 4-(a)) qui est relié à deux moteurs distincts où le premier est utilisé pour déplacer l'échantillon suivant Oz et le deuxième, pour le faire vibrer. L'échantillon est fixé à l'intérieure des deux spires de détection à un niveau 0 au milieu des deux spires (Figure II- 4-(b)) et vibre de ± 5 mm dans la direction Oz. Cette vibration provoque une variation de flux en fonction de z, Figure II- 4-(c) [4].

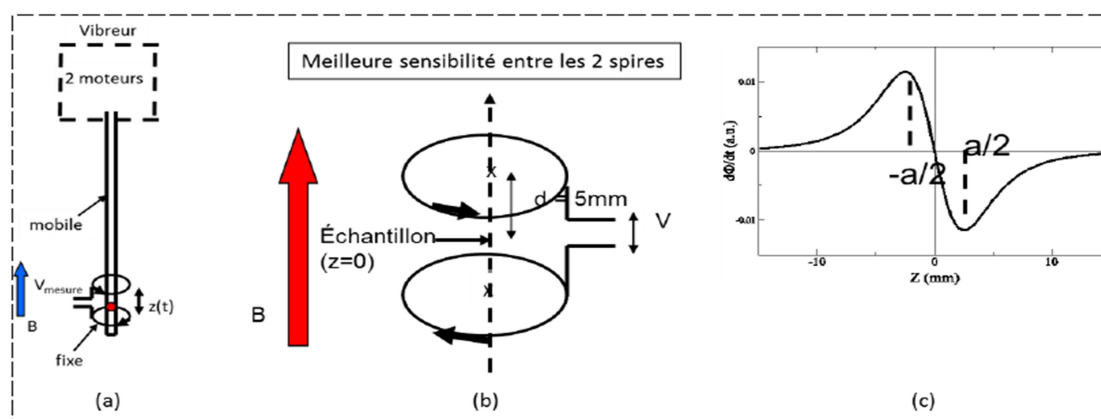


Figure II-4 (a) système de vibration de l'échantillon, (b) l'échantillon entre les deux spires de détection, (c) variation du flux en fonction de la vibration de l'échantillon suivant z.

Le VSM affiche les résultats de la courbe d'hystérésis en Oersted (Oe) pour le champ magnétique appliqué (H) et en ému pour l'induction magnétique mesurée (B).

2.4 Appareillage :

Le magnétomètre utilisé dans ce travail est de type Quantum Design PPMS option magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) du groupe d'étude de la matière condensée à l'université de Versailles en France. Le PPMS (physical Properties Measurement System) mesure sous un Champ magnétique [-9 T ; 9 T] et température entre 1.9 K à 400 K en mode standard, et de 300 K à 1000 K avec un four. Il possède

une chambre atmosphère Hélium à basse température ~ 8 Torr en mode standard et $< 10^{-3}$ Torr avec Cryo-pompe activée.[3]



Figure II.5 : magnétomètre à échantillon vibrant

REFERENCES

- [1] .Samira Guitoune, thèse de Magister, université Mentouri de Constantine(2010).
- [2]. Sirine Chehaidi, thèse de doctorat, université de Limoges (2010).
- [3]. Hutchins, B., et al., *Motility of CoFe₂O₄ nanoparticle-labelled microtubules in magnetic fields*. Micro & Nano Letters, 2006. **1**(1): p. 47-5
- [4]. l'actualité chimique - novembre 2010 - n° 346.

Chapitre 03 :

Résultats et discussion

I. CARACTÉRISTIQUES PHYSICO- CHIMIQUES DES ÉLÉMENTS UTILISÉS:

I.1 nickel (Ni):

Le nickel est un métal blanc à reflet jaunâtre, assez ductile et tenace. Il s'allie par différentes voies avec de nombreux métaux: fer, cuivre, chrome, cobalt, manganèse, tungstène...etc. Le nickel présente aussi un léger ferromagnétisme comparé au fer. Il cristallise dans la structure Cubique à faces centrées ($a_0 = 0.3524$ nm), son aimantation à saturation est de 0.61T et sa température de Curie est de 359°C.

I.2 L'oxyde de cérium (CeO₂):

Le cérium est l'un des éléments des terres rares qui présentent deux degrés d'oxydation stables Ce (+4) et Ce (+3). Il forme facilement de l'oxyde de cérium dans la gamme Ce₂O₃-CeO₂. Le dioxyde de cérium CeO₂; communément appelé « cérine », est la phase stoechiométrique la plus stable qui cristallise suivant une structure de type fluorine (CaF₂), c'est à dire une maille cubique à face centrée avec le groupe spatial Fm3m. Le paramètre de maille est de l'ordre de 541.1 pm.

