

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCÉDES

Spécialité : Génie Chimique

Intitulé du mémoire

**Impact des méthodes de synthèse des
nanoparticules de ferrite spinelle de nickel
(NiFe₂O₄) sur les propriétés structurales**

Présenté par :

Mekdour Fahima

Radjai Chaima

Encadré par :

Mme.BOUTEMAK Khalida

Année universitaire 2020/2021

REMERCIEMENTS

En préambule à ce mémoire nous remercions

ALLAH

*Qui nous aide et nous donne la patience et le courage durant les longues années d'étude. La première personne que nous tenons à remercier, notre encadreur **Mme. Boutemak khalida** Pour l'orientation, la confiance, la patience qui a constitué, un apport considérable sans lequel ce travail n'aurait pas pu être mené, au bon port. Qu'elle trouve dans ce travail un hommage vivant à sa haute personnalité.*

*Nos sincères remerciements vont aussi à **Melle. Bouchenak meriem** et **Mr. lakroun seif dîne** pour leurs aides précieuses
Nous remercions également l'équipe de **laboratoire de Recherche d'Analyse Fonctionnelle***

*Un grand remerciement à **Mme. zermane faïza** et **Mme Boulares karima** pour leurs aides précieuses*

Nos remerciements vont aussi au corps professoral et administratif de la Faculté de Technologie, Département de Génie des procédés, pour la richesse et la qualité de leur enseignement et qui déploient de grands efforts pour assurer à leurs étudiants une formation actualisée.

Nos remerciements vont également à tous les gens qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail. Enfin, nous adressons nos plus sincères remerciements à tous qui nous sont proches et à nos amis, qui nous ont toujours encouragés au cours de la réalisation de ce mémoire.

Merci à tous

ملخص

ينتج البحث عن الجسيمات النانوية اهتمامًا علميًا كبيرًا بالعديد من التطبيقات من خلال خصائصها الكهربائية والضوئية والمغناطيسية والحافزة وسلوكياتها الفريدة التي تختلف عن تلك الخاصة بالجسيمات الأكبر. الهدف من عملنا هو تطوير وتوصيف الخصائص الفيزيائية الكيميائية لاستخدام XRD و MEB و FTIR من الجسيمات النانوية المعدنية من النوع $M'M_2O_4$ (M معدن ثنائي التكافؤ مثل Ni و M ومعدن ثلاثي التكافؤ مثل Fe) بطرق مختلفة لتوليف "الترسيب المشترك، سول-جل، سونوكيميكال" من أجل دراسة تأثير المنهجية التركيبية على خواص NPs المركبة. لوحظت اختلافات في التبلور، وحجم الجسيمات، ومساحة سطح NP Ferrites المصنعة بطرق مختلفة. أكد تحليل XRD تخليق جزيئات الإسبينيل النانوية الفريتية ($NiFe_2O_4$). أظهر MEB النسب المئوية الذرية والوزن للنيلك (Ni): الحديد (Fe) و: الأكسجين (O) .. وجدنا أن قيمة الأس الهيدروجيني، وطبيعة السلائف في تخليق الترسيب المشترك، والتكلسات في تخليق هلام محلول غرواني ووقت التفاعل في يؤثر التوليف الكيميائي الصوتي على حجم الجسيمات، والخصائص الهيكلية، والتركيب الكيميائي.

الكلمة الرئيسية: الجسيمات النانوية، الترسيب المشترك، كيمياء سونو، سول-جل، الخواص الهيكلية

RESUME

La recherche sur les nanoparticules génère un intérêt scientifique considérable dans de nombreuses applications grâce à leurs propriétés électriques, optiques, magnétiques et catalytiques. L'objectif de notre travail est le développement et la caractérisation des propriétés physico-chimiques de nanoparticules métalliques de type $M'M_2O_4$ (M'est un métal de charge divalent comme Ni et M et un métal trivalent comme Fe) par différentes méthodes synthèse « Co-précipitation, sol-gel, sonochimie » par l'utilisation de DRX, MEB, FTIR afin d'étudier l'effet de la méthodologie de synthèse sur les propriétés des NPs synthétisées et d'optimiser les conditions de travail. Des différences dans la cristallinité, la taille des particules, la surface des ferrites NP synthétisés par différentes méthodes ont été observées. L'analyse DRX a confirmé la synthèse de nanoparticules de spinelle et de ferrite de nickel ($NiFe_2O_4$). Le MEB a montré les rapports atomiques en pourcentages en poids de nickel (Ni) : fer (Fe) et : oxygène (O). Nous avons constaté que la valeur du pH, la nature du précurseur dans la synthèse par Co-précipitation, les calcinations dans la synthèse sol-gel et le temps de réaction dans la synthèse sonochimique influencent la taille des particules, les propriétés structurales et composition chimique

Mots clés : nanoparticules, co-précipitation, sono-chimie-sol gel, propriétés Structurales

Abstract

Research on nanoparticles generates considerable scientific interest in many applications through their electrical, optical, magnetic, catalytic properties and their unique behaviors different from those of larger particles. The objective of our work is the development and characterization physicochemical properties of using XRD, MEB and FTIR of metallic nanoparticles type $M'M_2O_4$ (M' is a divalent charge metal like Ni and M and a trivalent metal like Fe) by different methods synthesis "co-precipitation, sol-gel, sonochemical" in order to study the effect of synthetic methodology on the properties of synthesized NPs. Differences in crystallinity, particle size, surface area of NP ferrites synthesized by different methods have been observed. XRD analysis confirmed the synthesis of spinel nickel ferrite nanoparticles ($NiFe_2O_4$). MEB showed the atomic, weight percentages ratios of nickel (Ni): iron (Fe) and: oxygen (O).. We found that the pH value, precursor nature in co precipitation synthesis, calcinations in sol gel synthesis and the reaction time in sonochemical synthesis influences particle size, structural properties, chemical composition.

Keyword: nanoparticle, co-precipitation, sono-chemical-sol-gel, structural properties

DÉDICACE

Je dédie ce mémoire à mes chers parents

Ma mère et mon père,

Pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études.

*À mes frères « **IMAD** » et « **TARAK** » pour leur appui et leur encouragement,*

*À mes sœurs « **KHALIDA** » et « **AMAL** » pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral,*

*À mon « **oncle** » ma cousine « **NABILA** » et toute **ma famille** pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire,*

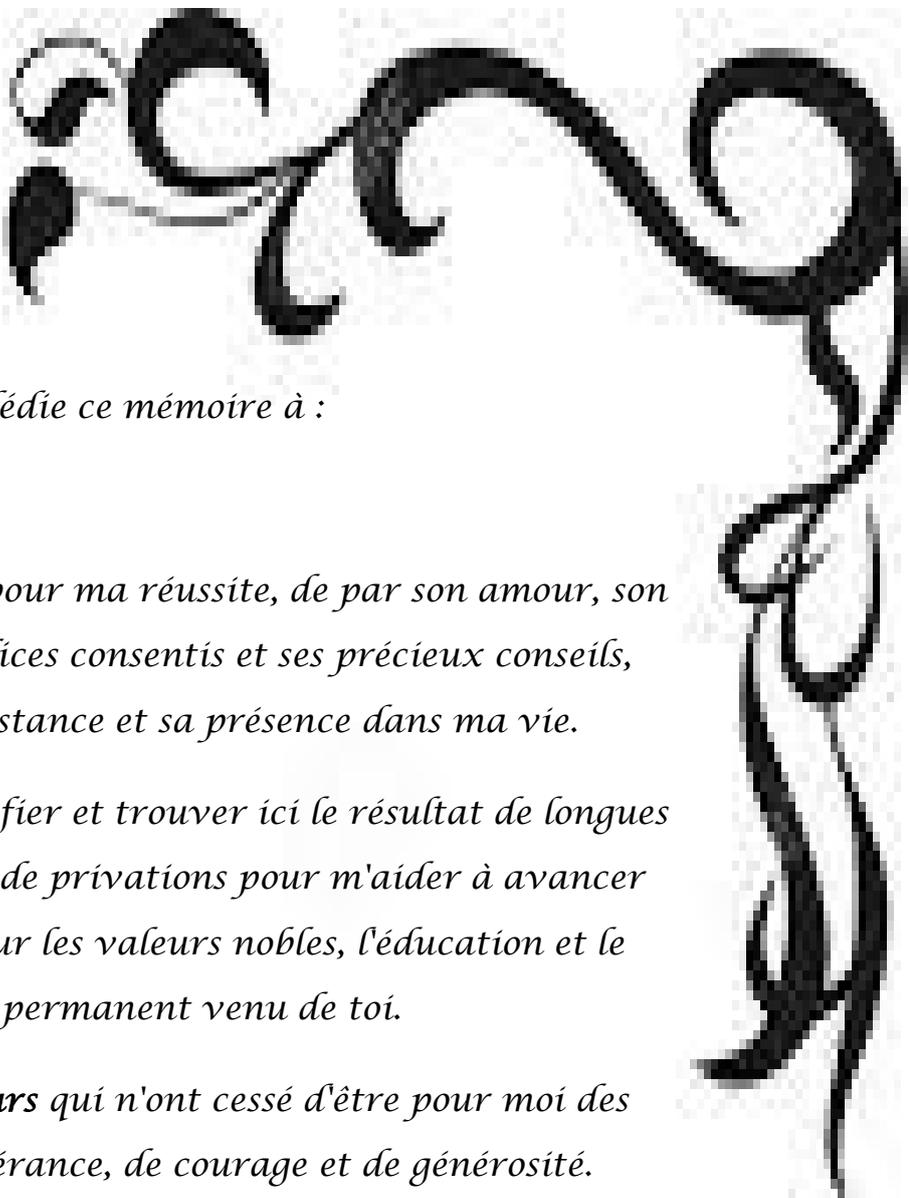
À mes amies et mes camarades

*«**SID AHMED, SALAH, BRAHIM, RAFIK, NOURA, NAJO, ZOZO, NASSIMA, SOUMIA ,HIBA et ma binôme CHAIMA pour les bons moments passés ensemble** »*

A tous mes amis, et à l'ensemble des étudiants de la promotion de 2^{ème} année Master génie chimique 2020/2021

Sans oublier tous les professeurs que ce soit de Primaire, du moyen, du secondaire ou de l'enseignement supérieur.

MEKDOUR FAHIMA



Je dédie ce mémoire à :

Mes chers parents

Ma mère, qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie.

Mon père, qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie. Merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent venu de toi.

Mes frères et Mes sœurs qui n'ont cessé d'être pour moi des exemples de persévérance, de courage et de générosité.

*Je dédie et remercie ma binôme **FAHIMA** de m'avoir se tenu au long de l'année.*

*À les délégués **SID AHMED** et **SALAH**.*

*Sans oubliée Mes très chères amies **RAMLA, SARA, MASSOUDA, HADJER, NEDJMA, YOUSRA, HANANE ET NOURA, AMAL** et mes amies de cité 5 de blida*

A tous mes collègues de la promotion de génie chimique

2020/2021



TABLE DES MATIERES

Remerciements	
Résumé	
Introduction	01
CHAPITRE.1: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
1.1. Généralités sur les nanotechnologies	04
1.1.1. Nanoscience et nanotechnologies.....	04
1.1.2. Nanomatériaux.....	06
1.1.3. Nano-objets.....	06
1.1.4. Nanoparticules.....	07
1.1.4.1. Les sources de nanoparticules.....	07
1.1.4.2. Les types des nanoparticules	09
1.1.4.3. Les propriétés particules des nanoparticules	09
1.1.4.4. Le comportement magnétique de la matière	09
1.1.4.5. Paramètres caractéristiques physiques des nanoparticules.....	11
1.1.5. Applications des nanotechnologies et des nanomatériaux.....	11
1.1.6 : Structure spinelle	12
1.1.6.1 : Généralité sur la structure spinelle cubique.....	12
1.1.6.2 : Les différents types de spinelles cubiques.....	12
1.1.6.3 : Propriétés des spinelles.....	14
1.1.7: Les ferrites.....	15
1.1.7.1 : Technologie des ferrites.....	15
1.1.7.2 : Les symétries structurales des ferrites.....	16
1.1.8: Les oxydes métalliques	16
1.1.8.1 : Le choix des oxydes métalliques.....	16
1.2 : Les procédés de fabrication	19

1.2.1 : Les méthodes des procédés de fabrication.....	19
1.2.2 : choix les des nanoparticules.....	19
1.2.2.1 : synthèse de Co-précipitation.....	20
1.2.2.2 : synthèse de sol-gel	22
1.2.2.3 : synthèse de sono-chimique.....	23
1.3 : Les techniques de caractérisation.....	25
1.3.1 : Choix des techniques.....	25
CHAPITRE.2 : MATERIELS ET METHODES	
2.1 : Les synthèses d'élaborations des nanoparticules.....	27
2.1.1 : Synthèse par Co-précipitation	27
2.2.2 : Synthèse par Sol-gel.....	28
2.2.3 : Synthèse de Sono-chimique.....	29
2.3 : Technique de caractérisation.....	30
2.3.1 : Diffraction des Rayons X (DRX).....	30
2.3.2: Microscopie électronique à balayage MEB.....	32
2.3.3: Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (ATR-IRTF).....	32
CHAPITRE.3 : RESULTATS ET DISCUSSION	
3.1 : Synthèse de Co-précipitation.....	35
3.1.1 : L'analyse par microscopie électronique à balayage MEB	35
2.3.2: Analyse par spectroscopie X en dispersion d'énergie (EDX).....	36
3.1.3 : L'analyse par diffraction des rayons X (XRD).....	37
3.1.4. : L'analyse par spectroscopie infrarouge FTIR.....	38
3.2 : Elaboration des nanoparticules de par méthodes Sol-gel et Sono-Chimique	42
3.2.1 : L'analyse par microscopie électronique à balayage MEB	43
3.2.2 : L'analyse par diffraction des rayons X (XRD).....	43

3.2.3. : L'analyse par spectroscopie infrarouge FTIR.....46

3.3 : conclusion.....48

Conclusion générale.....49

Références bibliographiques

Annex

LISTE DES ILLUSTRATIONS

Figure.1.1: L'échelle des dimensions des nanotechnologies	04
Figure.1.2: Croissances des nanotechnologies	05
Figure 1.3 : Les catégories de nanotechnologie.....	05
Figure 1.4 : Les catégories de nanomatériaux.....	06
Figure 1.5: Les dimensions de nano-objet	07
Figure 1.6 : Les émissions volcaniques.....	08
Figure 1.7 : Les émissions des échappements moteurs diesels.....	08
Figure 1.8 : Exemple de particules préparées par l'homme.....	09
Figure 1.9 : La taille et la surfaces.....	11
Figure 1.10 : Schéma d'un réseau cubique à faces.....	12
Figure 1.11 : Distribution de cation en ferrites de spinelle directe.....	13
Figure 1.12 : Distribution de cation en ferrites de spinelle mélangé.....	13
Figure 1.13 : Distribution de cation en ferrites à spinelle inverse.....	14
Figure 1.14 : Représentation simplifiée du diagramme de bande.....	15
Figure 1.15 : Structure spinelle inverse de la magnétite Fe_3O_4	17
Figure 1.16 : Structure spinelle directe de la $ZnFe_2O_4$	17
Figure 1.17 : Structure inverse de $NiFe_2O_4$	18
Figure 1.18 : Le modèle LaMer de nucléation et de croissance.....	21
Figure 1.19 : Domaines de fréquence des ultrasons.....	24
Figure 2.1 : Appareil et de diffraction par rayon X (DRX).....	31
Figure 2.2 : Appareil et de Microscopie électronique à balayage (MEB).....	32
Figure 2.3: Appareil et de Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier(FTIR)..	33
Figure 3.1: Analyse par microscopie électronique à balayage de synthèse Co-précipitation.....	35
Figure 3.2 : analyse par spectroscopie X en dispersion d'énergie (EDX)	36
Figure 3.3 : Analyse par diffraction de rayons X de la structure cristalline.....	37
Figure 3.4 : Diffractogrammes des différents échantillons chimiques qui sont élaboré par la synthèse de Co-précipitation.....	38
Figure 3.5 : Représentation des données spectrales FTIR des nanoparticules A: Fe_3O_4 , B: $ZnFe_2O_4$, C: $NiFe_2O_4$ de calcination à $700^\circ C$	40
Figure 3.6 : Analyse par microscopie électronique à balayage de $NiFe_2O_4$	42

Figure 3.7: analyse par spectroscopie X en dispersion d'énergie (EDX) des nanoparticules qui sont élaboré par différent méthodes.....	43
Figure 3.8 : Analyse par diffraction de rayons X de la structure cristalline.....	44
Figure 3.9: Diffractogramme des nanoparticules NiFe ₂ O ₄ qui sont élaboré à différent synthèse chimique.....	49
Figure 3.10 : Représentation des données spectrales FTIR des nanoparticules de NiFe ₂ O ₄ A : par méthode sol-gel B : par méthode sono-chimie C : par méthodes de Co-précipitation	47

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1: application de nanotechnologie et nanomatériaux.....	11
Tableau 2.1: Liste des réactifs de co-précipitation.....	27
Tableau 2.2: Liste des réactifs de méthode solgel.....	28
Tableau 2.3: Liste des réactifs de méthode sono-chimique.....	29
Tableau 3.1 : Pourcentages atomique de la composition chimique des nanoparticules....	36
Tableau 3.2 : la taille de cristallite pour différents particules.....	38
Tableau 3.3: Nombres d'onde associés aux différentes bandes observées sur les spectres infrarouge de Fe_3O_4 , $NiFe_2O_4$ et $ZnFe_2O_4$	40
Tableau 3.4 : Pourcentages atomique de la composition chimique des nanoparticules....	43
Tableau 3.5 : la taille de cristallite pour différentes méthodes	45
Tableau 3.6 : Nombres d'onde associés aux différentes bandes observées sur les spectres infrarouge de, $NiFe_2O_4$	48

LISTE DES EQUATIONS

Eq (1)	31
---------------------	----

Liste des abréviations

ISO : Organisation internationale de normalisation

NMS : nanomatériaux

NPs : nanoparticules

PUF : particules ultrafines

BPCO : Broncho-pneumopathie chronique obstructive

AFe₂O₄ : structures spinelle à une formule générale

A : représente les cations divalents (M^{+2})

B : représente les cations trivalents (M^{+3})

CFC : cubique à faces centrées

T_d : sites tétraédriques(A)

O_h : sites octaédriques(B)

R_c : rayon critique

BV : la bande de valence

BC : la bande de conduction

DRX : Diffraction des Rayons X

MEB : Microscopie électronique à balayage

FTIR : La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

T_B : température de blocage

CVD : Chemical Vapor Deposition

γ-Fe₂O₃ : la maghémite

α-Fe₂O₃ : l'hématite

Fe₃O₄ : la magnétite

Introduction

Les nanotechnologies sont actuellement considérées comme l'étape la plus ultime de la miniaturisation, intégrant la technologie, la biologie, la chimie et la physique. Les champs d'application des nanotechnologies sont multiples et en plein essor, notamment dans les secteurs de la cosmétique, (écrans solaires, pâtes dentifrice...), l'industrie automobile (pneumatiques, peintures, lubrifiants...) ou encore le secteur de la santé (délivrance de médicaments, imagerie diagnostique, matériels de prothèse...). L'enjeu économique et sociétal représenté par les nanotechnologies est donc extrêmement important, avec une exposition potentielle très large et très variée.

