

**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE**

Université des Frères Mentouri (Constantine 1)

Faculté des Sciences Exactes

Département de Physique

N° d'ordre: 160/D3C/2018

Série: 11/Phy/2018

THESE

Présentée pour obtenir le diplôme de Doctorat 3ème cycle LMD

Filière: Physique

Spécialité: Nanomatériaux

**« Synthèse écologique des nanoparticules
des oxydes de cuivre et application
photocatalytique. »**

Kerour Ahlem

Soutenue le: 19/12/2018

Devant le jury:

Président:	Rabah Bensaha	Prof	Univ. Frère Mentouri- Constantine-1
Rapporteur:	Smail Boudjadar	prof	Univ. Frère Mentouri- Constantine-1
Examineurs:	Said CHEKROUD	prof	Ecole National polytechnique- Constantine
	Amor Azizi	prof	Univ. Sétif -1

Dédicace

À mes très chers parents

À mon fils Raid et mon mari

À mes sœurs et ses enfants

Remerciements

Ce travail a été effectué au laboratoire de céramique de l'université Frères Mentouri constantine -1, sous la direction de Monsieur Professeur S. Boudjadar.

Je voudrais tout d'abord remercier grandement et plus particulièrement mon directeur de thèse S. Boudjadar pour toute son aide, pour ses encouragements et son soutien pour la réalisation de ce travail.

Je remercie vivement Monsieur R. Bensaha professeur de l'université Frères Mentouri, d'avoir accepté de présider le jury.

J'exprime ma gratitude à Monsieur S. Chekroud à Monsieur A. Azizi Professeurs à l'Université de Setif-1, qui ont bien voulu être examinateurs de ce manuscrit.

Je tiens à remercier particulièrement DR. R. Bourzami qui m'a fait partager ses connaissances et ses compétences. Il a toujours été là pour me soutenir et me conseiller au cours de réalisation de cette thèse.

Je tiens à remercier chaleureusement, Dr Z. Bechan, Dr H. Kerour pour leur aide, leur disponibilité permanente et pour les nombreux encouragements durant ces années d'étude.

Je remercie également mes collègues AHlem, Hala, Fares, Djamel pour leur soutien et assistance offerts au cours de ce travail.

Enfin, je remercie toute personne de près ou de loin qui a participé pour rendre ce travail réalisable et présentable.

Table des matières

Introduction	01
Chapitre I : Revues Bibliographiques	
I.1. Nanomatériaux	03
I.2. Les propriétés physiques des nanomatériaux	04
I.2.1. Propriétés mécaniques.....	04
I.2.2. Propriétés électriques magnétiques.....	04
I.2.3. Propriétés optiques.....	05
I.3. Classification des nanomatériaux	05
I.4. Les procédés de fabrication	06
I.5. Méthode de synthèse des nanoparticules	07
I.6. Biosynthèse des nanoparticules	08
I.7. Méthodes d'extraction des extraits des plantes	11
I.7.1. L'infusion.....	11
I.7.2. La décoction.....	11
I.7.3. La macération.....	11
I.8. Applications des nanoparticules	12
I.9. Les oxydes métalliques	12
I.9.1. Propriétés des oxydes de cuivre	13
I.9.1.1. L'élément de cuivre.....	13
I.9.1.2. Propriétés de l'oxyde cuivrique (CuO).....	13
I.9.1.3 Application de CuO.....	16
I.9.1.4. Propriétés de l'oxyde cuivreux (Cu ₂ O).....	17

I.9.1.5 Application de Cu ₂ O.....	20
I.10. Photocatalyse.....	21
I.10.1. Généralités sur la photocatalyse.....	21
I.10.2. Principe de la photocatalyse Hétérogène.....	21
I.10.3. Facteurs influençant la photocatalyse.....	23
I.10.4. Applications de la photocatalyse.....	25
I.10.5. Les avantages et les inconvénients de la photocatalyse.....	25
Références.....	26