La maille primitive de CeO₂ est formée de quatre unités formulaires; ou les cations Ce⁴⁺ forment un arrangement cubique à faces centrées, et les anions O²⁻ occupent tous les sites tétraédriques. Notons que les atomes d'oxygène sont plus grands que ceux du cérium et que les sites octaédriques, qui sont plus grands que les sites tétraédriques, restent vacants dans cette structure, l'un d'entre eux étant le centre de la maille. Ceci montre l'importance de ces sites pour le libre mouvement des atomes du réseau d'oxygène qui est une caractéristique de cet oxyde de cérium.

I.3 Le platine (Pt):

Le platine est un élément chimique de symbole Pt et de numéro atomique 78. C'est un métal de transition dur, malléable, ductile, précieux de couleur gris-blanc. Le platine est un métal noble résistant à la corrosion, et on le trouve dans certains minerais de cuivre ou de nickel, ainsi que sous forme de dépôt natif. Le platine est utilisé en bijouterie, dans les équipements de laboratoire, en médecine dentaire, pour certains contacts électriques et dans les pots catalytiques

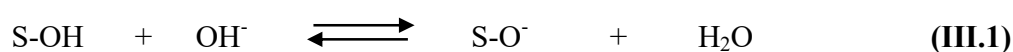
des véhicules. C'est aussi un élément rare et donc cher, un métal noble qui résiste à la corrosion. Sa structure est cubique à faces centrées.

II. CINÉTIQUE D'ADSORPTION DES PRECURSEURS METALLIQUES

L'étude de la cinétique d'imprégnation permet d'établir le mécanisme de greffage du précurseur métallique sur le support oxyde. La fixation se fait essentiellement par échange ionique entre le métal et l'oxyde par décomposition du complexe métallique et accrochage de ces ions à la surface du support.

Les supports oxydes peuvent être alors des échangeurs cationiques (SiO_2 , Sb_2O_5 , ...) ou anioniques (MgO , ZnO , ...) ou de caractère amphotère qui, selon la nature acide ou basique du milieu réactionnel, peuvent donner lieu aux deux types d'échanges (Al_2O_3 , CeO_2 , ...). Ainsi ils acquièrent une charge superficielle compensée par des ions OH^- ou H^+ . Le support utilisé dans nos expériences est la cérine, c'est un oxyde amphotère son point isoélectrique (PIE) est situé autour de 6.75. En effet, pour une solution à pH supérieur au PIE de l'oxyde, la surface de ce dernier sera chargée négativement (III.1) et adsorbera des cations alors que dans le cas opposé, sa surface sera chargée positivement et adsorbera des anions. Pour cela nous avons choisi de travailler en milieu basique pour favoriser les échanges cationiques. Le site extérieur acide (SO-H) sera chargé négativement et par suite compensé par des cations

La charge est donc contrôlée par le pH de la solution qui contrôle la dissociation selon l'équation suivante:



II. 1. Spectres caractéristiques

1. Nickel

Les spectres caractéristiques du précurseur métallique de nickel permettant l'identification et le suivi du processus de fixation au cours du temps sont les suivants:

Chapitre 03 : Résultats et discussion

* Le spectre d'absorption d'une solution de formiate de nickel $\text{Ni}(\text{COOH})_2, 2\text{H}_2\text{O}$ présente trois pics caractéristiques des ions de nickel Ni^{2+} aux trois longueurs d'ondes respectives $\lambda_1= 394 \text{ nm}$, $\lambda_2= 655 \text{ nm}$ et $\lambda_3= 733 \text{ nm}$ comme le montre la **figure III. 1**.

* Le spectre du complexe hexamine $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ obtenu après basification du formiate de nickel avec de l'ammoniaque à $\text{pH} = 11$. L'absorbance de ce composé se situe aux longueurs d'ondes $\lambda_1 = 366 \text{ nm}$ et $\lambda_2 = 594 \text{ nm}$ (**Fig. III. 2**).

L'intensité des pics correspondants au complexe hexamine traduit la quantité du nickel dans le liquide surnageant.