Face au développement exponentiel des nanotechnologies, et malgré des bénéfices potentiels conséquents dans de nombreux domaines, des inquiétudes sont émises quant à l'éventuelle toxicité humaine et environnementale des nanoparticules, leur biodégradabilité, ou encore leurs effets secondaires à long terme [1].

Les nanomatériaux les plus étudiés ces dernières années, nous pouvons citer les ferrites spinelles nanométriques de type MFe_2O_4 ($M = Ni, Zn, Fe, Co...etc.$). Les investigations de leurs propriétés physico-chimiques intègrent plusieurs domaines de la chimie, la mécanique, etc. Ils présentent l'avantage d'exister sous forme de nanoparticules voire agrégats ou de nanoparticules enrobées dans une matrice donnée et aussi sous forme de poudres nanostructures. Ces différentes configurations sont largement utilisées dans divers domaines [2].

Afin de remplir ces fonctions, les nanoparticules doivent être synthétisées, passivées pour contrôler leur réactivité chimique, stabilisées contre l'agrégation et fonctionnalisées pour atteindre les objectifs de performance spécifique. La chimie des nanoparticules métalliques plus spécialement celle des métaux nobles est un domaine en pleine expansion. Ces dernières possèdent en effet des propriétés uniques différentes de celles du matériau massif correspondant. Ces propriétés sont largement influencées par plusieurs paramètres dont les plus importants sont la taille, la forme, et l'environnement local de ces nanoparticules.

Parmi le système spinelle, la ferrite de nickel ($NiFe_2O_4$) a été largement étudiée, en raison de son importance potentielle dans la transformation contrôlée du signal, les dispositifs de stockage, les batteries et les cellules solaires [3] ainsi il peut être utilisé comme une

nouvelle classe d'agents anticancéreux dans la conception de nouvelles recharges sur la thérapie anticancéreuse.

L'objectif de ce travail est l'impact des différentes méthodes de synthèse des nanoparticules de ferrite spinelle de nickel (NiFe_2O_4) sur les propriétés structurales.

Ce travail sera subdivisé en trois chapitres :

- Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique sur les nanoparticules et les méthodes et les caractérisations de synthèse de particules métalliques à base de fer de type magnétite.
- Le deuxième chapitre sera consacré aux méthodes de synthèse de nanoparticules métalliques avec modification de leur précurseur métallique et modification des méthodes d'élaboration.
- Le dernier chapitre présentera les résultats des caractérisations et une étude comparative entre les différentes synthèses des élaborations des nanoparticules sera établie

Enfin, nous achevons notre étude par une conclusion faisant ressortir l'essentiel des résultats obtenus.

CHAPITRE.1
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE.1: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce chapitre est pour objectif de présenter les généralités, les propriétés et les applications des nanoparticules et plus particulièrement les méthodes de synthèse des nanoparticules métalliques ainsi que des applications potentielles. Plus important, comment fabrique-t-on aujourd'hui les nanoparticules métalliques par différents procédés chimiques.

1 .1: Généralités sur les nanotechnologies

1.1.1 Nanoscience et nanotechnologies

Les nanosciences et nanotechnologies peuvent être définies a minima comme l'ensemble des études et des procédés de fabrication et de manipulation de structures, de dispositifs et de systèmes matériels à l'échelle du nanomètre (nm).

A cette échelle, les propriétés différentes significativement de celles obtenues à une plus grande échelle. [4]

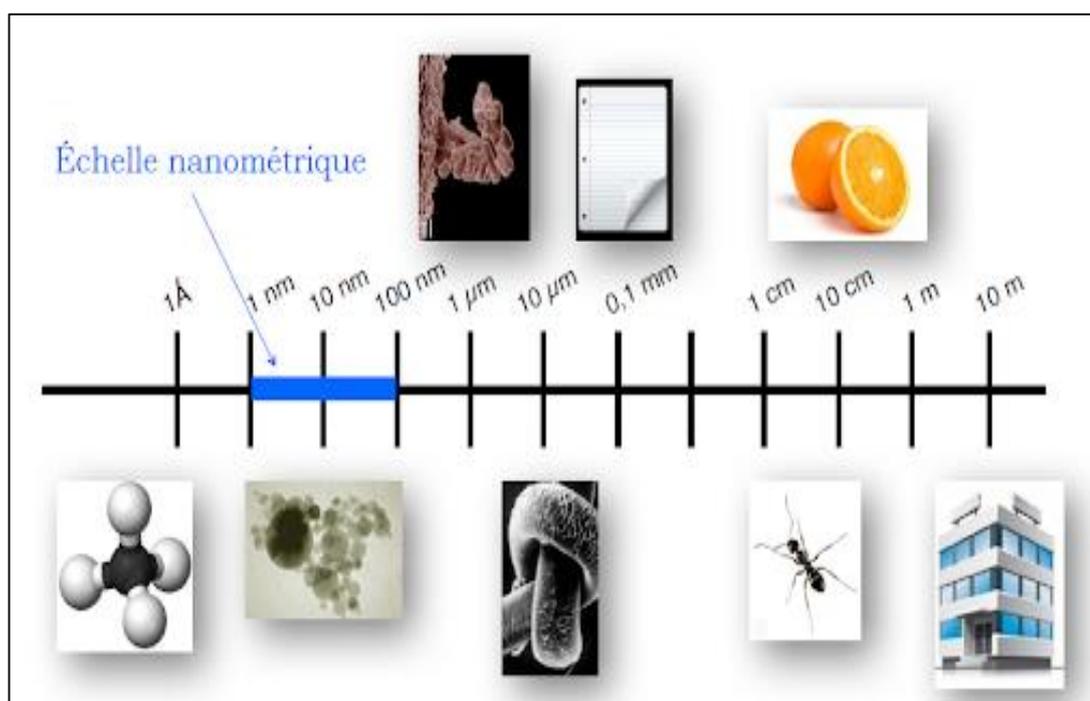


Figure.1.1: L'échelle des dimensions des nanotechnologies

Croissances des nanotechnologies

Des essais se sont multipliés pour mettre en œuvre la nanotechnologie dans diverses applications industrielles. Le marché mondial des nanomatériaux a donc augmenté de façon exponentielle depuis les dernières décennies. D'ici 2025, la nanotechnologie devrait

évoluer en une industrie mature (Figure.1.2), implantée dans un large éventail d'applications et de produits. [5]

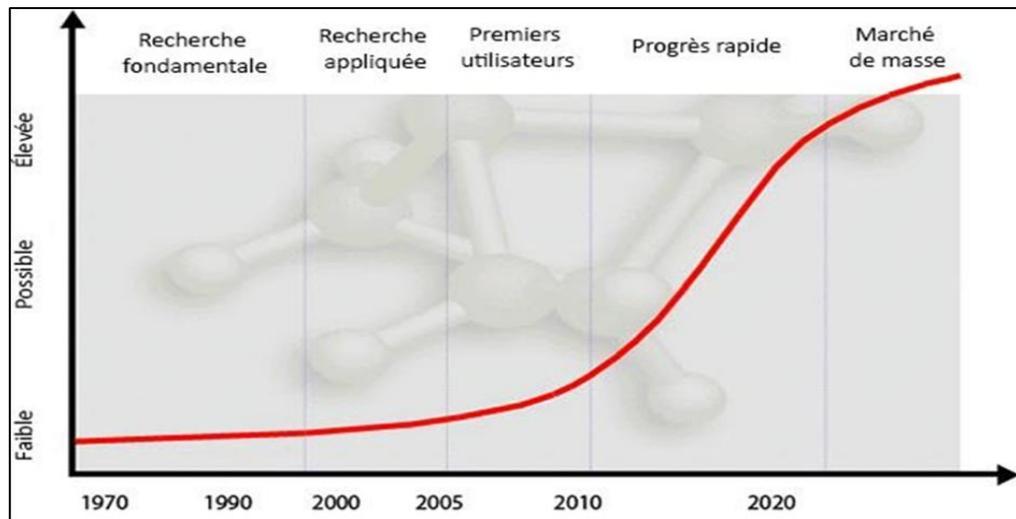


Figure.1.2: Croissances des nanotechnologies

Classification des nanotechnologies

Il y a deux grandes classes de nanotechnologie

Nano-systèmes : Le terme nano système définit un système résultant de l'assemblage de plusieurs composants à l'échelle nanométrique.

Nanomatériaux : matériau composé ou constitué de nano-objets et présentant des propriétés spécifiques de l'échelle nanométrique.



Figure 1.3: Les catégories de nanotechnologie

1.1.2: Nanomatériaux

Selon la norme ISO TS 80004-1, un nanomatériau est un matériau dont au moins une dimension externe est à l'échelle nanométrique c'est-à-dire comprise approximativement entre 1 et 100 nm ou qui possède une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique. [6]

Classification des nanomatériaux

Selon Gleiter, la classification des MNS se fait selon deux critères :

- La composition chimique
- La forme des cristallites

Il existe deux grandes familles de nanomatériaux :

Nano-objet: On désigne par nano-objets les matériaux nanostructures qui ont une, deux ou trois dimensions externes à l'échelle nanométrique.

Matériaux nanostructures: qui possèdent une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique.

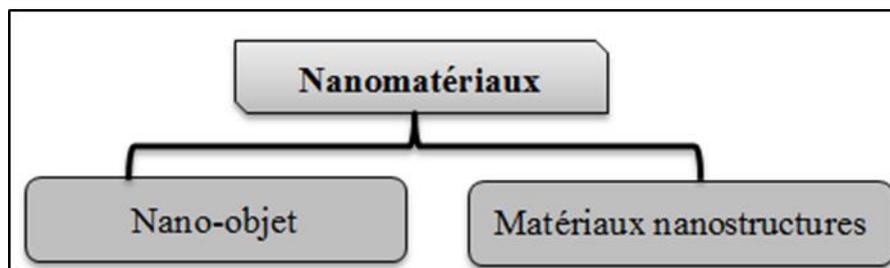


Figure 1.4 : Les catégories de nanomatériaux

1.1.3: Nano-objets

Qui sont des matériaux dont une, deux ou trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique c'est-à-dire approximativement entre 1 et 100 nm. Parmi les nano-objets, il est possible de distinguer trois catégories :

➤ **Nanoparticules:** si les 3 dimensions externes sont inférieures à 100 nm (Ex : NP de latex, de silice, d'oxydes métalliques, alumine, carbonate de calcium).

➤ **Nano-fibres:** si 2 dimensions externes sont inférieures à 100 nm :

Nanotubes, si les nano-fibres sont creuses, (nanotubes de carbone).

Nano tiges, si les nano-fibres sont pleines, (nano-fibres de polyesters).

Nano conducteurs, dans le cas de nano fibres électriquement conductrices ou semi-conductrices.

Nano-plaques, si une dimension externe seulement est inférieure à 100 nm, on parle alors de :

➤ **Nano feuillets:** qui définissent des nano-objets dont une dimension externe se situe à l'échelle nanométrique et les deux autres dimensions sont significativement supérieures (nano-feuillets d'argile, nano-plaquettes de sélénure de cadmium, etc.)...

Nano couches, Nano revêtements. [6]

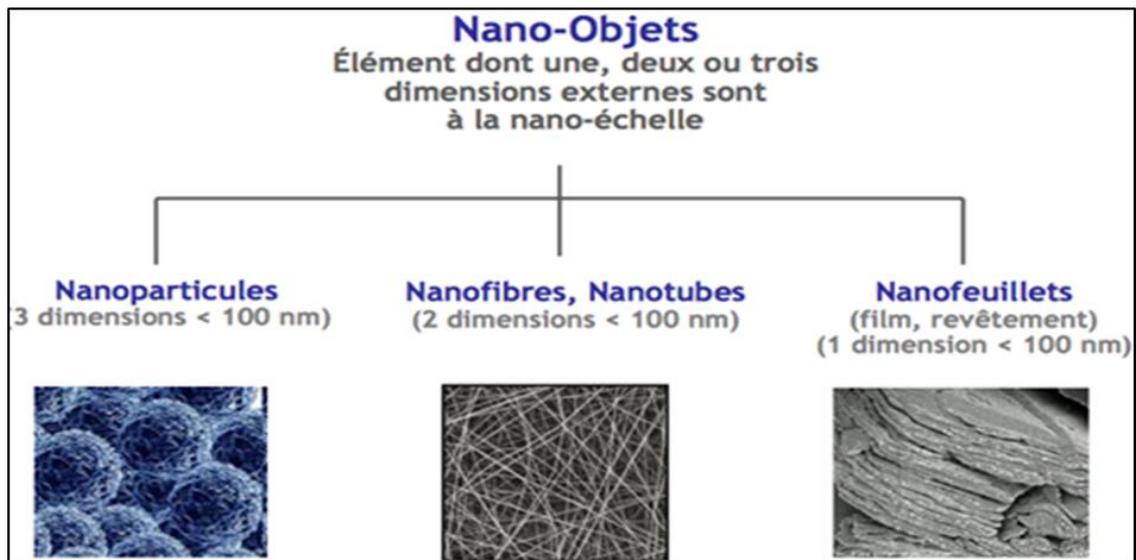


Figure 1.5: Les dimensions de nano-objet

1.1.4: Nanoparticules

On appelle nanoparticule une particule de taille comprise entre 1 et 100 nm. Les matériaux de cette taille confèrent souvent des propriétés physiques et chimiques uniques et nouvelles, non rencontrées avec les matériaux de plus grande taille.

A l'échelle macroscopique: les atomes de surface sont en nombre négligeable par rapport à l'ensemble des atomes qui constituent les particules. Par conséquent, ils jouent un rôle négligeable sur les propriétés des matériaux.

A l'échelle nanométrique: Les matériaux présentent des caractéristiques différentes de celles des mêmes matériaux à l'état massif.

Ceci engendre une modification des propriétés mettant en jeu les échanges à l'interface entre le matériau et son environnement telles que la tension superficielle et la réactivité chimique des particules.

L'augmentation de la proportion des atomes influence aussi la forme d'équilibre d'un cristal. En effet, dans les conditions d'équilibre thermodynamique, la forme d'un cristal est unique [8]. Les nanoparticules métalliques ont des propriétés différentes de celles du matériau à l'état massif : température de fusion, propriétés optiques, propriétés magnétiques. Ainsi, la couleur d'une nanoparticule métallique peut être différente de celle du même métal massif. [5]

1.1.4.1 : Les sources de nanoparticules

Il existe différentes sources et différents types de nanoparticules. Il est très important de bien les identifier et de les connaître pour bien caractériser leurs effets.

➤ Les nanoparticules naturelles

Un grand nombre de nanoparticules d'origine naturelle sont présentes dans l'environnement (poussières émises par combustion ou par les volcans, produites par érosion).



Figure 1.6: Les émissions volcaniques

➤ Les nanoparticules produites par l'homme de façon non intentionnelle.

Dans cette catégorie nous retrouvons les particules atmosphériques « ultrafines » (PUF). L'exposition humaine à des PUF est devenue au cours des dernières années une question importante de santé publique, mise en lumière par l'analyse de la composition des particules atmosphériques et de leurs effets biologiques.



Figure 1.7: Les émissions des échappements moteurs diesels

➤ Les nanoparticules produites par l'homme de façon intentionnelle

Le développement récent des nanotechnologies, regroupement de l'ensemble des techniques visant à concevoir, caractériser et produire des matériaux à l'échelle du nanomètre. [8]



Figure 1.8 : Exemple de particules préparées par l'homme

1.1.4.2 : Les types des nanoparticules

Inorganique : Les nanoparticules inorganiques ont été les plus largement étudiées depuis le début du développement des nanosciences. Les nanostructures inorganiques telles que les quantum dots, les nanoparticules magnétiques ont fait l'objet de nombreuses publications. [6]

Organique : Outre les nanoparticules inorganiques et les nanoparticules à base de carbone, de nombreuses nanoparticules organiques ont été aussi décrites : les nanostructures auto organisées (les vésicules, les nano Somes, les liposomes), les nanoparticules à base de polymères et dendromères, les nanoparticules à base de petites molécules. [9]

1.1.4.3 : Les propriétés particules des nanoparticules

Optique et Electrique

Les nanomatériaux ont des propriétés optiques et électriques spécifiques. Par exemple, la diminution du nombre d'atomes dans un semi-conducteur nanométrique induit un décalage de seuil d'absorption vers les plus hautes énergies traduisant ainsi une augmentation de la bande interdite. La conductivité électrique peut diminuer ou augmenter avec la taille des nanoparticules selon le type de matériau [6]

Magnétique

Des particules sont également influencées par l'état nanocristallin comme l'aimantation à saturation et les températures de Curie et de Néel qui diminuent considérablement à l'échelle nanométrique. De plus, le processus d'aimantation change à l'échelle nanométrique au-dessous d'une taille critique (R_c) de la particule. [6]

1.1.4.4 : Le comportement magnétique de la matière

Les matériaux magnétiques sont classés en quatre catégories en fonction de leur type de magnétisme [10]:

- Le diamagnétisme
- Le paramagnétisme
- Le ferromagnétisme
- L'antiferromagnétisme [11].