Chapitre II : Synthèse et caractérisation

II.1.Méthodes de synthèse des nanopoudres de Cu₂O.....	31
II.1.1.La technique Sol-gel.....	31
II.1.2.Précipitation chimique.....	32
II.1.3.Hydrothermal.....	32
II.1.4. Biosynthèse des nanoparticules.....	33
II.1.4.1. La plante <i>L'Aloe barbadensis Miller</i>	35
II.1.4.2. La plante <i>L'Opuntia ficus indica</i> ou figuier de barbarie.....	36
II.2. Synthèse des nanoparticules des oxydes de cuivre	38
II.2.1 Synthèse des nanoparticules Cu ₂ O par l'extrait d'Aloe vera (ALE)	38
II.2.1.1. Etude de l'effet de l'extrait de plante.....	38
II.2.1.2. Etude de l'effet de la concentration du précurseur (sulfate de cuivre penta hydraté)	39
II.2.2 Synthèse des nanoparticules Cu ₂ O par l'extrait de feuille figuier de barbarie	40

II.1.3. Synthèse des nanoparticules Cu ₂ O avec différentes concentrations	
de D glucose.....	41
II.2.4. Test photocatalytique des nanoparticules.....	43
II.2.4.1. Les colorants organiques.....	43
II.2.4.2. Bleu de méthylène.....	43
II.2.4.3. Evaluation de l'activité photocatalytique.....	44
II.3. Techniques de caractérisations.....	44
II.3.1. La Microscopie électronique à balayage (MEB)	45
II.3.2. Diffraction des rayons X.....	45
II.3.3. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier FT-IR.....	47
II.3.4. Spectrophotométrie UV-Vis.....	48
Références.....	50
 Chapitre III : Résultats et discussions	
III.1. Etude de l'effet de la concentration de l'extrait aqueux de l'Aloe vera.....	53
III.1.1. Analyse morphologique par la microscopie à balayage MEB.....	53
III.1.2. Analyse structurale par XRD.....	55
III.1.3. Analyse par la spectroscopie infra rouge.....	57
III.1.4. Analyse par spectroscopie UV-Visible.....	57
III.2. Etude de l'effet de la concentration de précurseur	
sulfate de cuivre (5H₂O.CuSO₄)	60
III.2.1. Analyse morphologique par la microscopie à balayage MEB.....	60
III.2.2. Analyse structurale par XRD.....	62
III.2.3. Analyse par la spectroscopie infra rouge.....	64

III.2.4. Analyse par spectroscopie UV-Visible.....	64
III.3. Etude de l'effet de la concentration de l'extrait	
de feuille d'Opuntia Ficus Indica.....	66
III.3.1. Analyse morphologique par la microscopie à balayage MEB.....	66
III.3.2. Analyse structurale par XRD.....	67
III.3.3. Analyse par la spectroscopie infra rouge.....	69
III.3.4. Analyse par spectroscopie UV-Visible.....	69
III.4. Etude de l'effet de la concentration D-glucose pour	
la préparation d'oxyde de cuivre.....	72
III.4.1. Analyse morphologique par la microscopie à balayage MEB.....	72
III.4.2. Analyse structurale par XRD.....	74
III.4.3. Analyse par la spectroscopie infra rouge.....	75
III.4.4. Analyse par spectroscopie UV-Visible.....	76
III.4.5. Mécanisme réactionnel.....	77
III.5. Test photocatalytique.....	79
Références.....	81
Conclusion générale	