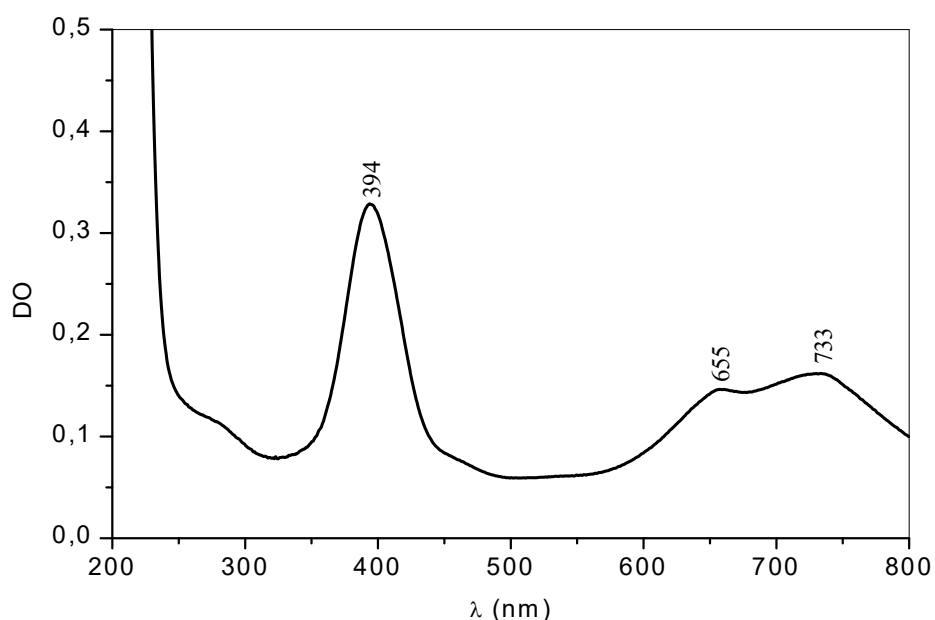


Figure III. 1: Spectre UV- visible d'une solution de formiate de nickel de concentration $2.10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$. Parcours optique $l= 1 \text{ cm}$. Référence : eau distillée.

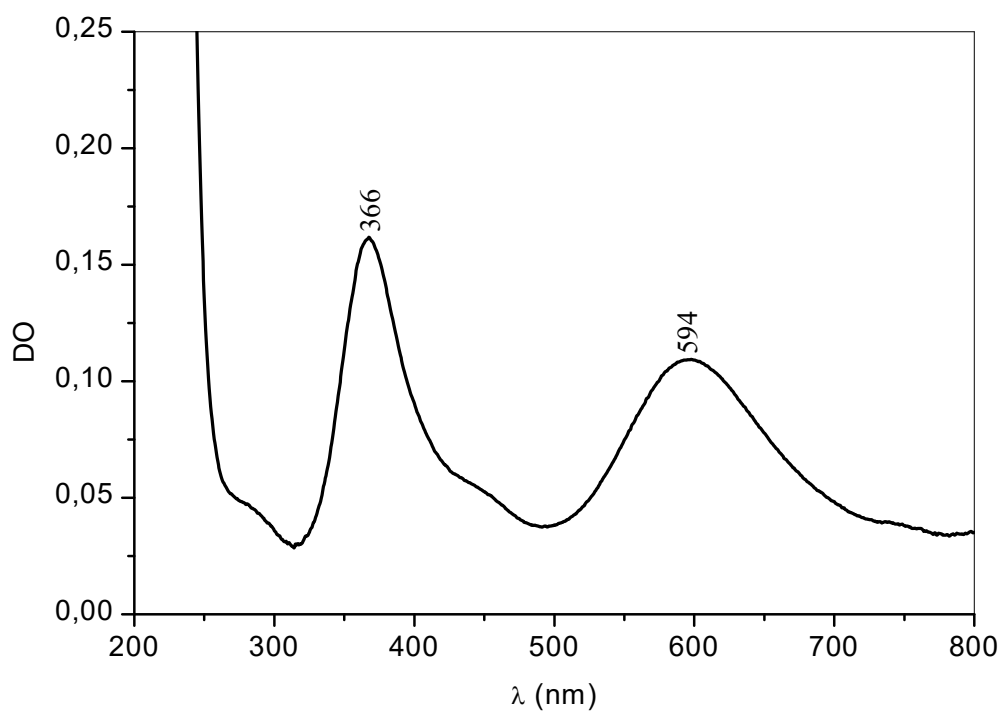


Figure III. 2: Spectre UV- visible d'une solution de formiate de nickel de concentration $2.10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ à pH= 11. Parcours optique $l= 1 \text{ cm}$. Référence : eau distillée.

2. Platine

Le spectre d'absorption du complexe $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}, 2\text{Cl}^-$ présente un pic caractéristique des ions de platine Pt^{2+} à une longueur d'onde $\lambda_1 = 285,50 \text{ nm}$ (**Figure III. 3**).