Les propriétés magnétiques, électriques et optiques des nanoparticules sont aussi influencées par leur taille, leur morphologie, leur degré de cristallinité et leur composition chimique. Cependant un contrôle judicieux de ces paramètres est très difficile. Par conséquent, les propriétés des nanoparticules d'un même matériau peuvent être différentes selon les méthodes de synthèse [12].

1.1.4.5 : Paramètres caractéristiques physiques des nanoparticules

- Taille

Une nanoparticule est une particule ayant au moins une dimension inférieure à 100 nm. [13]

- Diamètre équivalent

Les nanoparticules sont rarement sphériques, mais plutôt de formes irrégulières. Il est donc nécessaire pour caractériser la taille de ces particules, de définir des diamètres qui seront associés à d'autres propriétés. [14]

- Forme des particules

Les diamètres équivalents ne suffisent pas toujours à caractériser complètement les nanoparticules. On définit également la forme des particules à l'aide de plusieurs facteurs. [15]

- Propriétés de surface

Nous pouvons aussi remarquer que la proportion d'atomes exposés à la surface d'une particule augmente lorsque sa taille diminue, comme le montre la figure suivante. [16]

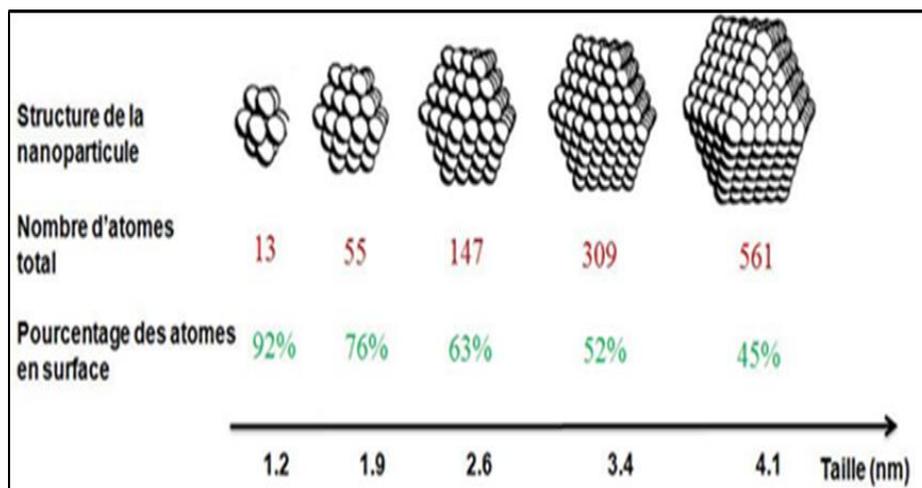


Figure 1.9 : La taille et la surfaces

1.1.5 : Applications des nanotechnologies et des nanomatériaux

Voici quelque application de nanotechnologie et nanomatériaux en fonction des secteurs d'activité:

Tableau 1.1: application de nanotechnologie et nanomatériaux

SECTEURS D'ACTIVITÉ	EXEMPLES D'APPLICATIONS ACTUELLES ET POTENTIELLES
Automobile, aéronautique et aérospatial	Matériaux renforcés et plus légers ; peintures extérieures avec effets de couleur, plus brillantes, anti-rayures, anticorrosion et anti-salissures ; capteurs optimisant les performances des moteurs ; détecteurs de glace sur les ailes d'avion ; additifs pour diesel permettant une meilleure combustion ; pneumatiques plus durables et recyclables...
Chimie et matériaux	Pigments ; charges ; poudres céramiques ; inhibiteurs de corrosion ; catalyseurs multifonctionnels ; textiles et revêtements antibactériens et ultra-résistants...
Pharmacie et santé	Médicaments et agents actifs ; surfaces adhésives médicales anti-allergènes ; médicaments sur mesure délivrés uniquement à des organes précis ; surfaces biocompatibles pour implants ; vaccins oraux ; imagerie médicale...
Environnement et écologie	Diminution des émissions de dioxyde de carbone ; production d'eau ultra pure à partir d'eau de mer ; pesticides et fertilisants plus efficaces et moins dommageables ; analyseurs chimiques spécifiques...

1.1.6 : Structure spinelle

1.1.6.1 : Généralité sur la structure spinelle cubique

Une structure spinelle à une formule générale AB_2O_4 , dont « A » représente les cations divalents (M^{+2}) et « B » représente les cations trivalents (M^{+3}). La structure spinelle est basée généralement sur un réseau cubique à faces centrées (CFC) d'ions oxygènes. Cette structure contient huit sites tétraédriques et quatre sites octaédriques.. La figure (1.10) est une représentation d'un réseau cubique à faces centrées avec un site tétraédrique et un site octaédrique occupés.

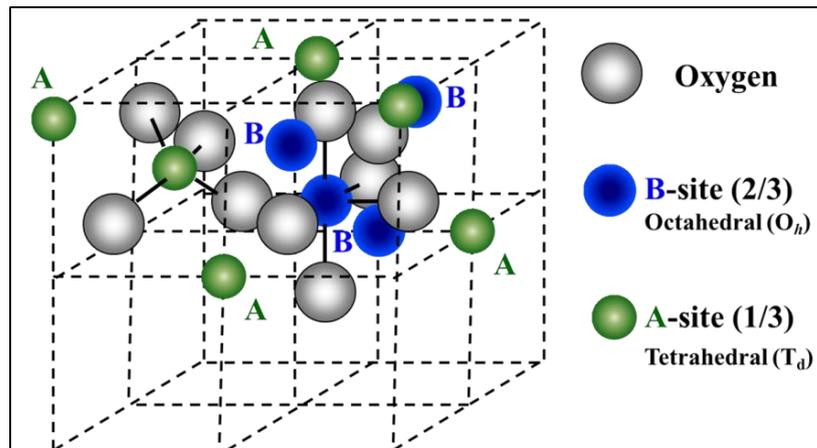


Figure 1.10 : Schéma d'un réseau cubique à faces

Dans une maille spinelle, le cation divalent (A) peut être un cation Mg^{+2} , Zn^{+2} , Fe^{+2} , Ni^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} , Cd^{+2} tandis que le cation trivalent (B) peut être un cation Al^{+3} , Fe^{+3} , Mn^{+3} , Cr^{+3} . Le degré d'inversion δ , représente la fraction des sites octaédriques occupés par les cations (A). À longue distance, cette propriété de valence mixte en site octaédrique est favorable pour la conduction électronique. [17]

1.1.6.2 : Les différents types de spinelles cubiques

Le mode de répartition des cations sur les sites tétraédriques et octaédriques permet de distinguer trois types de ferrites spinelles.[17]

➤ Type de spinelle direct

La Structure spinelle directe quand les sites tétraédriques sont occupés par des cations M^{2+} et les sites octaédriques par des atomes de fer, la structure spinelle est dite directe. La phase cristalline associée est la Franklinite.

La formule structurale de telles ferrites est $M^{2+} [Fe^{2+3+}] O_4^{2-}$. Ce type de distribution a lieu en ferrites $Zn^{2+} [Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4^{2-}$ de zinc. Ce type ferrite à spinelle sont schématiquement illustrés dans Figure 1.11.

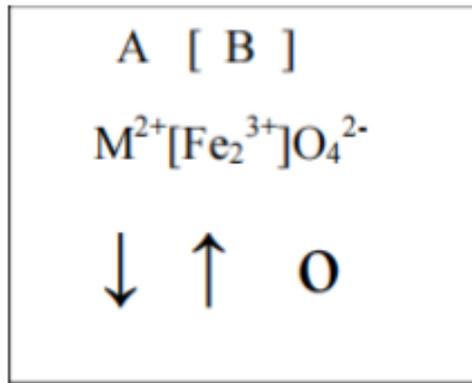


Figure 1.11: Distribution de cation en ferrites de spinelle directe

➤ type de spinelles mélangés

Dans la plupart des spinelles mélangés, les ions de M^{2+} et Fe^{3+} se trouvent à la fois sur les sites A et B ($NiFe_2O_4$ en constitue l'exemple). Dans ce cas, la distribution cationique est caractérisée par un degré d'inversion δ . Ce type ferrite à spinelle sont schématiquement illustrés dans la Figure 1.12:

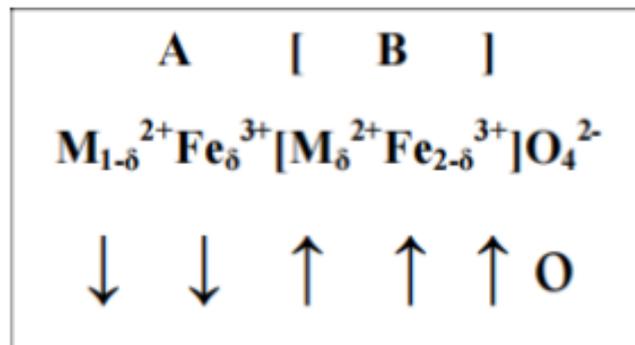


Figure 1.12 : Distribution de cation en ferrites de spinelle mélangé.

➤ Type Spinelle inverse

Dans ce type de spinelle, les cations de fer (Fe^{3+}) se répartissent entre les deux sites octaédriques (B) et tétraédriques(A) à proportions égales, tandis que les cations M^{2+} occupent seulement les sites octaédriques(B). la formule structurale de ces ferrites sont $[M^{2+} Fe^{3+}] O_4^{2-}$. Dans les ferrites inverses la moitié de Fe^{3+} est placée dans un emplacement A et l'autre moitié dans les emplacements(B). Leur moments magnétiques sont mutuellement compensés et le moment résultant de la ferrite est dû aux moments magnétiques des cations bivalents M^{2+} dans les positions(B). Ce type de ferrite spinelle est schématiquement illustré dans Figure 1.13.

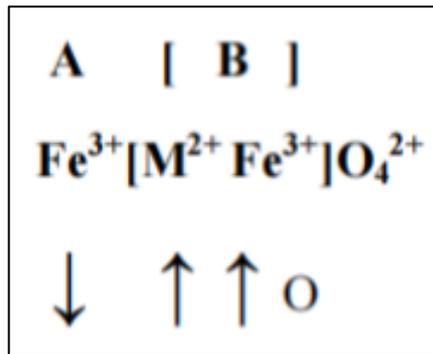


Figure 1.13 : Distribution de cation en ferrites à spinelle inverse.

1.1.6.3 : Propriétés des spinelles

Des aspects très intéressants des NP de ferrite spinelle sont leurs excellentes propriétés magnétiques souvent accompagnées d'autres propriétés fonctionnelles, telles que l'activité catalytique.

➤ Propriétés magnétiques

Dans les spinelles, le ferrimagnétisme peut être observé en dessous d'une température critique si les sites T_d et O_h sont occupés par des cations métalliques possédant un moment magnétique.

Les propriétés magnétiques de ces matériaux dépendent du type de cation et de leur répartition parmi les sites.

➤ Propriétés optiques

Les spinelles sont des matériaux transparents à la fois dans le domaine du visible et du moyen infrarouge (0.2 – 6 μm), En plus d'être optiquement isotropes ils ont un indice de réfraction se situant entre 1,712 et 1,736 alors que, les Gahnites possèdent un indice de N réfraction plus élevé proche de 1,780. Les spinelles sont allochromatiques, c'est-à-dire colorés par des ions métalliques (éléments de transition), en petites quantités.

➤ Propriétés électroniques

La conduction électronique des spinelles est réalisée par le mécanisme de sauts d'électrons entre les cations occupant des sites cristallographiques équivalents. Ainsi du point de vue distance entre les sites, les transferts électroniques se font principalement entre les cations situés dans les sites octaédriques. En effet, la distance séparant deux sites octaédriques est plus faible que celle séparant deux sites tétraédriques ou deux sites de nature différente.

➤ Propriétés optoélectroniques

Les propriétés optoélectroniques des oxydes de type spinelle, comme la plupart des oxydes de métaux de transition, sont directement reliées à leurs structures de bandes. De manière générale, la bande de valence (BV) est constituée d'orbitales d'oxygène pleines (orbitales 2p⁶) alors que la bande de conduction (BC) est constituée principalement d'orbitales du cation 3d vides, suivant la valeur de la bande interdite comme indique dans la Figure 1.14

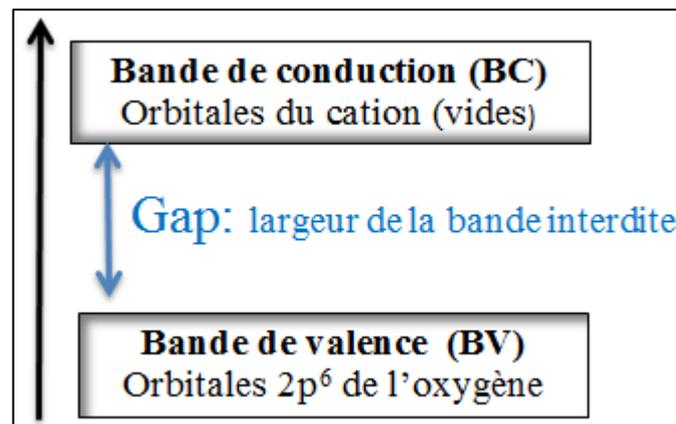


Figure 1.14 : Représentation simplifiée du diagramme de bande

1.1.7 : Les ferrites

Les ferrites sont des oxydes ferrimagnétiques dont l'élément métallique majeur est le fer. Les ferrites de structure spinelle et de taille nanométrique sont utilisés dans les systèmes d'enregistrement magnétiques et magnéto-optiques. Toute fois et pour leur perméabilité élevée ou leurs faibles pertes ont une structure cristallographique cubique, l'optimisation de leurs potentialités dépend largement du contrôle de leur chimie. Les nanoparticules de ferrite de spinelle (NP) sont à l'honneur des nanosciences actuelles en raison de leur immense potentiel d'application de par leurs propriétés physiques particulières. En plus de la variété extrêmement grande des spinelles, il est possible de préparer beaucoup de séries de solutions solides. L'avantage principal de former les solutions solides est que leurs propriétés physiques changent d'une façon continue avec la composition.

1.1.7.1 : Technologie des ferrites:

En préparant les ferrites, dans la majorité des cas, une structure homogène n'est obtenue qu'après un chauffage prolongé à haute température. Pendant ce chauffage, trois processus peuvent se passer simultanément. On a en général :

- Une diffusion des cations à travers les couches superficielles, à structure de « spinelle », fraîchement formées sur les grains individuels;

- Une absorption ou désorption d'oxygène dépendant de la pression partielle de l'atmosphère gazeuse dans laquelle se trouve la substance pendant le chauffage
- Un frittage des grains individuels conduisant ultérieurement à une structure imperméable à l'oxygène. [18]

1.1.7.2 : Les symétries structurales des ferrites

Les ferrites ont trois différentes symétries structurales :

- Grenat (La formule générale pour des grenats est $M_3Fe_5O_{12}$, l'un des ions en métal de terre rare, comprend Y, La et Gd.).
- Hexagonal (Leur formule générale est $M_6Fe_2O_3$ où je peux être Ba, Sr, ou Pb).
- Cubique la formule générale est MFe_2O_3 qui est déterminés par la taille et charge des ions en métal qui équilibrent la charge des ions de l'oxygène, et leur parent montants [19].

1.1.8: Les oxydes métalliques

Oxydes métalliques Oxyde de M (M est à remplacer par le nom de l'élément métallique)

Nous devons distinguer entre 2 cas:

1cas: Le métal n'a qu'un seul nombre d'oxydation (et ne forme donc qu'un seul oxyde) : Les alcalins (groupe I a: Na,K), les alcalino-terreux (groupe II a: Mg,Ca,Ba) et certains métaux des autres groupes du tableau périodique (Al, Zn, Ag). Les composés correspondants portent simplement le nom d'oxydes.

2 cas: Le métal a plusieurs nombres d'oxydation (et peut donc former plusieurs oxydes): Cr, Mn, Fe, Ni, Au, Hg etc. On utilise un chiffre romain qui se trouve directement après le nom du métal et qui le nombre d'oxydation du métal dans l'oxyde correspondant.

MO: oxyde métallique Règle: oxyde de M (valence)

Exemples: MgO: oxyde de magnésium, Na_2O :oxyde de sodium, Fe_2O_3 : oxyde de fer (III).

La valence est indiquée entre parenthèses pour Fe (II ou III), Hg (I ou II) [20]

1.1.8.1 : Le choix des oxydes métalliques

➤ La magnétite Fe_3O_4

La magnétite (Fe_3O_4) est un minéral courant dans la lithosphère, la pédosphère et la biosphère (Cornell and Schwertmann, 2003). C'est un cristal dense de couleur noire, non poreux, basé sur un empilement cubique compact des anions O^{2-} formant une maille cubique à face centrée de paramètre $a = 0,836$ nm. Sa structure spinelle inverse (Figure 1.15).

L'utilisation des nanoparticules de magnétite, en raison de leurs nombreuses applications : médecine, fluide magnétique, catalyseur et nano-adsorbant [21]

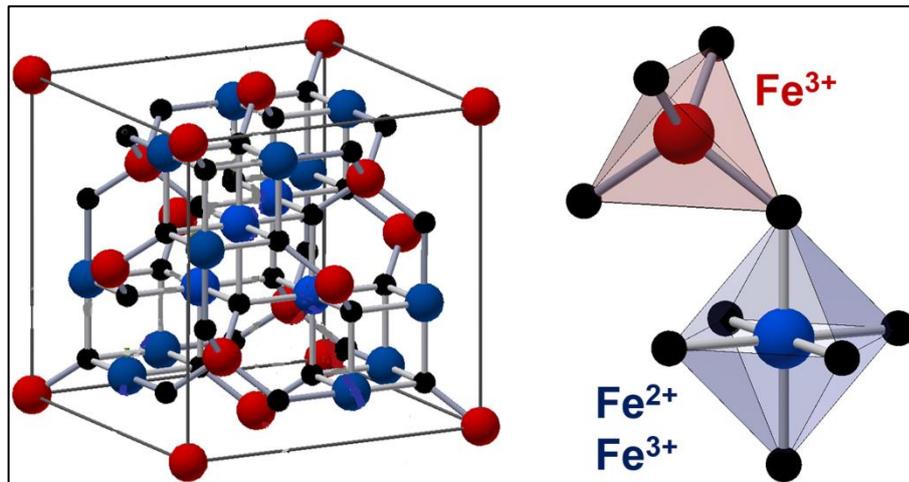


Figure 1.15 : Structure spinelle inverse de la magnétite Fe_3O_4 .