LISTE DES FIGURES

Figure I. 1. Schéma montrant les dimensions relatives des objets naturels et synthétisés	03
Figure I. 2. Proportion d'atomes en surface en fonction de la taille d'une particule.....	04
Figure I. 3. Schéma illustrant différentes familles des nanomatériaux.....	05
Figure I. 4. Procédés de fabrication des nanoparticules.....	06
Figure I. 5. Méthodes physiques, chimiques et biologiques pour la synthèse	
des nanoparticules	07
Figure I. 6. Différentes plantes utilisées dans la synthèse des nanoparticules	08
Figure I. 7. Structure cristalline de CuO	13
Figure I. 8. Poudre noire de CuO.....	14
Figure I. 9. Spectres d'absorption UV-visible de CuO. (a) CuO nanorods préparé à 100 °C, (b) CuO nanoribbons préparé à 50 °C, (c) CuO nanoribbons préparé à température ambiante, (d) CuO sphérique préparé à 100 °C, (e) CuO flower-like préparé à 100 °C, et (f) CuO sphérique préparé à température ambiante.....	16
Figure I. 10. Schéma Représentant la maille cristalline de Cu ₂ O.....	17
Figure I. 11. Poudre de Cu ₂ O	18
Figure I. 12. Formation de la bande de valence et de la bande de conduction de Cu ₂ O.....	19
Figure I. 13. Valeur de gap de Cu ₂ O sous forme de film obtenue par intersection de l'extrapolation linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ avec l'axe des abscisses ($h\nu$)	20
Figure I. 14. Schéma illustrant des processus majeurs qui se produisent lors de l'excitation d'un semi-conducteur par une énergie $h\nu \geq E_{BV}$	22
Figure II. 1. Principales étapes de synthèse d'un matériau par la voie sol-gel	31
Figure II. 2. Schéma d'un autoclave utilisé pour la synthèse hydrothermal	32
Figure II. 3. Mécanisme de synthèse des nanoparticules.....	34
Figure II. 4. Composants phytochimiques réducteurs	34
Figure II. 5. Plante de l'Aloe barbadensis Miller	35
Figure II. 6. Raquette (Cladode)	37
Figure II. 7. Synthèse des nanoparticules de Cu ₂ O	39
Figure II. 8. Schéma de synthèse des nanoparticules de Cu ₂ O.....	40
Figure II. 9. Synthèse des nanoparticules de Cu ₂ O avec différentes concentrations de D glucose.....	42
Figure II. 10. Spectre UV-visible du méthylène bleu (insérée) sa structure chimique.....	44

Figure II. 11. Illustration de la loi de Bragg.....	46
Figure II. 12. Principe de la réflectance diffuse	49
Figure III. 1. Images MEB des nanoparticules Cu ₂ O synthétisées avec différentes concentrations de l'extrait aqueux d'Aloe vera:(a) 0.25g/ml, (b) 1.5g/ml, (c) 3.5g/ml	54
Figure III. 2. Diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons préparés avec différentes concentrations d'extrait d'Aloe vera.....	56
Figure III. 3. Variation de taille des cristallites en fonction de concentration de l'extrait de plante (Aloe vera).....	56
Figure III. 4. Spectres FT-IR des nanoparticules Cu ₂ O.....	57
Figure III. 5. (a) spectres UV–Vis de Cu ₂ O avec différentes concentrations d'ALE.....	58
Figure III. 6. Variation de l'énergie de gap en fonction de la taille des cristallites.....	59
Figure III. 7. Micrographies MEB des poudres Cu ₂ O pour différents concentrations de précurseur: (a) 0.02M, (b) 0.05M, (c) 0.1M, (d) 0.2M.....	61
Figure III. 8. Diagrammes de diffraction des rayons X de la poudre Cu ₂ O synthétisée par différentes concentrations de sulfate de cuivre	63
Figure III. 9. Variation de taille des cristallites en fonction de concentration de précurseur (CuSO ₄ ·5H ₂ O)	63
Figure III. 10. Spectres IR des nanoparticules Cu ₂ O.....	64
Figure III. 11. Spectres d'absorbance UV-Visible de la poudre Cu ₂ O	65
Figure III. 12. Variation de l'énergie de gap en fonction de la taille des cristallites.....	65
Figure III. 13. Micrographie MEB de l'échantillon synthétisé avec une concentration de 15% d'extrait de plante.....	66
Figure III. 14. Diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons préparés avec différentes concentrations d'extrait de plante(a) 15%, (b) 10%, (c) 15%.	68
Figure III. 15. Spectres FT-IR de la poudre synthétisée avec différentes concentrations de l'extrait de plante	69
Figure III. 16. Spectres d'absorbance UV-Visible de la poudre synthétisée	70
Figure III. 17. Les énergies de gap des oxydes de cuivre pour des différentes concentrations d'extrait	71