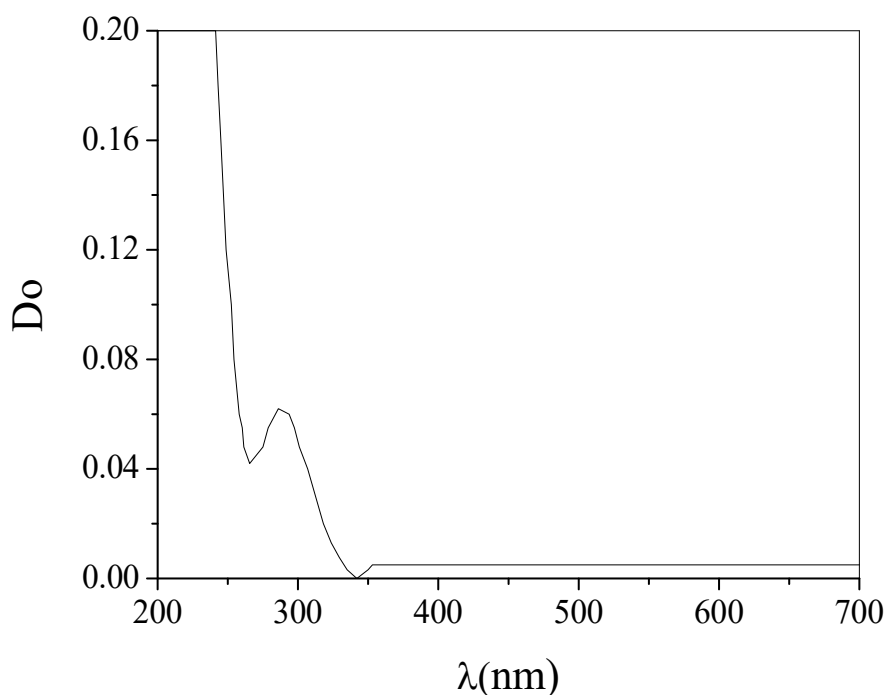
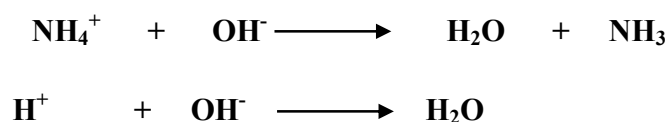


Figure III. 3: Spectre UV-visible d'une solution du complexe $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}, 2\text{Cl}^-$ de concentration $5 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$.

II. 2. Évolution du pH

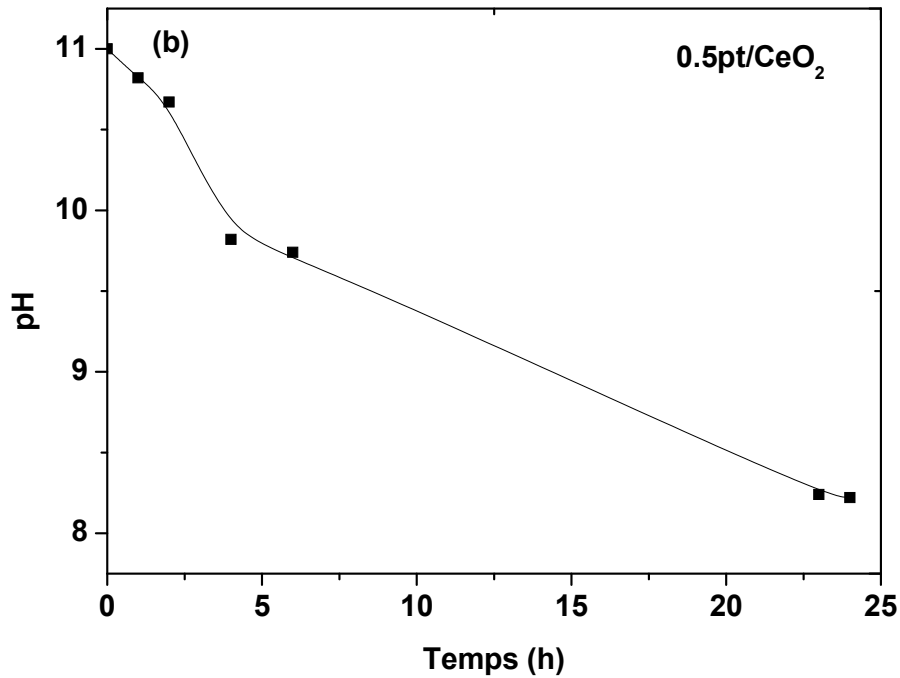
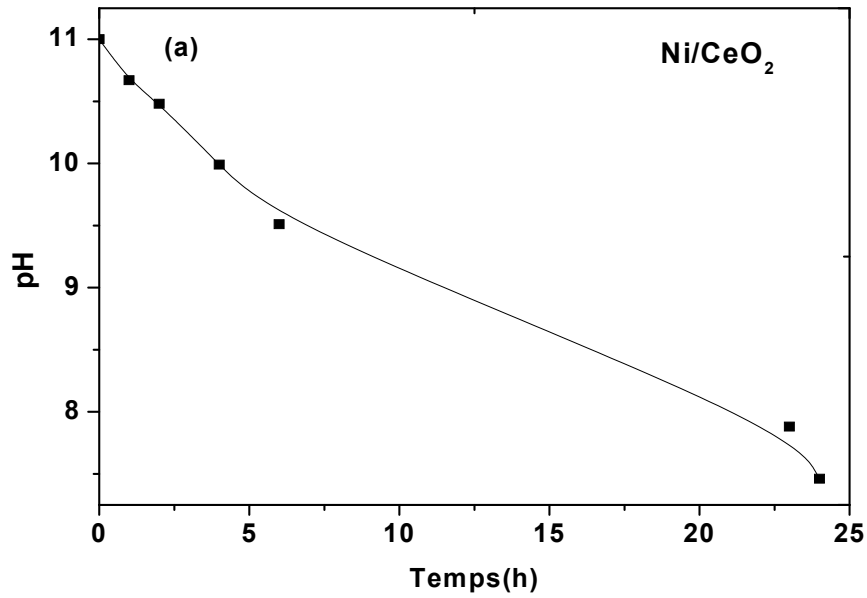
Parallèlement à l'étude de la cinétique d'adsorption du précurseur, nous avons suivi l'évolution du pH du liquide surnageant au cours du temps pour les divers échantillons. (**figure. III. 4**). Le pH diminue rapidement pendant les premières heures d'imprégnation puis varie de plus en plus lentement pour atteindre une valeur autour de $\text{pH} = 7.5$.