Les ions Fe(II) occupent une partie des sites octaédriques symbolisés en bleu et les ions Fe(III) sont dans les sites octaédriques en bleu et tétraédriques en rouge.

➤ **L'oxyde de fer de Zinc ZnFe_2O_4**

La ferrite de zinc de formule chimique ZnFe_2O_4 peut ainsi être écrite sous la forme $(\text{Zn}^{2+})_{\text{tetra}} [\text{Fe}^{3+}]_{\text{octa}} (\text{O}^{2-})_4$. Cristallise, également, dans une structure de type spinelle selon le groupe d'espace $\text{Fd-}3\text{m}$ et présente un paramètre de maille proche de 0,8441 nm à température ambiante (Fiches JCPDS n°22-1012). La ferrite de zinc adopte une structure spinelle directe, dans ce cas, les cations métalliques Zn^{2+} sont localisés dans les sites tétraédriques, tandis que les cations Fe^{3+} occupent les sites octaédriques [22]

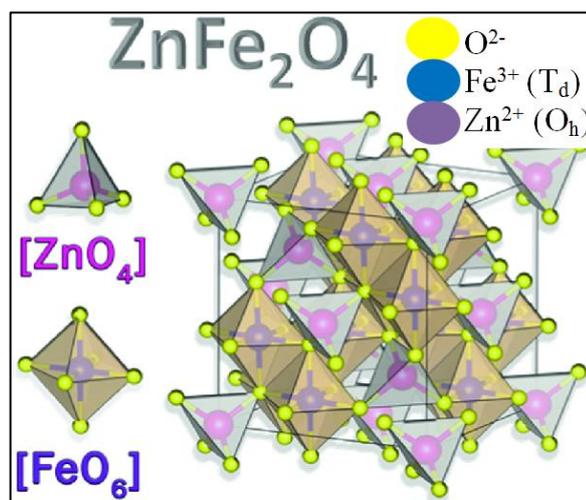


Figure 1.16 : Structure spinelle directe de la ZnFe_2O_4 .

➤ **L'oxyde de fer de Nickel NiFe₂O₄**

Les nanoparticules de ferrite de nickel (NiFe₂O₄) à une structure de spinelle inverse. Appartiennent à cette classe de matériaux, présentant des propriétés magnétiques, thermiques et de transport supérieures, et a déjà présente une nature super-paramagnétique et été utilisé dans de nombreuses applications telles que les capteurs de gaz, les fluides magnétiques, les catalyseurs, les systèmes de stockage magnétique, les matériaux

Photomagnétiques, le support magnétique de médicament sur un site spécifique, l'imagerie par résonance magnétique et les dispositifs à micro-ondes le nettoyage de l'environnement, traitement des tumeurs, entre autres.

De nombreuses recherches se sont concentrées sur l'apprentissage de la manière dont les modifications de la taille des grains, de la distribution des cations et des propriétés de surface affectent les propriétés magnétiques de la ferrite. Nanoparticules magnétiques [23]

L'oxyde de spinelle NiFe₂O₄ montre une activité électrochimique et un respect de l'environnement remarquables. La structure cubique ordonnée et les cations multiples donnent des matériaux à base de NiFe₂O₄ avec une variété de propriétés

De nombreuses études théoriques ont été réalisées sur les propriétés structurales, magnétiques et électroniques du NiFe₂O₄ [24]

En général, NiFe₂O₄ a une structure spinelle inverse avec des ions Ni²⁺ dans les sites octaédriques(O_h), et les ions Fe³⁺ sont également répartis entre les sites tétraédriques (T_d) et octaédriques(O_h) comme indique dans la figure 1.17

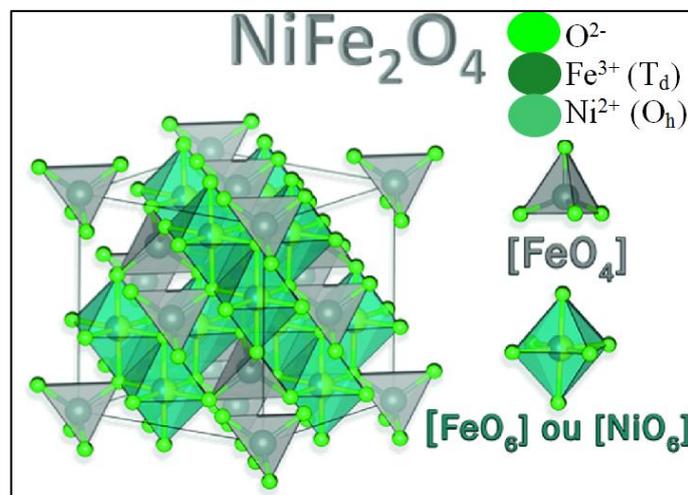


Figure 1.17 : Structure inverse de NiFe₂O₄.

1.2 : Les procédés de fabrication

Les nanomatériaux manufacturés et destinés à des usages industriels peuvent être synthétisés selon deux approches différentes. On différencie la méthode dite « ascendante » de la méthode dite « descendante ».

Le procédés «descendante» : consistant à réduire la taille de microsystèmes existants. Englobe les procédés mécaniques, lithographiques, l'érosion, la production d'agrégats et la pyrolyse laser.

Le procédés «ascendante» : consistant à créer des structures à l'échelle atomique ou moléculaire. Regroupent la synthèse chimique, les assemblages atome par atome orientés ou automatiques.[17]

1.2.1 : Les méthodes des procédés de fabrication

Méthodes physiques : L'élaboration de nanoparticules peut être réalisée par l'action de micro-ondes ou à partir d'une phase vapeur extraite d'un matériau source par chauffage ou par bombardement. [25]

Méthodes chimiques : Les techniques de fabrication par voie chimique les plus couramment utilisées sont :

- Les réactions en phase vapeur : Réaction dans un réacteur CVD (Chemical Vapor Deposition).
- Les réactions en milieu liquide.
- Les techniques sol-gel. [12]

Méthodes biologiques : Les biomatériaux dégradables occupent aujourd'hui une place importante dans le domaine médical.

Choix de méthode chimique

Les méthodes chimiques sont très utilisées due à leur coût, la maîtrise de protocole du travail, le rendement et le fait que ces procédés ne dégènèrent pas beaucoup de déchets toxiques et on peut les récupérer facilement. Il y a plusieurs méthodes de synthèses chimiques, dans notre cas, on a opté pour le procédé de Co-précipitation, Sol-gel et Sono-chimique due à la rapidité d'exécution et la disponibilité des moyens à notre porte.

1.2.2 : Choix les synthèses des nanoparticules

Dans un passé récent, plusieurs méthodes chimiques à savoir la Co-précipitation, la méthode sol-gel, la combustion, la voie des micelles et la thèse hydrothermale sono chimie

ont été employées pour produire des cristaux. Les NPs synthétisées par ces méthodes possèdent une bonne homogénéité chimique et une grande pureté, dans notre travail ont utilisé les méthodes de Co-précipitation, Sol-gel, sono-chimique. Le choix de la méthode dépend avant tout des applications visées

1.2.2.1 synthèse de Co-précipitation

La Co précipitation est une méthode largement utilisée pour la synthèse des oxydes de fer magnétiques en milieu aqueux. Permet l'obtention de produits de précurseurs par précipitation simultanée de deux cations M et M' (M étant un alcalin ou un alcalino-terreux et M' un métal de transition). Généralement après le mélange des deux solutions contenant les cations métalliques, la mesure du pH est nécessaire pour pouvoir suivre l'évolution de la précipitation, après dissolution des masses adéquates d'oxydes métalliques, les solutions sont mélangées progressivement puis diluées. La précipitation a lieu à froid ou à chaud à un pH donné. Toutes les espèces ont été précipitées à pH basique sous forme d'oxalate ou hydroxyde, après les étapes intermédiaires de décantation, rinçage et filtration le précipité subit un lavage destiné à enlever les impuretés organiques. Puis on le produit obtenu est séché pour évaporer le solvant, ensuite broyé pour diminuer la taille des grains de poudre. Finalement le précipité doit subir une calcination pour obtenir la phase cristalline [26]

La synthèse par Co-précipitation se déroule en quatre étapes qui sont détaillées par Jean-Claude dans son livre « de la solution à l'oxyde » en 1994 :

- La première étape est la génération de deux précurseurs de charge nulle par polycondensation
- La deuxième étape est la nucléation ; elle a lieu par condensation des précurseurs de charge nulle
- La troisième étape est la croissance des germes qui s'effectue par des réactions d'olomérisation et/ou d'oxolomérisation .
- La quatrième étape est le vieillissement ; il s'agit de l'étape la plus importante car elle donne les caractéristiques finales des particules et peut entraîner une modification de structure cristalline, de forme et même une recristallisation des particules faiblement cristallisées.

L'augmentation de la taille des particules peut se produire à travers le mûrissement d'Ostwald, en raison de la grande solubilité des petites particules dans la solution et des

phénomènes de surface associés ; ces petites particules peuvent se redissoudre en permettant aux grandes particules de croître encore plus.

Ont proposé les réactions suivantes à partir du chlorure de fer hexahydraté et de la soude :

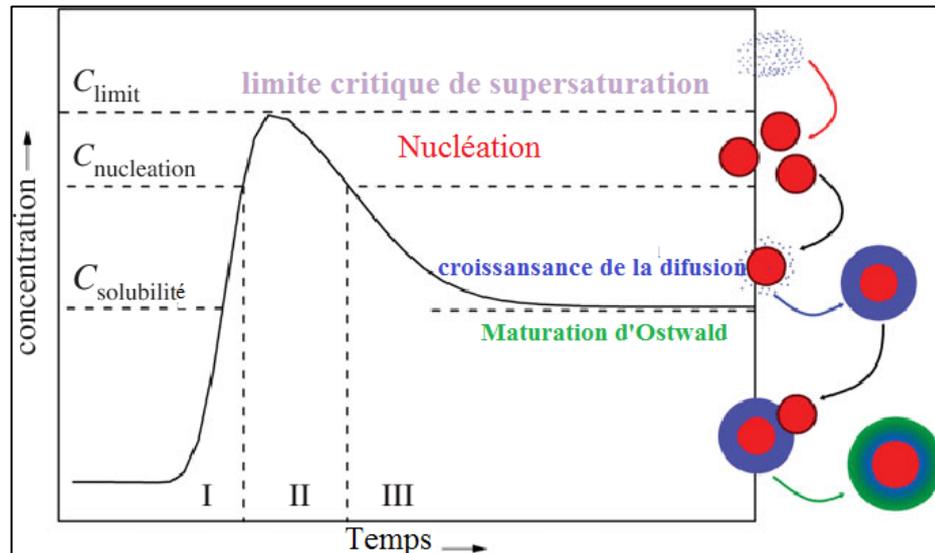


Figure 1.18 : Le modèle LaMer de nucléation et de croissance

Les avantages par rapport aux autres techniques :

- ✓ Homogénéité du mélange des sels obtenu lors de la précipitation
- ✓ Haute pureté du produit
- ✓ Contrôle de la morphologie des produits
- ✓ Obtention d'une surface spécifique de produits importante
- ✓ Nécessitant pas de solvant organique
- ✓ Faible traitement thermique
- ✓ Faible coût

Ce procédé présente certains inconvénients, tel que la maîtrise de la taille des particules finales qui est prédéterminée par la taille des gouttelettes initiales et une capacité de production relativement faible.

Les grands paramètres de synthèse :

- La température
- Contrôle du pH
- Temps d'agitation
- Ordre d'introduction des réactifs dans la solution

1.2.2.2 synthèse de Sol-gel

Le procédé sol-gel, correspondant à l'abréviation « solution-gélification », s'apparente à celui qu'utilisent les chimistes pour fabriquer un matériau polymère.[27]

❖ **Un sol** est une dispersion stable de particules colloïdales (1 à 1000 nm) au sein d'un liquide. La taille des particules solides, plus denses que le liquide, doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion ne soient pas surpassées par la gravitation.

❖ **Un gel** est un réseau solide tridimensionnel interconnecté, expansé au travers d'un milieu liquide d'une manière stable. Si le réseau solide est constitué de particules colloïdales, le gel est dit colloïdal. Si la trame est constituée d'unités chimiques macromoléculaires, le gel est alors qualifié de polymérique.

Plus précisément, un réseau macromoléculaire d'oxyde sera créé lors de l'hydrolyse et de la condensation de précurseurs moléculaires. L'intérêt porté aux gels est non seulement associé à leurs propriétés physico-chimiques, mais aussi et surtout aux importantes possibilités qu'offre l'état colloïdal dans le domaine de l'élaboration des matériaux [29].

Il existe deux voies principales de synthèse sol-gel : la voie inorganique et la voie alcoolate.

➤ **Voie inorganique ou colloïdale:** obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates...) en solution aqueuse. Cette voie est peu onéreuse mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée.

➤ **Voie métallo-organique ou polymérique:** obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie.

Dans les deux cas, la réaction est initiée par hydrolyse permettant la formation de groupes M-OH puis intervient la condensation permettant la formation de liaisons M-O-M

Principale de l'application :

Le principe du procédé sol-gel, autrefois appelé « chimie douce », repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation, à température modérée, proche de l'ambiante, pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être à leur tour traités thermiquement. Il s'agit d'un processus de conversion en solution d'alcoxydes métalliques, tels que les alcoxydes de silicium, zirconium, aluminium, titane, ... L'espèce métallique soluble peut aussi contenir des constituants organiques qui peuvent être ajustés selon les applications.

Mécanismes réactionnels :

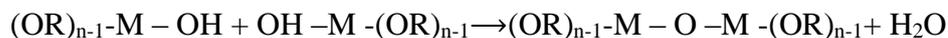
Formation du sol : est défini comme étant une dispersion stable dans un liquide de particules colloïdales. La synthèse d'un « sol » se fait à température ambiante par ajout d'eau dans une solution organique acidulée ou basique contenant des précurseurs. C'est la réaction d'hydrolyse. Par la suite, on peut faire évoluer ce « sol » par le biais de réactions de condensation en un réseau tridimensionnel à viscosité infinie, appelé « gel » [29]

Réaction d'hydrolyse :



La formation du gel : Un gel est défini comme un système biphasé dans lequel les molécules de solvant (eau, alcool) sont emprisonnées dans un réseau solide. Lorsque le liquide est l'eau, on parle d'un aquagel ou hydrogel, si c'est de l'alcool on parle d'alcoolgel.

Réactions de Condensation-polymérisation :



Lorsque ces deux réactions sont achevées, on obtient un gel. La transformation de la solution en un amas polymérique solide est alors généralement appelée la transition sol-gel. [30]

Les grands paramètres de synthèse

- ✓ La température
- ✓ Le choix de l'alcoxyde et de sa concentration
- ✓ Le solvant
- ✓ Le pH du sol (choix du catalyseur)
- ✓ La nature de précurseur

Avantages du procédé sol-gel

Les avantages du procédé sol-gel sont que c'est une technique bon marché et à basse température qui tient compte du contrôle fin de la composition chimique du produit. Même les petites quantités de dopants, tels que les teintures organiques et les métaux de terre rare, peuvent être introduites dans le solenoïde et finir uniformément dispersé dans le produit fini.

1.2.2.3 synthèses sono-chimique

Étudie les effets des ondes ultrasonores sur les réactions chimiques en solutions homogènes et dans des systèmes hétérogènes solide/liquide. Les ultrasons sont connus depuis la fin du XIXème siècle mais ils ne connaissent vraiment leur essor qu'à la fin du

XXème siècle, notamment par leur utilisation pour le nettoyage de surfaces et de matériaux.

Suite à l'apparition de réacteurs sono-chimiques fiables, la sono-chimie s'est développée peu après avec de nombreuses études et applications dans les domaines de la synthèse organique, de l'électrochimie, du traitement de surface, etc. [31]

Le terme sono-chimie désigne l'utilisation des ultrasons pour activer les réactions chimiques, l'ultrason étant une onde dont la fréquence est supérieure à 18 kHz (limite de l'audition humaine). La figure 1.23 présente les deux principaux domaines de fréquence où les ultrasons sont utilisés

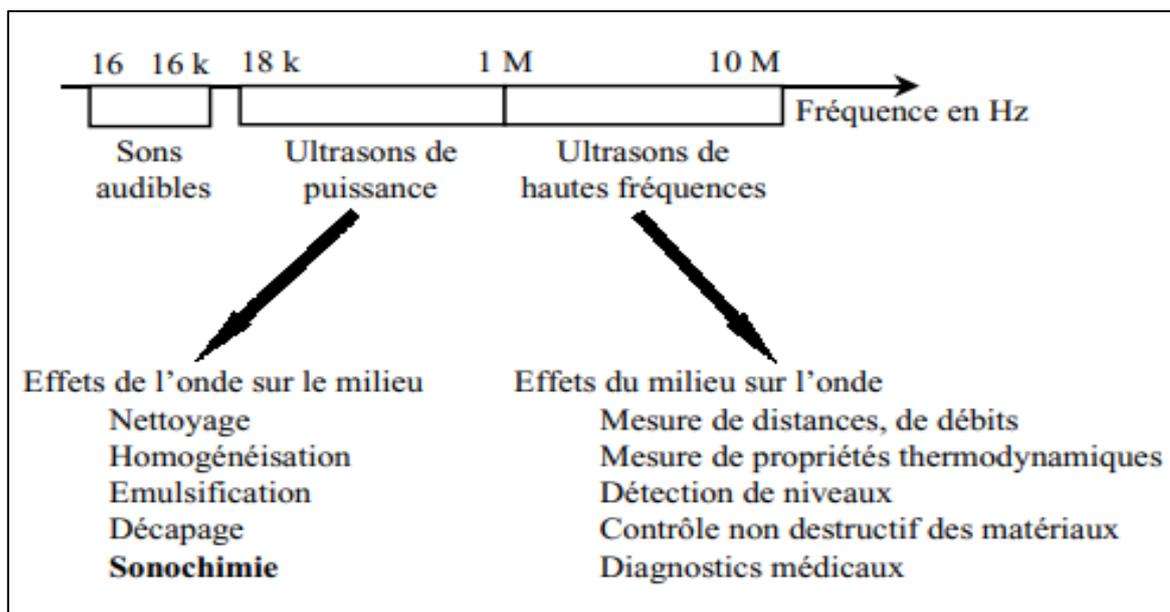


Figure 1.19 : Domaines de fréquence des ultrasons

Les ultrasons de "faible puissance" (hautes fréquences, 1 MHz à 10 MHz) sont utilisés pour leurs propriétés de propagation dans les milieux. Ils ne provoquent généralement pas de modification du milieu traversé. C'est pourquoi ils sont à la base d'applications comme le contrôle non destructif de matériaux, la mesure de propriétés thermodynamiques, les diagnostics médicaux,...