Figure III. 19. Micrographies MEB des poudres Cu ₂ O pour différents concentration de D glucose: (a) 0.02M, (b) 0.05M, (c) 0.1M, (d) 0. 2M	73
Figure III. 20. Diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons préparés avec différentes concentrations de D glucose.....	75
Figure III. 21. Spectres FT-IR des nanoparticules Cu ₂ O synthétisées avec différentes concentrations de D glucose.	76
Figure III. 22. Spectres d'absorbance UV-Visible des nanoparticules Cu ₂ O	77
Figure Figure III. 23. (a) Photo dégradation de BM sans photocatalyseur, (b) en présence de Cu ₂ O, (c)taux de dégradation de BM avec et sans Cu ₂ O	80
Schéma III. 1. Modes de croissance de Cu ₂ O (a) octaèdre et (b) sphère.....	74

LISTE DES TABLEAUX

Table I. 1. Biosynthèse des nanoparticules utilisant les extraits de plantes	10
Tableau I. 2. Propriétés physiques de CuO.....	14
Tableau I. 3. Propriétés physiques de Cu ₂ O	18
Tableau III. 1. Morphologies, tailles des grains et les énergies de gap des nanoparticules Cu ₂ O	62
Tableau III. 2. Tailles des grains des phases dans les poudres élaborées.....	67

Introduction

La biosynthèse des nanoparticules par des procédés respectueux de l'environnement a reçu plus d'attention, ceci est dû aux nombreux avantages de cette approche, par rapport aux techniques conventionnelles de la synthèse chimique et physique, qui impliquent habituellement l'utilisation des produits chimiques toxiques, un coût élevé et des appareils complexes. La synthèse écologique des nanoparticules par des entités biologiques telles que les plantes, les algues [1], les bactéries [2], les champignons et les virus [3], est considérée comme une nouvelle alternative simple, rapide, économique et écologique [4, 5]. Au cours des dernières décennies, les nanoparticules métalliques et des oxydes métalliques ont attiré une grande attention en raison de leurs propriétés extraordinaires. Ces propriétés uniques, contrôlées par leur taille et leur forme, ont permis à ces matériaux d'avoir un impact important dans différents domaines de la nanotechnologie tels que : catalyseurs, capteurs chimiques, composants électroniques, produits pharmaceutiques, biomédicaux, antimicrobiens, fibres optiques, agricoles et autres [6,7]. Parmi ces nanoparticules d'oxyde métallique, l'oxyde de cuivre a attiré l'attention en raison de ses propriétés telles que la non-toxicité, son faible coût, sa disponibilité et son absorption optique importante dans le domaine visible et ultraviolet [8]. Les nanoparticules des oxydes de cuivre sont des semi-conducteurs de type p, on les trouve sous deux formes différentes : Une structure cristalline monoclinique d'oxyde de cuivrique (CuO) [9], avec une bande interdite de 1,2 eV, et une structure cubique d'oxyde de cuivreux (Cu_2O), avec une bande interdite de 2,17 eV [10]. Les propriétés électroniques offrent aux oxydes de cuivre un potentiel vaste d'applications : en conversion de l'énergie solaire [9], matériaux pour électrodes [11], dispositifs de stockage magnétique [12], biocapteurs [13], photocatalyse [14] et en activités antibactériennes [15]. Par conséquent, plusieurs voies ont été utilisées pour synthétiser l'oxyde cuivreux comme l'électrochimie [16], la sonochimie [17] et l'irradiation par micro-ondes [18]. Actuellement, la méthode de synthèse par la chimie verte de l'oxyde cuivreux suscite un intérêt croissant. Ramesh et al ont utilisé l'extrait de la feuille de *L. hypogaea d'Arachis hypogaea* et ils ont obtenu des nanoparticules sphériques et semi sphériques de Cu_2O [19]. De l'autre côté Abboud et al ont rapporté la synthèse de l'oxyde cuivreux à partir des algues marines (*Bifurcaria bifurcata*), leurs nanoparticules synthétisées sont sphériques avec une taille moyenne comprise entre 5 et 45 nm [12]. Enfin, Gunalan Sangeetha a rapporté la synthèse de CuO en utilisant un extrait aqueux des feuilles d'*Aloe vera* [20].