La diminution du pH est liée à la fixation du précurseur, sous forme de complexe hexamine $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ dans le cas de Ni et de $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ dans le cas de Pt, il y a libération des cations C^+ . Ces cations, peuvent être soit des ions H^+ soit des ions NH_4^+ , sont libérés selon l'une ou l'autre des réactions suivantes:



Chapitre 03 : Résultats et discussion

Dans les deux cas, la libération du cation au fur et à mesure qu'il y a fixation du précurseur, diminue le pH du milieu.



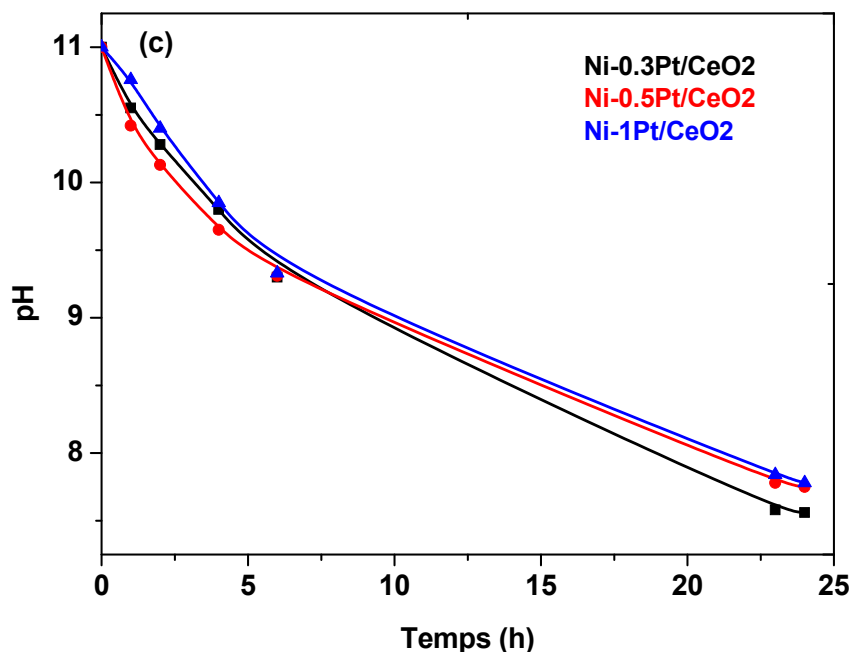


Fig. III. 4 : Variation du pH en fonction du temps d’imprégnation de l’adsorption du précurseur métallique sur le support (a) : Ni/CeO₂, (b) : Pt/CeO₂ (c) : Ni- X% Pt/CeO₂ pour différentes charge

V. ÉTUDE STRUCTURALE

La figure III. 5 présente le diffractogramme RX réalisé sur le support CeO₂ (oxyde de cérium). On peut observer sur cette figure la présence des pics situés aux angles de diffraction suivantes: $2\theta = 28,62 - 33,20 - 47,60 - 56,38 - 58,96$ et $69,48^\circ$ qui d’après la fiche JCPDS sont associées respectivement aux plans (111), (200), (220), (311), (211) et (400). Il faut noter que tous les pics témoignent une bonne cristallisation. La structure est cubique à faces centrées dont le paramètre de maille calculé expérimentalement $a = (5.41 \pm 0.006) \text{ \AA}$. La relation de Debye-Scherrer montre que la taille moyenne des cristallites est comprise entre 7 et 10 nm.

La Figure III. 6 montre le diffractogramme RX de l’échantillon 5% Ni/CeO₂ réduit sous rayonnement γ . La figure ne présente aucun pic en plus des pics relatifs à la phase CeO₂.