Par contre, les ultrasons de "puissance" (18 kHz à 1 MHz) provoquent des modifications physico-chimiques importantes du milieu dans lequel ils se propagent. La propagation d'une telle onde acoustique dans les liquides peut donner naissance au phénomène de cavitation, à l'origine des applications des ultrasons de puissance : nettoyage, décapage, homogénéisation, émulsification, sono-chimie,...

Afin de mieux comprendre l'action des ultrasons sur la réaction chimique, nous allons présenter le phénomène de cavitation et l'effet d'activation qui en découle. [32]

Les grands paramètres de synthèse

- ✓ Le pourcentage d'amplitude de la puissance
- ✓ La fréquence ultrason
- ✓ Le temps de sonocation
- ✓ Température

L'avantage significatif de cette approche de synthèse sono-chimique est :

- ✓ Le coût effectiveness,
- ✓ La vitesse de réaction élevée,
- ✓ La condition de synthèse contrôlable,
- ✓ La pureté élevée,
- ✓ La distribution de taille étroite,
- ✓ La nature respectueuse de l'environnement
- ✓ L'évolutivité, etc. [33-31]

Ces avantages font de cette technique de synthèse une alternative potentielle aux autres approches de synthèse chimique [35-36]

1.3 : Les techniques de caractérisation

1.3.1 : Choix des techniques

Nous présentons, ci-après, les techniques de caractérisation utilisées lors de cette étude. Nous nous intéressons aux techniques dédiées aux caractérisations des propriétés de la taille, de la morphologie et de la surface ainsi que de la composition chimique des particules ces techniques sont :

DRX L'analyse par diffraction de rayons X est une technique non destructive qui permet d'identifier les phases cristallines des solides étudiés.

MEB (Microscopie électronique à balayage) pour les morphologies des nanoparticules et **EDX** pour voir la composition chimique

FTIR (La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier) est une technique qui permet d'acquérir des informations sur la structure moléculaire des composés via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques. [11]

CHAPITRE.2

MATERIELES ET METHODES

CHAPITRE.2 : MATERIELS ET METHODES

Ce chapitre présente l'ensemble des matériels et méthodes utilisés pour l'élaboration des nanoparticules de magnétite à base de fer. Il comprend les protocoles opératoires, les techniques utilisées et les techniques de caractérisation.

2.1 : Les synthèses des élaborations

2.1.1: Synthèse par Co-précipitation

Dans cette partie, nous avons élaboré trois types de nanoparticules à base de ferrites $ZnFe_2O_4$ et $NiFe_2O_4$ et Fe_3O_4 par la méthode de Co-précipitation afin de choisir une ferrite spinelle qui présente une meilleure propriété structurale

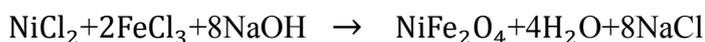
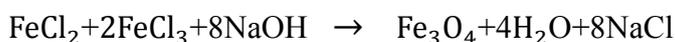
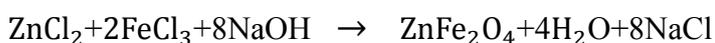
Les réactifs utilisés

Les réactifs utilisés au cours de ce travail sont :

Tableau 2.1: Liste des réactifs de Co-précipitation

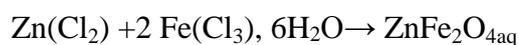
réactifs	Nom	masse molaire M	Origine
NaOH	hydroxyde de sodium	40 g/mol	laboratoire cosmétique & parapharmacie, Alger
FeCl ₃	chlorure de fer III	270.30 g/mol	applichem panreac
FeCl ₂	chlorure de fer II	126.75 g/mol	Biochem chemophrama France
ZnCl ₂	chlorure de Zinc II	136.29 g/mol	Biochem chemophrama France
NiCl ₂	chlorure de nickel II	237,71 g/mol	purum p.a
C ₂ H ₅ OH	éthanol 96°	46,07 g/mol	(Eden labo, société de chimie cosmétique et de pharmacie, Alger

Les réactions des différents précurseurs



Préparation des nanoparticules

Dans ce travail, la ferrite spinelle a été préparée par la synthèse de Co-précipitation. Suivant la réaction :



Le protocole utilisé pour cette synthèse :

Dans une première étape, deux solutions aqueuses de chlorure de fer et de chlorure de zinc ont été préparées séparément et ont été dissous dans l'eau distillée et agités pendant 10 minutes. Ensuite, les deux solutions ont été ajoutées dans un ballon à fond rond de 250 ml à trois cols. Pendant ce temps, une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium a été préparée et ajoutée goutte à goutte à la solution principale sous agitation vigoureuse. Le temps d'addition était de l'ordre de 40 à 60 minutes, en fonction du pH souhaité 12, le volume de l'agent de précipitation ajouté à la solution principale varié de 80 ml à 100 ml [37].

Le temps de réaction a été fixé à deux heures tandis que la température de réaction a été fixée à 80°. Ensuite les NPs obtenues ont été refroidies à température ambiante et lavées plusieurs fois avec de l'eau distillée afin d'éliminer l'excès de sel soluble. Ensuite la poudre de NPs a été séchée à l'étuve à 100 °C pendant 24 h et calcinée au four à 700 °C sous air pendant 6 h [37].

2.2.2 : Synthèse par Sol-gel

L'élaboration de nanoparticules NiFe₂O₄ par la méthode de Sol-gel :

Dans cette partie, nous avons élaboré un type de nanoparticules à base de ferrites NiFe₂O₄ par la méthode de sol-gel afin de choisir une synthèse d'élaboration de ferrite spinelle qui présente une meilleure propriété structurale des nanoparticules obtenir.

Les réactifs utilisés

Les réactifs utilisés au cours de ce travail sont :

Tableau 2.2: Liste des réactifs de méthode sol-gel

réactifs	nom	masse molaire M	Origine
Fe(NO ₃) ₃	nitrate de fer	404.00 g/mol	honeywell fluka germany
Ni(NO ₂) ₃ 6H ₂ O	nitrate de nickel	290,8 g/mol	Biochem chemophrama Franc
C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O	Acide citrique	210 ,14 g/mol	applichem panreac
NH ₄ OH	ammoniaque	35 g/mol	Biochem chemophrama Fran

La réaction de Sol-gel



Préparation des nanoparticules

Dans ce travail, la ferrite spinelle de NiFe₂O₄ a été préparée par la synthèse de Sol-gel. Suivant la réaction :



Le protocole utilisé pour cette synthèse :

Les nanoparticules de NiFe₂O₄ ont été préparées par la méthode de sol-gel facile. Deux solutions aqueuses de Nitrate de fer et de nitrate de nickel ont été préparées séparément et agités pendant 10 minutes pour la dissoudre séparément. Une fois que les deux agents se sont complètement dissous dans une solution, ajouter de l'acide citrique à la solution ci-dessus et agiter uniformément à 70 °C pendant 3 h. Régler le rapport molaire $\frac{\text{acide citrique}}{\text{cations métalliques totaux}} = (\text{AC/TMC})$ à 2:1, puis ajuster les valeurs de pH à 7 avec de l'eau ammoniacale. Ensuite, chauffer les mélanges ci-dessus à 80 °C et agiter uniformément jusqu'à ce que le gel collant soit généré. Après l'obtention de gel on passe vers la combustion au niveau de micro-onde à 450kHz pendant 10min, ensuite les substances gélatineuses générées ont ensuite été séchées à 130°C pendant 24 h pour former les xérogels duveteux, qui ont été broyés. Les NPs obtenus sont calcinés au four à 1000 °C sous air pendant 7 h. [38]

2.2.3 : Synthèse de Sono-chimique

L'élaboration de nanoparticules NiFe₂O₄ par la méthode de sono-chimique :

Dans cette partie, nous avons élaboré un type de nanoparticules à base de ferrites NiFe₂O₄ par la méthode de sono-chimique afin de choisir une synthèse d'élaboration de ferrite spinelle qui présente une meilleure propriété structurale.

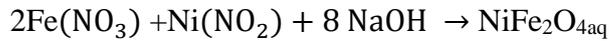
Liste des réactifs utilisés

Tableau 2.3: Liste des réactifs de méthode sono-chimique

Réactifs	nom	masse molaire M	Origine
Fe(NO ₃) ₃	nitrate de fer	404.00 g/mol	honeywell fluka germany
Ni(NO ₂) ₃ ·6H ₂ O	nitrate de nickel	290,8 g/mol	Biochem chemophrama Franc
NaOH	hydroxyde de sodium	40g/mol	laboratoire cosmétique ¶pharmacie,Alger

La réaction de Sono-chimique

Dans ce travail, la ferrite spinelle de NiFe_2O_4 a été préparée par la technique Sono-chimique. Suivant la réaction



Préparation des nanoparticules

Le protocole utilisé pour cette synthèse :

Dans la synthèse sono-chimique de nanoparticules de ferrite spinelle NiFe_2O_4 , le temps de sonication est de 30 min. Deux solutions aqueuses de Nitrate de fer et de nitrate de nickel ont été préparées séparément et agités pendant 10 minutes pour la dissoudre séparément à température ambiante. Une solution de base de NaOH a été préparée dans le bécher contenant les précurseurs métalliques. L'agitation a été poursuivie à température ambiante et des précipités épais ont été observés immédiatement après l'ajout de la solution de base. Le mélange réactionnel a ensuite été exposé à une irradiation ultrasonique de haute intensité (fréquence:40 kHz et puissance : 110 W) (homogénéisateur ultrasonique BRANSONIC séries ULTRASONIC BATH) pendant 30 min. Après l'achèvement de la sonication, le précipité a été centrifugé, et lavé avec de l'eau distillée trois ou quatre fois ensuite séché dans un étuve à 80 °C. Les NPs obtenus Calcinée au four à 700 °C sous air pendant 6 h. [39]

2.3 : Techniques de caractérisation

2.3.1 : Diffraction des Rayons X (DRX)

Dans le cas des argiles, l'analyse minéralogique s'effectue généralement grâce à la diffraction des rayons X (DRX). Celle-ci permet, non seulement, d'identifier les phases minérales qui la constituent, mais aussi, de déterminer la distance basale interfoliaire notée $d(001)$. Cette méthode est basée sur le phénomène de diffusion cohérente des rayons X par les couches électroniques des atomes. Ainsi donc, chaque espèce cristalline donne un diagramme de rayon X spécifique. La longueur d'onde de ces rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques angströms), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire un flux très faible, ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction X. [40]

Détermination de la "La méthode de Scherrer"

La loi de Debye – Scherrer permet de relier directement les raies de diffraction à la taille moyenne des cristaux du solide et d'en avoir une estimation. Dans le cas de particules de faible diamètre déposées sur un support, la moyenne de la taille des cristallites peut être considérée comme le diamètre moyen des particules supportées.

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \dots \dots \dots (1)$$

K : Facteur de forme ($\approx 0,9$ lorsque la largeur est à mi-hauteur).

D : Taille moyenne des cristallites en nm.

λ : Longueur d'onde du rayonnement incident en Å. $\text{CuK}\alpha=1.5406 \text{ \AA}$.

β : Largeur à mi-hauteur en (rad), corrigée du facteur de contribution de l'appareillage à l'élargissement des raies de diffraction (FWHM).

θ : est l'angle de Bragg en degrés.

L'appareil que nous avons utilisé est un diffractomètre XRD Siemens D5000 (rayonnement (λ ; Cu.K α ,) ; monochromateur arrière en graphite) couplé à un micro- ordinateur qui permet un pilotage automatique de la rotation du goniomètre ainsi que l'acquisition et le traitement des données. La tension utilisée est de 30 kV et l'intensité est de 20 mA. [40] au niveau de Laboratoire de chimie physique des interfaces des matériaux appliquées à l'environnement d'université Saad Dahlab Blida1.



Figure 2.1 : Appareil de diffraction par rayon X (DRX)

2.3.2: Microscopie électronique à balayage MEB et l'analyse par spectroscopie X en dispersion d'énergie (EDX)

La microscopie électronique à balayage (MEB) et l'analyse par spectroscopie X en dispersion d'énergie (EDX) permet d'obtenir des informations sur la morphologie des poudres et des grains et des informations sur la composition chimique. Le principe de cette technique est basé sur la forte interaction entre les électrons secondaires émis et rétro diffusés qui permettent de reconstituer l'image de l'objet et la composition chimique.

Les tensions de travail sont généralement comprises entre 200 V à 30 kV, ce qui permet d'avoir des grossissements pouvant aller jusqu'à 200 000 fois.

L'appareil utilisé est un microscope de type «FEI Quanta 650 », le détecteur utilise est le ETD. Au niveau de Laboratoire de physique Fondamentale et Appliquée (FUNDAPL) d'université Saad Dahlab Blida1.

Chaque échantillon à analyser est déposé préalablement sur un disque en carbone qui est déposé aussi sur un stub en aluminium la laque d'argent puis métallisé au carbone. [40]



Figure 2.2 : Appareil de Microscopie électronique à balayage (MEB)

2.3.3: Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (ATR-IRTF)

L'analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une méthode qui complète bien celle de la diffraction des rayons X. Cette technique est sensible aux énergies de vibration des liaisons moléculaires. Elle constitue une méthode d'analyse des environnements locaux quel que soit l'état physique du système étudié [46].

Les spectres d'absorption ont été réalisés dans le domaine du moyen infrarouge, correspondant à des nombres compris entre 525 et 4000 cm^{-1} , utilise le « DTGS KBr » comme un détecteur à l'aide d'un « spectrophotomètre Thermo Scientifique NICOLET IS10 », logiciel d'acquisition est « OMNIC 9.8 » au niveau de Laboratoire de chimie des substances Naturelles et de biomolécules de université Saad Dahlab Blida1 .

Les mesures ont été effectuées en réflexion diffuse ; la préparation de la pastille consiste à diluer l'échantillon dans du KBr pour atténuer les pertes en énergie.



Figure 2.3 : Appareil de Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

CHAPITRE.3
RESULTATS ET DISCUSSION

CHAPITRE.3 : RESULTATS ET DISCUSSION

Les propriétés de nanoparticules élaborées par les trois méthodes sont largement influencées par la technique d'élaboration et les conditions expérimentales.

Dans ce chapitre nous avons utilisé différentes technique de caractérisation pour l'évaluation des propriétés structurales, morphologiques et chimique.

3.1 : Synthèse de Co-précipitation

Les résultats des techniques de caractérisations des nanoparticules de Fe_3O_4 , NiFe_2O_4 et ZnFe_2O_4 qui sont élaboré par la méthode Co-précipitation sont :

3.1.1 : L'analyse par microscopie électronique à balayage MEB

➤ Caractérisation de la morphologie

Les photos MEB regroupées dans les figures suivantes représentent la morphologie des nanoparticules de Fe_3O_4 , NiFe_2O_4 et ZnFe_2O_4 qui élaboré par la méthode Co-précipitation

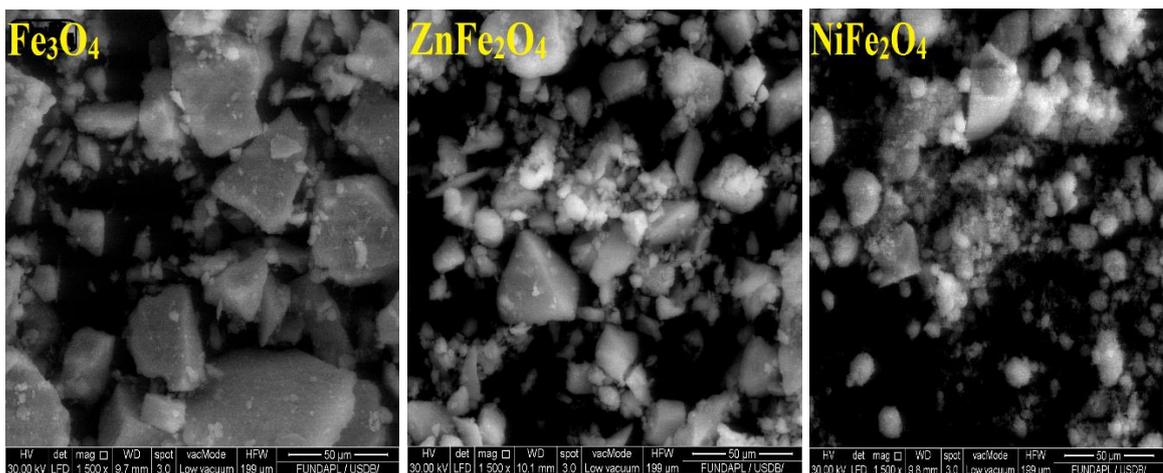


Figure 3.1: Analyse par microscopie électronique à balayage de synthèse Co-précipitation

L'analyse par microscopie électronique à balayage (figures 3.1) montre que les particules dans les échantillons Fe_3O_4 , NiFe_2O_4 et ZnFe_2O_4 sont agglomérées et avec des morphologies non homogènes.

L'analyse par microscopie électronique à balayage montre que la morphologie des nanoparticules dépend des conditions d'élaboration et la nature d'échantillon.

Dans notre travail on remarque que les nanoparticules de NiFe_2O_4 donnent la meilleure distribution par rapport aux autres structures Fe_3O_4 et ZnFe_2O_4 .

3.1.2 : Analyse par spectroscopie X en dispersion d'énergie (EDX)

➤ Caractérisation de Composition chimique

L'analyse élémentaire de la composition de nos nanoparticules Fe_3O_4 , NiFe_2O_4 et ZnFe_2O_4 élaboré par la méthode de Co-précipitation a été déterminé à l'aide de la technique EDX, les différents spectres de composition chimique sont représentés dans la figure 3.2

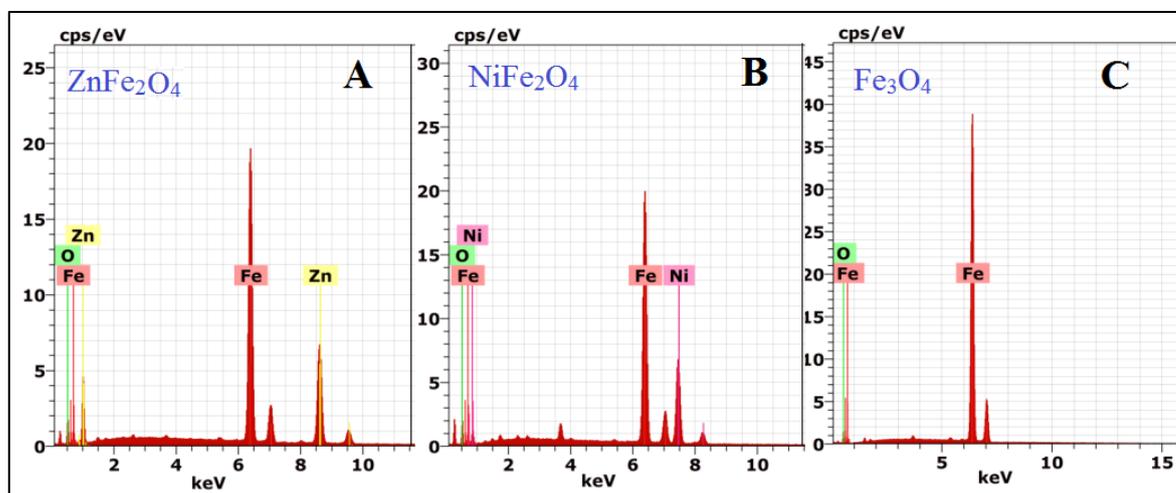


Figure 3.2 : analyse par spectroscopie X en dispersion d'énergie (EDX)

On remarque que le dépôt de la (figure 3.2.A) contient de fer et Zinc et de l'oxygène signe de l'obtention de ZnFe_2O_4 . la (figure 3.2.B) contient de fer et Nickel et de l'oxygène signe de l'obtention de NiFe_2O_4 . la (figure 3.2.C) contient de fer et de l'oxygène signe de l'obtention de Fe_3O_4 .

Cette analyse permet d'évaluer les pourcentages atomiques de la composition chimique qui sont donne dans le tableau suivant (Tableau 3.1)

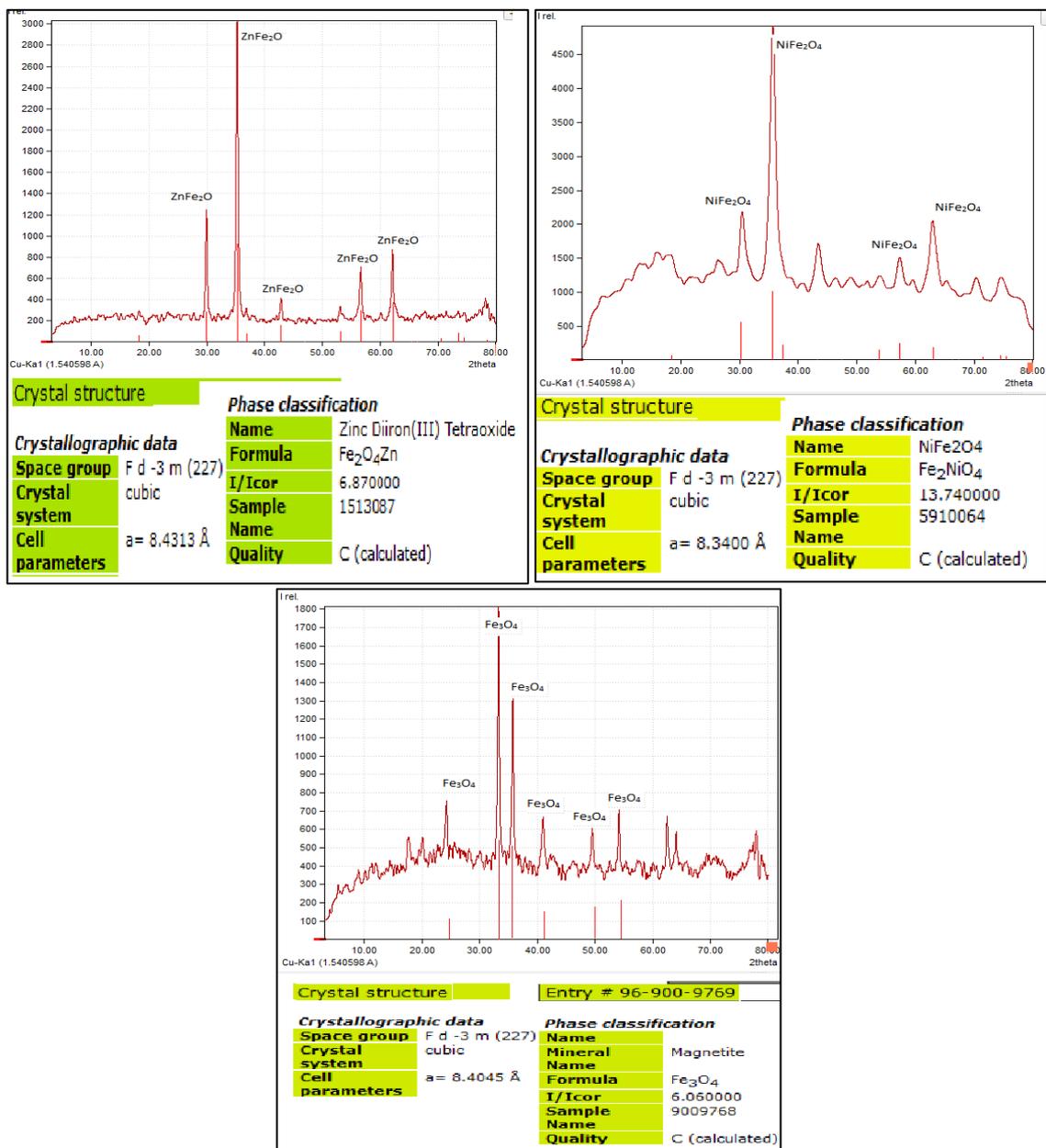
Tableau 3.1 : Pourcentages atomique de la composition chimique des nanoparticules

Oxydes	Éléments	% atomique	Ration molaire
Fe_3O_4	Fer	86,60	$\text{O/Fe} = 0.15 \approx 1/4$
	Oxygène	13,40	
ZnFe_2O_4	Fer	47,82	$\text{Zn/Fe} = 0.65 \approx 1/2$
	Oxygène	20,99	
	Zinc	31,19	
NiFe_2O_4	Fer	51,73	$\text{Ni/Fe} = 0.54 \approx 1/2$
	Oxygène	20,62	
	Nickel	27,65	

L'analyse par spectroscopie X en dispersion d'énergie (EDX) montre que les ratios molaires des nanoparticules dépendent des conditions d'élaboration et la nature de l'échantillon, on remarque que les nanoparticules de NiFe_2O_4 donnent la meilleure valeur de ration molaire ≈ 0.54 presque $\frac{1}{2}$ qui sont utilisé dans la partie expérimentales par rapport les autre (Fe_3O_4 , ZnFe_2O_4).

3.1.3 : L'analyse par diffraction des rayons X (XRD)

Nous avons utilisée DRX pour étudier la formation et l'évolution structurale des nanoparticules de Fe_3O_4 , NiFe_2O_4 et ZnFe_2O_4 préparées par la méthode de Co-précipitation. (Traitement par logiciel Matche)



La figure 3.3 : Analyse par diffraction de rayons X de la structure cristalline

La figure 3.3 représenté l'analyse par diffraction de rayons X de la structure cristalline de différent échantillons sur lequel on observe que les structures cristallines des échantillons sont cubique, ainsi que l'analyse donne des pics caractéristiques.

Les spectres présentent des pics fins et intenses ce qui indique un haut degré de cristallinité du produit. Par contre quelques pics sont larges et bruités, ce qui montre un faible degré de cristallinité du produit, c'est-à-dire une transformation incomplète de l'échantillon.

Les paramètres de la maille (a en Å) sont déterminés à partir de la courbe de diffraction des rayons X pour les nanoparticules de différents échantillons tableau 3.2.

➤ **Analyse structural**

Les diffractogrammes sont réalisé à l'aide du logiciel Origin 8 (pour donne les valeurs de β et θ .)

À partir des spectres DRX (figure 3.3), on a estimé le diamètre moyen des cristallites (D) des nanoparticules élaborées à températures ambiante et différente échantillons chimiques (NiFe₂O₄, Fe₃O₄, ZnFe₂O₄).

À partir du pic le plus intense on utilise la formule de Scherrer pour calculé le diamètre

moyen de cristallite : $D = \frac{K\lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$ eq(1)

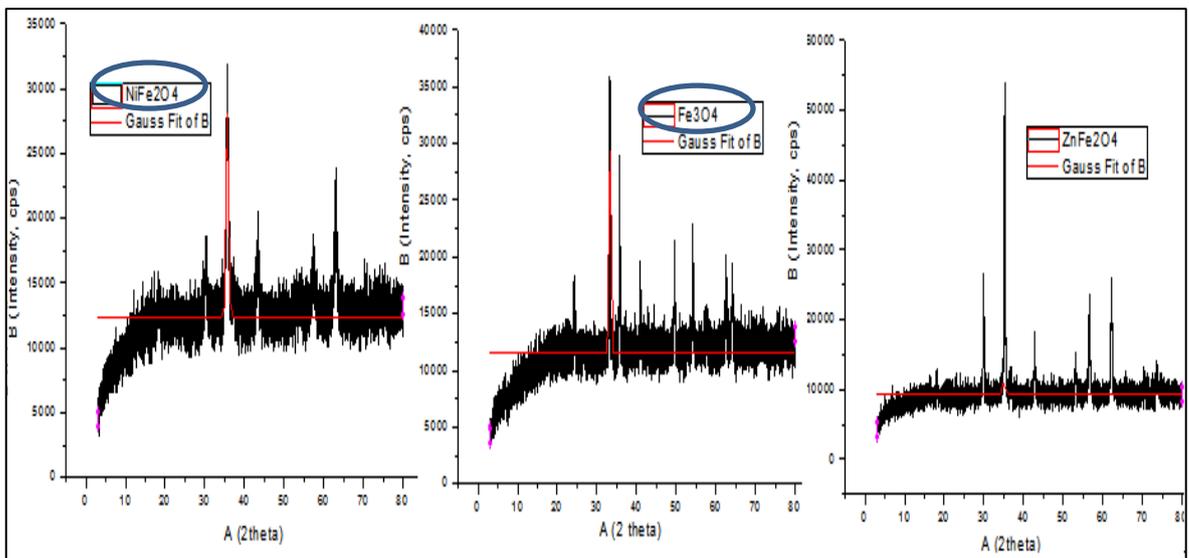


Figure 3.4 : Diffractogrammes des différents échantillons chimiques qui sont élaboré par la synthèse de Co-précipitation.

Les informations des cristallites obtenues sont données dans le tableau suivant :

Tableau 3.2 : les informations de cristallites obtenues

Méthode	Nom	Taille Å	Densité physique g/cm ³	β (FWHM)	θ (xc)	Diamètre moyenne D (nm)
Co - précipitation	NiFe ₂ O ₄	8.3400	5.43200	35.69943	0.77372	11.26631144
	ZnFe ₂ O ₄	8.4313	5.43200	35.25115	0.32889	26.47106845
	Fe ₃ O ₄	8.4045	5.18100	33.27184	0.28004	30.9235861

D'après le tableau 3.2 d'informations de cristallites obtenues on remarque que les cristallites sont à l'échelle nanométrique et les valeurs de la taille des cristallites obtenues varient de 11.26 nm à 30.92 nm.

On remarque que les diamètres moyenne des cristallites de NiFe₂O₄ est la plus petite taille par rapport aux autres échantillons chimiques dans la synthèse Co-précipitation.

3.1.3. : L'analyse par spectroscopie infrarouge FTIR

Les spectres FTIR des nanoparticules de Fe₃O₄, NiFe₂O₄ et ZnFe₂O₄ ont été représentés sur la (Figure 3.5) sur la plage de 525 à 4000cm⁻¹.

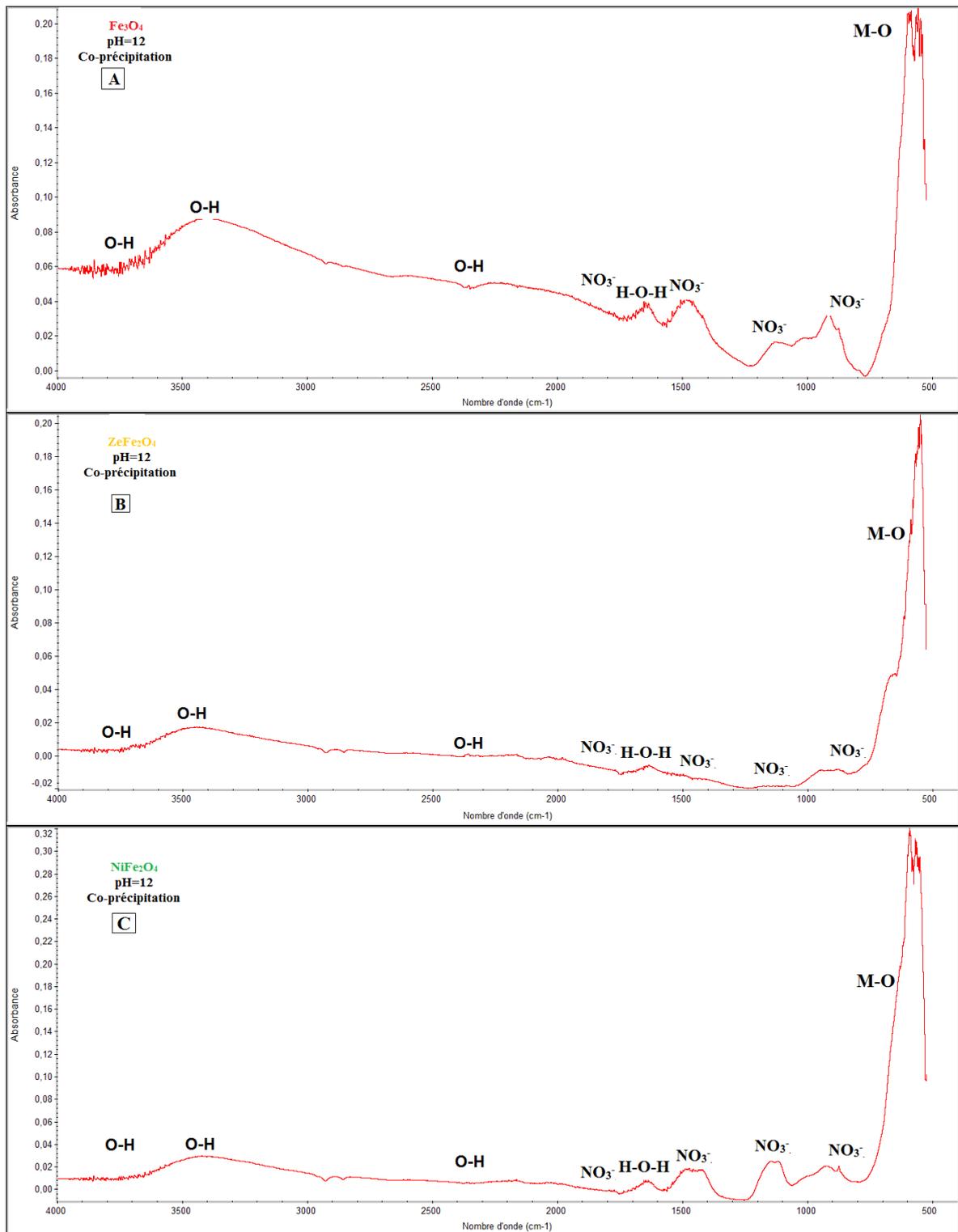


Figure 3.5 : Représentation des données spectrales FTIR des nanoparticules

A: Fe₃O₄, B: ZnFe₂O₄, C: NiFe₂O₄ de calcination à 700°C.

On relève des bandes qui sont les signatures spectrales du nitrate, de l'eau libre et de l'eau de constitution (vibration d'élongation OH et vibration de déformation H-O-H).[47] .

Tableau 3.3 : Nombres d'ondes associés aux différentes bandes observées sur les spectres infrarouges de Fe₃O₄, NiFe₂O₄ et ZnFe₂O₄.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Composé
800-850 ,1280-1520 ,1730-1810,	NO ₃ ⁻
1480-1800	H-O-H
3414	O-H

- Les spectres FTIR des nanoparticules de Fe₃O₄, ont été représentés sur la figure 3.5 (A) sur la plage de 4000 à 525 cm⁻¹

On peut voir deux bandes d'absorption autour de 540-620 cm⁻¹ sont associées aux vibrations d'étirement des sites tétraédriques et octaédriques. Les bandes de vibration de l'oxygène métallique (M-O) de Fe-O peuvent être remarquées dans l'échantillon car il est connu que les ions Fe²⁺ occuper les sites octaédriques, par contre les ions Fe³⁺ peuvent occuper les sites tétraédrique et octaédrique de la structure spinelle inverse. [45]

L'existence de ces deux bandes d'absorption confirme la formation de la structure cristalline spinelle ferrite de Fe₃O₄ par la méthode de Co-précipitation.