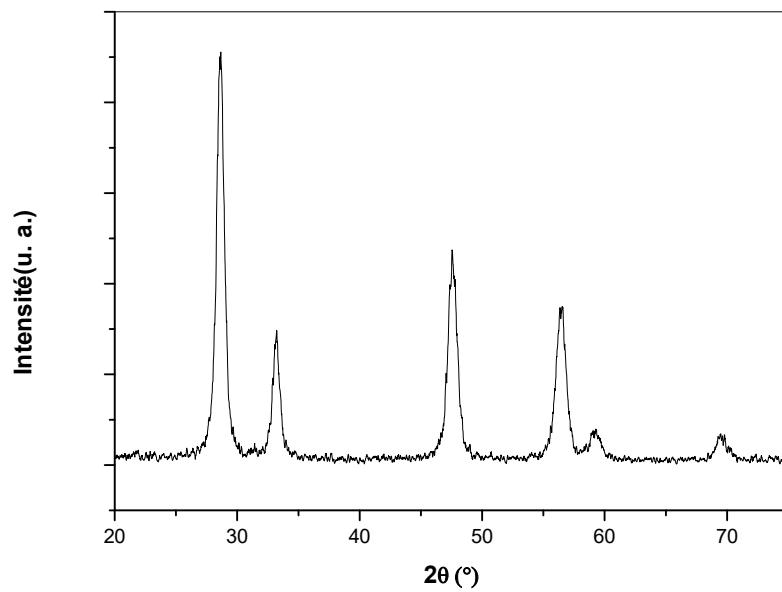


Figure III. 5: Diffractogramme RX du support CeO₂

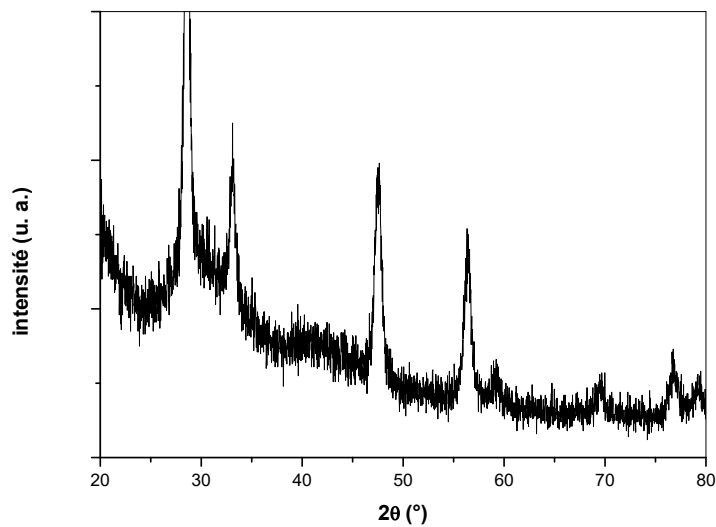


Figure III. 6: Diffractogramme RX de l'échantillon 5% Ni/CeO₂ réduit sous rayonnement γ .

Dans la figure III. 7, la DRX de l'échantillon 5% Ni- 0.5% Pt/CeO₂ réduit sous rayonnement gamma ne montre l'absence des pics relatifs au nickel et au platine. La phase

présente est celle la phase cubique de la cérine. Ceci est dû à la faible charge en platine et nickel ou bien à la taille fine des particules.

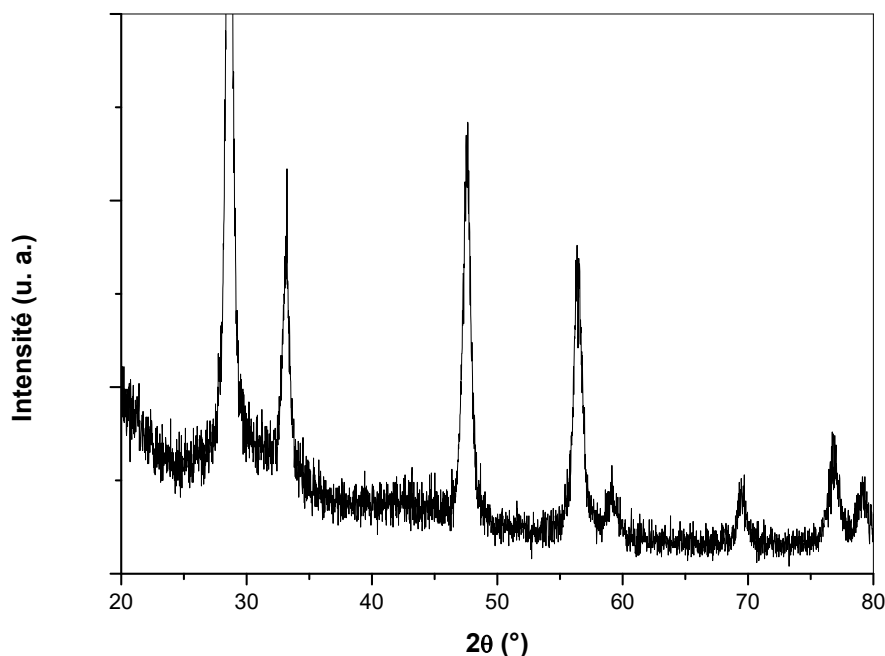


Figure III. 7: Diffractogramme RX de l'échantillon 5% Ni- 0.5% Pt/CeO₂ réduit sous rayonnement γ .

VI. ETUDE MAGNETIQUE

La figure III. 8 présente la variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique des composés 5% Ni- x% Pt/ CeO₂ (x=0 ; 0,3 ; 0,5 et 1) mesurés à température 5K. Les courbes sont de forme hystérésis indiquant que tous les échantillons présentent un caractère ferromagnétique.

La figure III. 9 présente la variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique des composés 5% Ni- x% Pt/ CeO₂ (x=0 ; 0,3 ; 0,5 et 1) à 200K.

Les échantillons montrent un caractère différent de ceux mesurés à 5K. Les courbes sont sous forme de lignes droites ce qui indique le changement du caractère magnétique du ferromagnétique au paramagnétique.

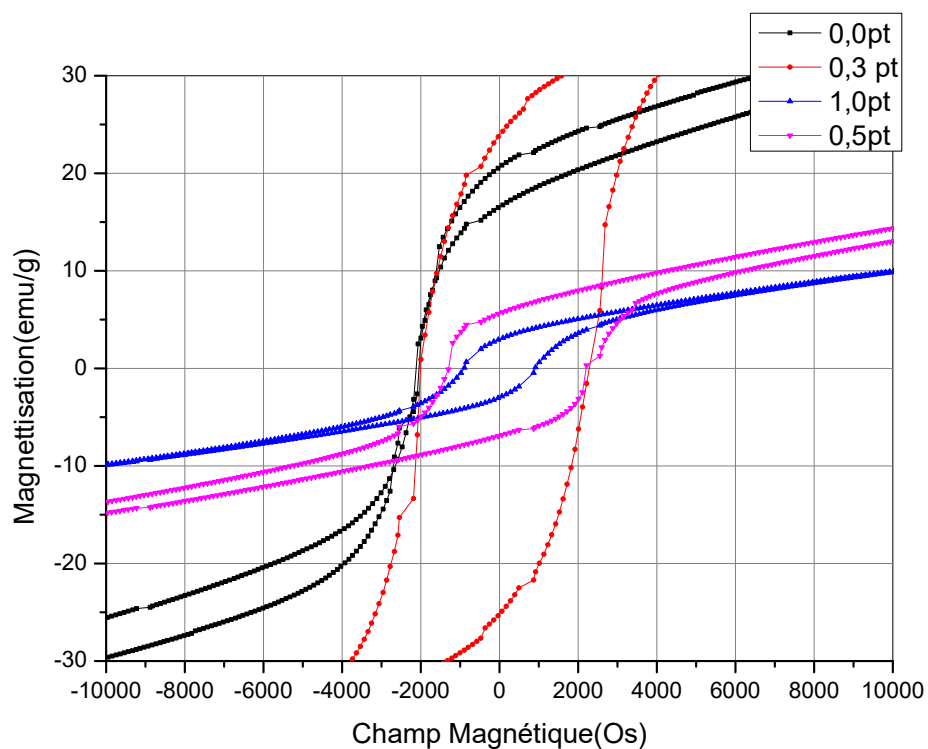


Figure III. 8: variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique des composés 5% Ni- $x\%$ Pt/ CeO_2 ($x=0$; 0,3 ; 0,5 et 1) mesurés à température 5K.