- Les spectres FTIR des nanoparticules de ZnFe₂O₄, ont été représentés sur la figure 3.4 (B) sur la plage de 4000 à 525 cm⁻¹.

Les bandes d'absorption autour de 530-600 cm⁻¹ sont associées aux vibrations d'étirement des sites tétraédrique et octaédrique. Les bandes de vibration de l'oxygène métallique (M-O) de Fe-O et Zn-O peuvent être remarquées dans l'échantillon car il est connu que les ions Zn²⁺ occuper les sites octaédriques, et les ions Fe³⁺ occuper les sites tétraédriques de la structure spinelle direct. [45]

L'existence de ces bandes d'absorption confirme la formation de la structure cristalline spinelle ferrite de ZnFe₂O₄.

- Les spectres FTIR des nanoparticules de NiFe₂O₄, ont été représentés sur la figure 3.4 (C) sur la plage de 4000 à 525 cm⁻¹.

On peut voir deux bandes d'absorption autour de 540-620 cm⁻¹ sont associées aux vibrations d'étirement des sites tétraédrique et octaédrique. Les bandes de vibration de l'oxygène métallique (M-O) de Fe-O et Ni-O peuvent être remarquées dans l'échantillon

car il est connu que les ions Ni^{2+} occupent les sites octaédriques, par contre les ions Fe^{3+} peuvent occuper les sites tétraédriques et octaédriques de la structure spinelle inverse. L'existence de ces deux bandes d'absorption confirme la formation de la structure cristalline spinelle ferrite de NiFe_2O_4 par la méthode de Co-précipitation.

3.2 : Elaboration des nanoparticules de NiFe_2O_4 par différentes méthodes

3.2.1 : L'analyse par microscopie électronique à balayage

➤ Caractérisation de la morphologie

Les photos MEB regroupées dans la figure ci-dessous représentent la morphologie des nanoparticules de NiFe_2O_4 qui sont élaborées par les méthodes sol-gel, sono-chimique et Co-précipitation.

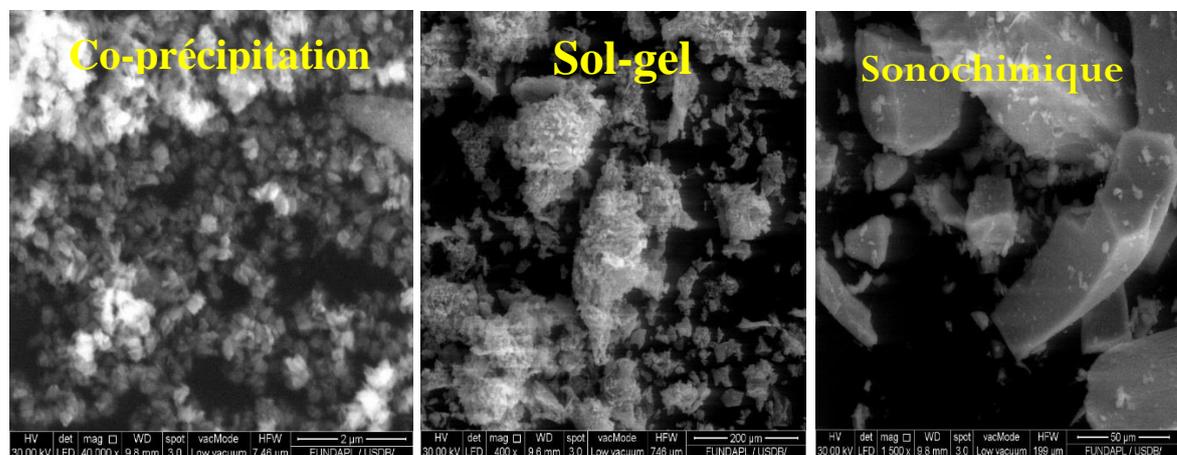


Figure 3.6 : Analyse par microscopie électronique à balayage de NiFe_2O_4

L'analyse par microscopie électronique à balayage (Figure 3.6) montre que les particules dans les échantillons NiFe_2O_4 sont agglomérées avec des morphologies non homogènes.

L'analyse par microscopie électronique à balayage montre que la morphologie des nanoparticules dépend des conditions et la méthode d'élaboration. Ce qui montre que la synthèse de Co-précipitation donne la meilleure distribution et bonne morphologie comme indiqué dans la figure 3.6 par contre la morphologie de Sol-gel est non homogène à cause de la température de calcination 1000°C .

➤ Caractérisation de la composition chimique

Analyse par spectroscopie X en dispersion d'énergie (EDX)

L'analyse élémentaire de la composition de nos nanoparticules, NiFe_2O_4 et élaborées par les différentes méthodes de synthèse a été déterminée à l'aide de la technique EDX, les différents spectres sont représentés dans la figure suivante :

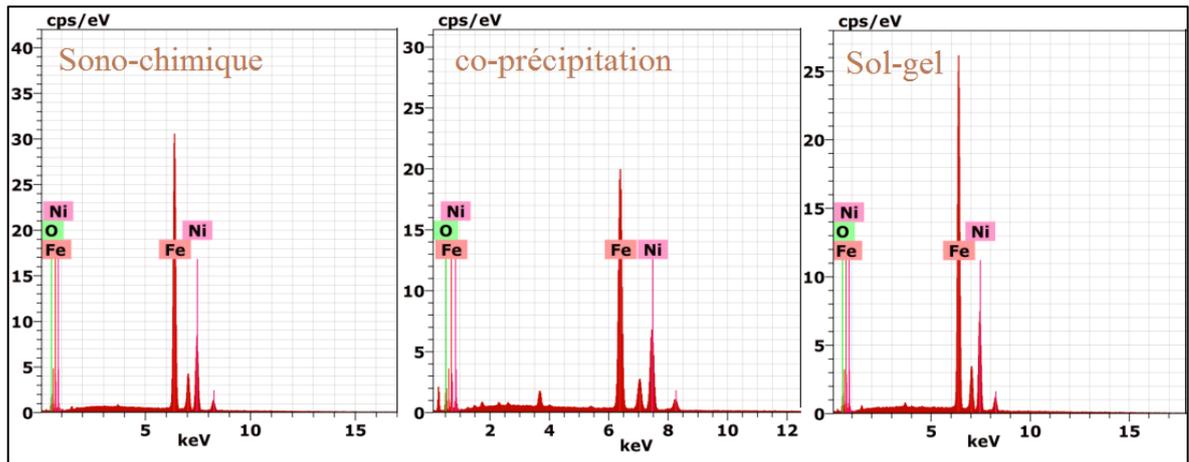


Figure 3 .7: analyse par spectroscopie X en dispersion d'énergie (EDX) des nanoparticules par différent méthodes.

On remarque que les nanoparticules (Figure 3.7) contiennent seulement de fer et Nickel et de l'oxygène signe de l'obtention de NiFe_2O_4 .

Cette analyse permet d'évaluer les pourcentages atomiques de la composition chimique qui sont donné dans le tableau suivant Tableau 3.4

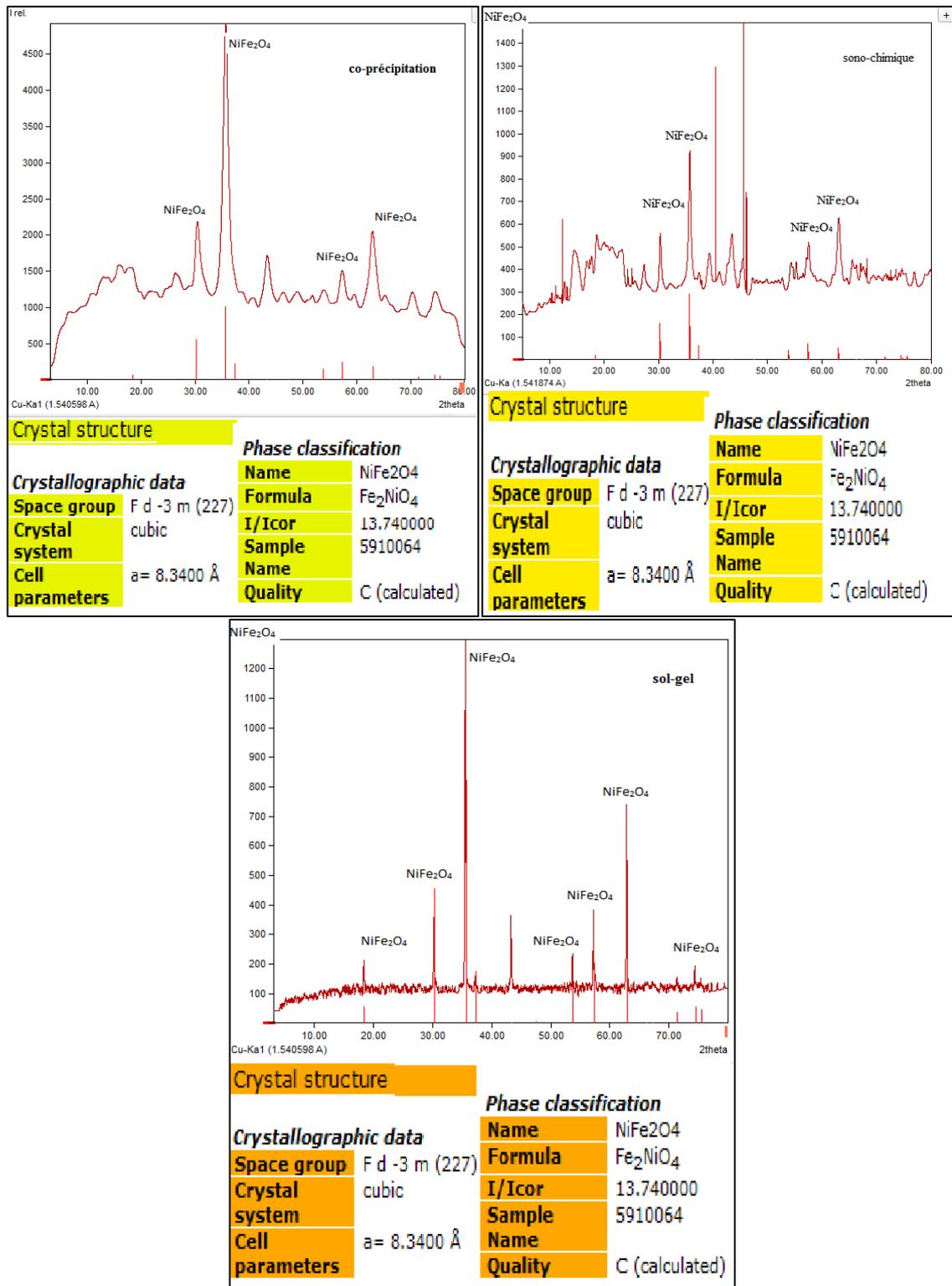
Tableau 3.4 : Pourcentages atomique de la composition chimique des nanoparticules

	Eléments	Méthode Sol-gel	Méthode Sono-chimie	Co-précipitation
NiFe₂O₄	Fer	56.56%	60.19%	59,67
	Oxygène	13.90%	16.03%	20,62
	Nickel	29.54%	23.79%	27 ,65
Ration molaire	Ni /Fe=1/2	0.52	0.4	0 .46

L'analyse par spectroscopie X en dispersion d'énergie (EDX) montre que les rations molaires des nanoparticules dépendent des conditions des synthèses d'élaboration, on remarque que les nanoparticules de NiFe_2O_4 de synthèse Sol-gel donnent la meilleur valeur de ration molaire =0 .52 presque $\frac{1}{2}$ qui sont utilisé dans la partie par rapport aux autres méthodes.

3.2.2 : L'analyse par diffraction des rayons X (XRD) de (NiFe_2O_4) qui sont élaboré par différent synthèse

Nous avons utilisée DRX pour étudier la formation et l'évolution structurale des nanoparticules de NiFe_2O_4 préparées par différents méthodes. (Traitement par logiciel Matche)



La figure 3.8 : Analyse par diffraction de rayons X de la structure cristalline

La figure 3.8 représenté l'analyse par diffraction de rayons X de la structure cristalline des nanoparticules de NiFe_2O_4 qui sont élaboré par différents méthodes sur lequel on observe que les structures cristallines des particules sont cubique, ainsi que l'analyse donne des pics caractéristiques.

Les spectres présentent des pics fins et intenses ce qui indique un haut degré de cristallinité du produit. Par contre quelques pics sont larges et bruités, ce qui montre un faible degré de cristallinité du produit, c'est-à-dire une transformation incomplète de l'échantillon.

Les tailles de la maille (a en Å) sont déterminés à partir de la courbe de diffraction des rayons X pour les nanoparticules de différents échantillons tableau 3.5.

➤ Analyse structural

Les diffractogrammes sont réalisé à l'aide du logiciel Origin 8 (pour donne les valeurs de β et θ .)

À partir des spectres DRX (figure 3.9), on a estimé le diamètre moyen des cristallites (D) des nanoparticules élaborées (NiFe_2O_4) à températures ambiante et différente méthodes chimiques.

À partir du pic le plus intense on utilise la formule de Scherrer pour calculé le diamètre moyen de cristallite : $D = \frac{K\lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$

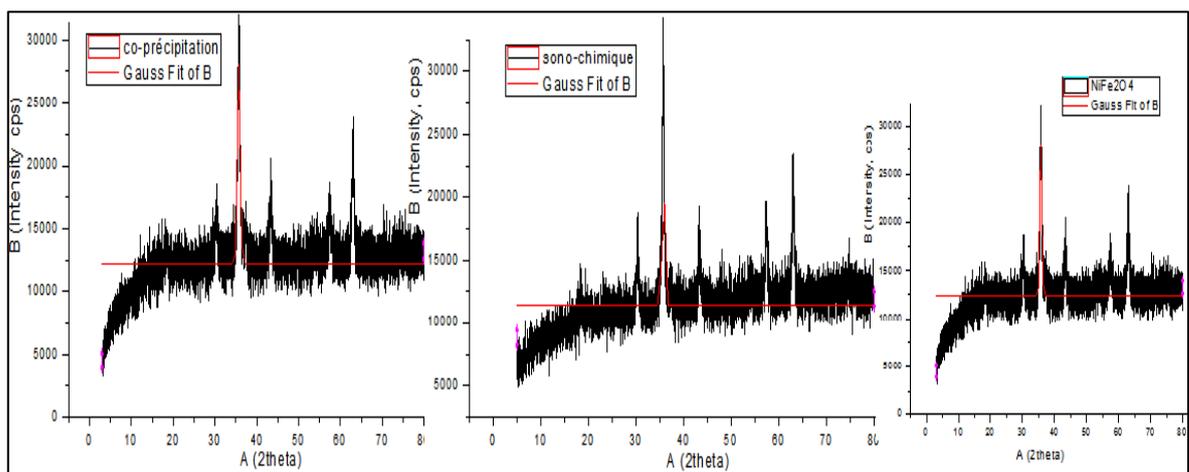


Figure 3.9: Diffractogramme des nanoparticules de NiFe_2O_4 qui sont élaboré par différent synthèses chimiques

Nous avons calculé la taille de cristallite, les résultats obtenus sont donné dans le Tableau suivant :

Tableau 3.5 : informations de cristallites obtenues

Méthode	Nom	Taille Å	Densité physique g/cm³	β (FWHM)	θ	diamètre moyenne (nm)
Co- précipitation	NiFe ₂ O ₄	8.3400	5.43200	0.77372	35.69943	11.26631144
Sol gel	NiFe ₂ O ₄	8.3400	5.43200	0.1872	35.65485	46.55918398
Sono chimique	NiFe ₂ O ₄	8.3400	5.43200	0.55299	35.76474	15.76623817

Le tableau 3.5 représente les informations des cristallites obtenus par différents méthode on remarque que les cristallites sont à l'échelle nanométrique est les valeurs des diamètres moyens des cristallites obtenues varient entre 11.26 nm à 46.55nm.

On remarque que le diamètre moyen des cristallites de NPs NiFe₂O₄ par la technique Co-précipitation est la plus petite taille par rapport aux autres synthèses d'élaboration.

3.1.3. : L'analyse par spectroscopie infrarouge FTIR

Les spectres FTIR des nanoparticules de NiFe₂O₄ ont été représentés sur la (Figure 3.8) sur la plage de 525 à 4000cm⁻¹.

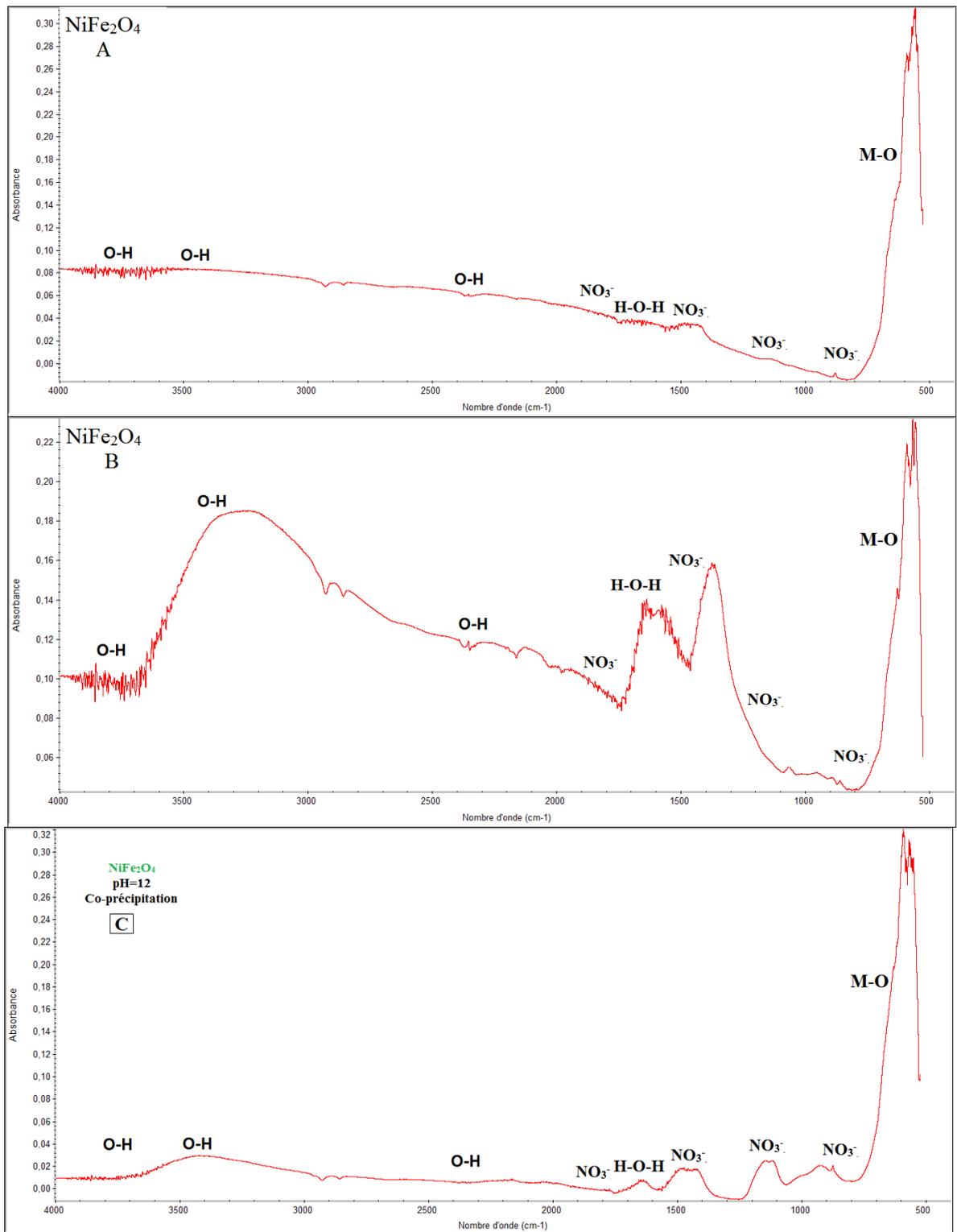


Figure 3.18 : Représentation des données spectrales FTIR des nanoparticules de NiFe_2O_4
 A : par méthode sol-gel B : par méthode sono-chimie C : par méthodes de Co-précipitation

On relève des bandes qui sont les signatures spectrales du nitrate, de l'eau libre et de l'eau de constitution (vibration d'élongation OH et vibration de déformation H-O-H), [40] ces

bandes peuvent être attribuées à la présence des impuretés (preuve la présence d'un reste de sel même après lavage).

Tableau 3.4 : Nombres d'onde associés aux différentes bandes observées sur les spectres infrarouge de, NiFe₂O₄

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Composé
800-850 ,1280-1520 ,1730-1810,	NO ₃ ⁻
1480-1800	H-O-H
3414	O-H

Les spectres FTIR des nanoparticules de NiFe₂O₄, ont été représentés sur la figure 3.10 sur la plage de 525 à 4000cm⁻¹

On peut voir deux bandes d'absorption autour de 540-620 cm⁻¹ sont associées aux vibrations d'étirement des sites tétraédrique et octaédrique .Les bandes de vibration de l'oxygène métallique (M-O) de Fe-O et Ni-O peuvent être remarquées dans l'échantillon car il est connu que les ions Ni²⁺ occuper les sites octaédrique, par contre les ions Fe³⁺ peuvent occuper les sites tétraédrique et octaédrique de la structure spinelle inverse.

L'existence de ces deux bandes d'absorption confirme la formation de la structure cristalline spinelle ferrite de NiFe₂O₄ par la méthode de Co-précipitation.

3.3 : Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté nos échantillons des nanoparticules qui sont élaboré par différentes méthodes.

L'étude structurale par diffraction des rayons X a montré que les NPs obtenus sont des cristallites avec une structure cubique. Ainsi que la taille entre 11.26 à 46.55 nm des cristallites dans les nanoparticules élaborées est en fonction de synthèse d'élaboration.

La micrographie MEB, révèle que la morphologie et rugosité des surfaces ont été influencées par la température de dépôt. Les caractérisations spectroscopiques par FTIR ont montré que les liaisons chimiques et les groupes fonctionnels existent dans les nanoparticules.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion

Dans ce travail nous avons élaborées des nanoparticules métalliques de Zinc, Nickel et fer par différentes synthèses chimiques de Co-précipitation, sol-gel et sono-chimique.

Nous avons focalisé notre étude sur l'effet de différentes particules et différentes techniques d'élaboration des nanoparticules sur les propriétés structurelles et la taille dans le but de son utilisation dans le domaine optique, électrique et/ou également optoélectronique.

Des nanoparticules de NiFe_2O_4 , Fe_3O_4 et ZnFe_2O_4 ont été synthétisées par la technique Co-précipitation. Les résultats de la caractérisation ont montré que les NPs de ferrite de nickel NiFe_2O_4 présentent les meilleures propriétés.

L'étude de l'impact de la méthode de synthèse ; Sol-gel et Sono-chimique sur les propriétés des ferrites de nickel NiFe_2O_4 a été caractérisée par différentes techniques (MEB, DRX et FTIR)

Les résultats obtenus ont montré que :

La micrographie MEB a révélé que les nanoparticules formées sont réparties de façon non homogène sur la surface et présente des agglomères. La morphologie et rugosité des surfaces.

L'étude structurale par diffraction des rayons X a montré que les particules obtenues sont des cristallites avec une structure cubique, avec des tailles des mailles comparable avec ceux de la littérature. La croissance préférentielle ainsi que la taille des cristallites dans les nanoparticules élaborées sont en fonction de la technique de synthèse d'élaboration. Les tailles de nos échantillons sont à l'échelle de nanométrie.

Les caractérisations spectroscopiques par FTIR ont montré que les liaisons chimiques et les groupes fonctionnels sont (O-H, H-O-H, NO_3^- , M-O, Fe-O) existant dans les nanoparticules.

D'après ces résultats, on a confirmé que les propriétés de nos nanoparticules dépendent des conditions d'élaboration et la nature des nanoparticules.

Finalement, Au terme de cette étude, nous pouvons dire que les nanoparticules de NiFe_2O_4 et la synthèse de Co-précipitation a donné la bonne qualité cristalline par rapport à l'échelle de la plus petite taille de ($D=11,26$ nm)

Références bibliographiques

- [1] J. Boczkowski, S. Lanone Nanoparticules : une prévention est-elle possible ? Nanoparticules : Is a prevention possible? Revue Française d'Allergologie Volume 50, Issue 3, Avril 2010, Pages 214-216
- [2] Z. Marcos, L. David. chem. Mater. 12(2000)2763.
- [3] A. Baykal , N. Kasapoğlu , Y. Köseoğlu , MS Toprak , H. Bayrakdar Synthèse hydrothermale assistée par CTAB de NiFe₂O₄ et sa caractérisation magnétique J. Alliages Comp. , 464 (1-2) (2008) , p. 514 - 518
- [4] Editors: Mark Wiesner, Jean-Yves Bottero Publisher McGraw-Hill , 2007 ISBN-13: 978-0-07-147750-5
- [5] FutureTimeline: Nanotechnology. Consulté le 3 juillet 2016
- [6] Rapport du Comité de la Prévention et de la Précaution (CPP)», france, (3 Février 2020
- [7] 5 Cao et Wang, 2011, Lahmani et al., 2012
- [8] S. Lanone, J. Boczkowski
- [9] Talia Bsaibess. Nanoparticules organiques ultra-brillantes pour l'imagerie biologique. Chimie organique. Université de Bordeaux, 2015. Français. ffNNT : 2015BORD0055ff. fftel-01219838f
- [10] Jiles, 1991, Lévy, 1997, Du Trémolet de Lacheisserie, 2000, Kaufmann, 2003, Ida, 2004
- [11] LAKHAL, R «nouveau procédé d'élaboration de micro et nanoparticules d'oxyde de fer en voie sèche : caractérisation, étude de procédé et proposition d'un mécanisme réactionnel », DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE, février 2016.
- [12] Gubin et al., 2005
- [13] J. Boczkowski, S. Lanone, Nanoparticules : une prévention est-elle possible ?, Équipe 4, Inserm U955, faculté de médecine de Créteil, université Paris-Est, 8, rue du Général-Sarrail, 94000 Créteil, France, Disponible sur Internet le 4 mars 2010
- [14] Journée de sensibilisation CNRS .- Nanoparticules : nanorisques ? .- Meudon, 13 janvier 2006
- [15] MARCHAND M. .- (Page consultée le 3 janvier 2008) .- Mickaël Marchand
- [16] SARGENT T. .- Bienvenue dans le nanomonde .- Paris : Dunod, 2006 .- 201 p.
- [17] Nabil Tabaja. Nanoparticules d'oxydes de fer et de ferrites obtenues par nano-réplication : réactivité chimique et application en dépollution des eaux. Chimie analytique.

Université Pierre et Marie Curie - Paris VI; Université Libanaise. Faculté des Sciences (Beyrouth, Liban), 2015. Français. ffNNT : 2015PA066315ff. fftel-01255306f

- [18] Thèse de Doctorat, ouramdane oud fella, 'propriétés structurales et magnétiques de nanoparticules et nanostructures de ferrites de zinc: ZnFe_2O_4 . (2013)]
- [19] J.L. Snoek. Conférence sur les propriétés magnétiques des ferrites. J. Phys. Radium, 1951, 12 (3), pp.228-238. ff10.1051/jphysrad:01951001203022800f
- [20] Goldman, A. (1990).Modern Ferrite Technology. Van Nostrand Reinhold, New York.
- [21] Anonymous nono-oxyde Science, Chimie, Inorganic Chemistry2018
- [22] Ardo, S ,« Dégradation oxydative d'une quinolone par la nano-magnétite via l'interaction Fe(II) / O_2 »,Thèse DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE, France, 2014
- [23] 5* P. Sivagurunathan and S. R. Gibin, 'Preparation and characterization of nanosized cobalt ferrite particles by co-precipitation method with citrate as chelating agent', J. Mater. Sci. Mater. Electron., vol. 27, no. 9, pp. 8891–8898, 2016. 6*R. M. Ashour et al., 'Selective separation of rare earth ions from aqueous solution using functionalized magnetite nanoparticles: kinetic and thermodynamic studies', Chem. Eng. J., vol. 327, pp. 286–296, 2017.
- [24] J. Mantilla a bL.León Félix aM.A. Rodriguez aF.H. Aragon aP.C. Morais aJ.AH Coaquira aE. Kuzmann cA.C. de Oliveira aI. Gonzalez dW.AA Macedo dV.K. Gargar Effet de lavage sur les propriétés structurales et magnétiques des nanoparticules de NiFe_2O_4 synthétisées par méthode chimique sol-gel Chimie et physique des matériaux Volume 213 , 1er juillet 2018 , Pages 295-304
- [25] Yujie Zhang Wei Zhang Chao Yu Zhenya Liu Xiaofei Yu Fanbin Meng Synthèse, structure et comportement supercapacitif des nanoparticules de spinelle NiFe_2O_4 et $\text{NiO@NiFe}_2\text{O}_4$ Céramique Internationale Volume 47, Numéro 7, PartieA 2021 , Pages 10063-10071
- [26] Yves.H « ETUDE PROSPECTIVE SUR LES NANOMATERIAUX » . DEVELOPPEMENT & CONSEIL. DIGITIP. Mai 2004.
- [27] N.Idiri, thèse de Magister, Université Mouloud Mammeri - Tizi-Ouzou (2011)
- [28] Sophie .L ;Elaboration par procédé sol-gel de fluorures de type ALnF_4 (A=Li, Na et Ln=Y, Gd) et de composites $\text{SiO}_2/\text{LiGdF}_4$ dopés par les ions de terres rares pour applications optiques ; Chimie, Sciences des Matériaux ; UNIVERSITE BLAISE PASCAL – CLERMONT-FERRAND II ;2007.

- [29] Abdellah moustaghfir, *Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate. These de Doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, France 2004*
- [30] Rihb .L ;Nadinec .B ;Mchrdji .H << Nouveau Procédé D'élaboration De Micro Et Nanoparticules D'oxyde De Fer
- [31] Laura Bonato. *Réactivité sonochimique d'oxydes d'actinides nanocristallins. Matériaux. Université Montpellier, 2020. Français.*
- [32] Cyril Aymonier. *Traitement hydrothermal de déchets industriels spéciaux. Données pour le dimensionnement d'installations industrielles et concepts innovants de réacteurs sonochimique et électrochimique. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2000.*
- [33] A. Gupta, R. Srivastava, *Mini submersible pumpassisted sonochemical reactors: Synthèse à grande échelle du zinc oxidenanoparticles and nanoleaves for antibacteriale et anti counterfeiting applications, Ultrason. – Sonochem. 52 (2019) 414–427*
- [34] M. Esmaeili-Zare, M. Salavati-Niasari, A. Sobhani, *Simple sonochemical synthèses et caractérisation of HgSenanoparticles, Ultrason. Sonochem. 19 (2012) 1079–1086*
- [35] H. Zheng, M.S. Matseke, T.S. Munonde, *The unique Pd@Pt/C core-shell nanoparticles as methanol-tolerant catalysts using sonochemical synthesis, Ultrason. – Sonochem. 57 (2019) 166–171.*
- [36] R.S. Yadav, I. Kuřitka, J. Vilcakova, J. Havlica, L. Kalina, P. Urbánek, M. Machovsky, D. Skoda, M. Masař, M. Holec, *Sonochemical synthesis of Gd³⁺-doped CoFe₂O₄ spinel ferrite nanoparticles and its physical properties, Ultrason. – Sonochem. 40 (2018) 773–783*
- [37] Ait Kerrouma, b, M.A. Essyedb .A Iacovitad.C, Baaziza.W, Ihiawakrima.D, Mounkachib.O, Hamedoune.M, Benyoussefb,e,f.A, Benaissab.M, Ersena.O, « L'effet du pH basique sur l'élaboration de nanoparticules de ZnFe₂O₄ par la méthode de co-précipitation : Caractérisation structurale, magnétique et hyperthermique », 15 février 2019.
- [38] Xinyang Zhang , Zhaofeng Chen , Junying Liu , Sheng Cui « Synthèse et caractérisation de nanoparticules de ZnFe₂O₄ sur le rayonnement infrarouge par xérogel avec méthode sol-gel » 2021 .
- [39] Shilpa Amulya M.A, Nagaswarupa.H.P , Anil Kumar .M.R, Ravikumar .C.R, Prashantha.S.C, Kusuma.K.B « Impact des conditions de synthèse sonochimique sur les propriétés structurales et physiques des nanoparticules de ferrite spinelle MnFe₂O₄ », 2019.

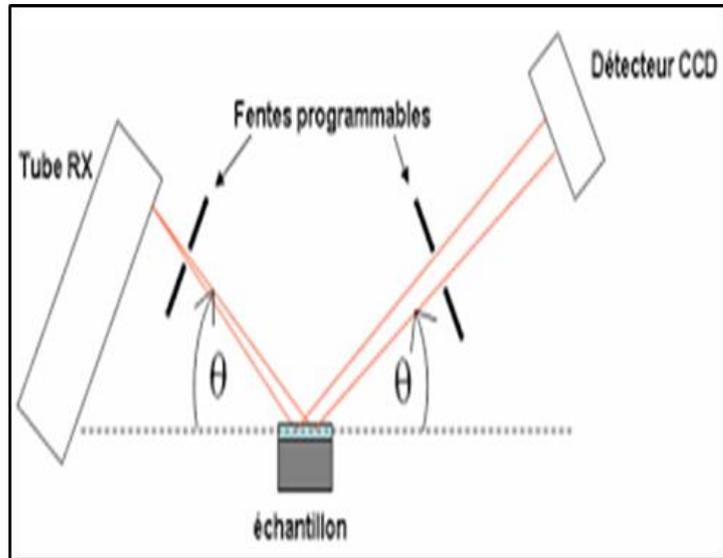
[40] Zermane. F, « développement de nouveaux matériaux pour la dépollution combinée d'effluent contenant des métaux dans une matrice organique », thèse de doctorat en Chimie Industrielle, Faculté des Sciences de l'Ingénieur, université saad dahlab de blida, algérie, 2011.

[41] Nyquist et Kagel (1997)

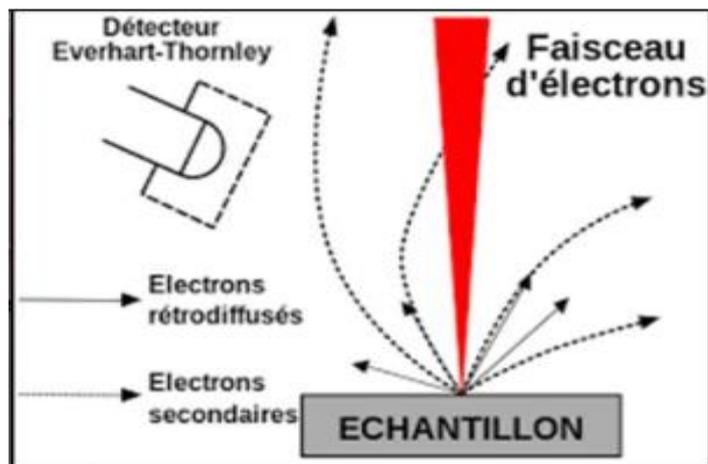
[42] CHV, Chandra Babu Naidu K, C S, Dachepalli R. « magnetic and anti,icrobial properties of cobalt-Zinc ferrite nanoparticles synthesized by citrate –gel method. Int J Appl Chem Technol . 2019;00:1-10.

ANNEXES

Annex 1 : schéma de l'Appareil de diffraction par rayon X (DRX)



Annex 2 : schéma de l'Appareil de Microscopie électronique à balayage (MEB)



Annex 3 : Appareil de Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