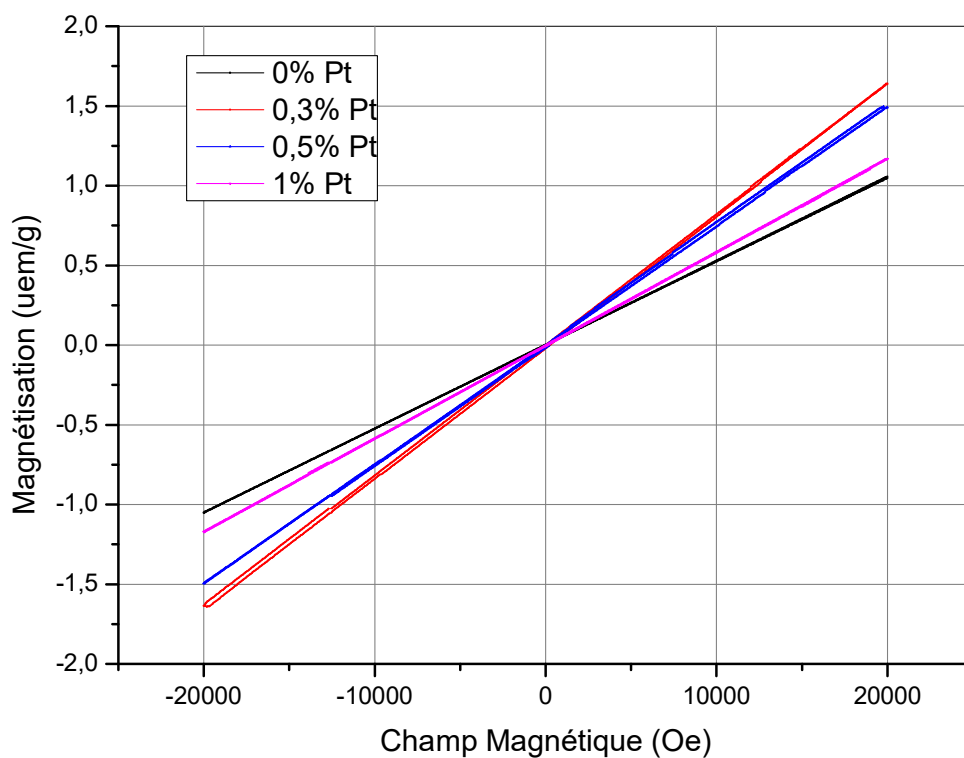


Figure III. 9: variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique des composés 5% Ni- x% Pt/ CeO₂ (x=0 ; 0,3 ; 0,5 et 1) mesurés à température 200K

conclusion générale

Conclusion générale

Dans le présent travail, nous étudions les propriétés magnétiques et structurales des composés Ni-Pt/CeO₂.

Dans la partie bibliographique nous avons rappelé les origines et concepts de base du magnétisme et des différents types de matériaux magnétiques.

Les composés 5% Ni- X% Pt/CeO₂ (X = 0, 0,3, 0,5 et 1) ont été synthétisés par la méthode d'imprégnation du précurseur métallique avec le support suivie d'une réduction sous rayonnement gamma. Dans cette étude, la cinétique d'imprégnation a été suivie par spectrométrie UV-visible et mesure du pH.

Les matériaux élaborés sont ensuite caractérisés par diverses techniques telles que la diffraction des rayons X et la magnétométrie à échantillon vibrant à différentes températures 5, 50, 100, 200 et 300K.

L'étude structurale n'a montré que l'existence de l'oxyde de cérium même dans les échantillons mono et bimétalliques.

L'étude magnétique a montré un caractère ferromagnétique des échantillons mesurés à 5K. À des températures supérieures à 5 K, les échantillons présentent un caractère paramagnétique

Résumé

Le but de ce travail est l'élaboration et l'étude des propriétés structurales et magnétiques des matériaux bimétalliques Ni- Pt supporté sur oxyde de cérium.

Les particules Ni- Pt supporté sur la cérium ont été préparées par la méthode de co-imprégnation des précurseurs métalliques par le support suivi d'une réduction au rayonnement gamma..

L'étude structurale des particules Ni-Pt/ CeO₂ révèle uniquement la présence de la phase CeO₂. L'étude des propriétés magnétiques des particules Ni-Pt a montré un caractère ferromagnétique pour toutes les concentrations en platine à 5K et le caractère paramagnétique aux autres températures supérieures à 5 K.

Mots clés:

Oxyde de cérium, nickel, platine, propriétés magnétiques, rayonnement gamma.

Abstract

The aim of the present work is to study the structural and magnetic properties of Ni-Pt bimetallic materials supported on cerium oxide.

The Ni-Pt particles supported on ceria were prepared by co-impregnating method of metal precursors with support followed by gamma rays reduction.

The structural study of Ni- Pt/ CeO₂ particles reveals uniquely the presence of ceria phase. The magnetic properties study of Ni- Pt particles has shown a ferromagnetic character for all platinum concentrations at 5K and a paramagnetic character for the other temperatures.

Key words :

Cerium oxide, nickel, platinum, magnetic properties, gamma rays.

ملخص

تهدف هذه الدراسة لتحضير ودراسة الخصائص البنيوية والمغناطيسية لمواد ثنائية المعدن Ni-Pt مثبتة على أكسيد السيريوم. تم تحضير جسيمات Ni-Pt المثبتة على أكسيد السيريوم بطريقة التثبيت المزدوج لأيونات المعادن متبوعاً بإرجاع بواسطه الاشعاع γ . تكشف الدراسة البنيوية لجسيمات Ni-Pt / CeO₂ عن عدم تكون اي مركب بالإضافة إلى أكسيد السيريوم. أظهرت دراسة الخصائص المغناطيسية لجزيئات Ni-Pt وجود طابع فيرومغناطيسي لجميع تركيزات البلاتين في درجه حراره 5 K و وجود طابع بارا مغناطيسي لجميع تركيزات البلاتين في درجات الحرارة الاعلى من 5 K .

الكلمات الدليلية:

أكسيد السيريوم ، النيكل ، البلاتين ، الخواص المغناطيسية، الاشعاع γ .