L'utilisation d'extraits de plantes présente plusieurs avantages tels que la facilité d'accès et la sécurité de manipulation. Elle permet la production de grandes quantités de nanoparticules et elle peut agir à la fois comme agent réducteur et stabilisateur dans la synthèse des nanoparticules [21-22]. Les principaux produits phytochimiques solubles dans l'eau et responsables de la synthèse des nanoparticules sont les terpénoïdes, les flavonoïdes, les alcaloïdes et les composés phénoliques [23].

A notre connaissance, l'utilisation de l'extrait aqueux de feuilles d'*Aloe Vera* pour la synthèse écologique des nanoparticules d'oxyde cuivreux Cu_2O , n'a pas été rapportée. A cet effet, dans notre travail, pour évaluer les propriétés morphologiques, structurelles et optiques de l'oxyde cuivreux nous avons synthétisé quatre séries d'échantillons; L'une pour étudier l'effet de la concentration de l'extrait aqueux d'*Aloe Vera*, la deuxième pour étudier l'effet du précurseur (le sulfate de cuivre pentahydraté) avec la concentration de l'extrait restant fixe, une troisième série utilisant différentes concentrations de l'extrait de feuilles du figuier barbarie , enfin une série pour l'étude de l'effet de la concentration de D glucose. L'activité photocatalytique solaire du photocatalyseur synthétisé a été évaluée par photodégradation du bleu de méthylène (BM) sous des irradiations solaires simulées.

Ce travail est organisé de la façon suivante: Le premier chapitre est une étude bibliographique dans laquelle on présente des généralités sur les nanomatériaux et les nanoparticules, les procédés de synthèse des nanoparticules en particulier la synthèse par la chimie verte, description des oxydes de cuivre et la dégradation des polluants organiques par photocatalyse.

Le deuxième chapitre décrit les procédures et les conditions de synthèses des nanoparticules de Cu_2O . Les techniques de caractérisation des propriétés morphologiques, structurales, composition chimique et optiques y sont décrites par : la microscopie à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie FT-IR et la spectrophotométrie UV-Visible.

Le troisième chapitre présente les résultats de notre synthèse ainsi que leurs discussions. Enfin, on termine par exposer l'activité photocatalytique d'un échantillon d'une série préparée avec différentes concentrations de l'extrait d'*Aloe vera* sur le polluant organique (bleu de méthylène).

Nous terminons par une conclusion générale où sont résumés les principaux résultats de ce travail.

Chapitre I : Revues Bibliographiques

I.1. Nanomatériaux

Les nanoparticules présentent un grand intérêt en raison de leur extrême petite taille et un grand rapport surface/volume, présentant des différentes propriétés chimiques et physiques (Par exemple les propriétés mécaniques, l'activité catalytique, la conductivité thermique et électrique, l'absorption optique et point de fusion) par rapport au volume de même matériau [24. 25]. Par conséquent, la conception et la production de matériaux avec des nouvelles applications peuvent être obtenues en contrôlant la forme et la taille à l'échelle nanométrique. Les nanomatériaux sont constitués de structures dont les dimensions sont comprises entre 1 et 100 nanomètres (nm), un nanomètre représentant un milliardième de mètre (ou 10^{-9} m). La figure I.1. montre une image illustrant la comparaison entre des divers objets d'origine naturelle et des matériaux synthétisés à différents échelles.

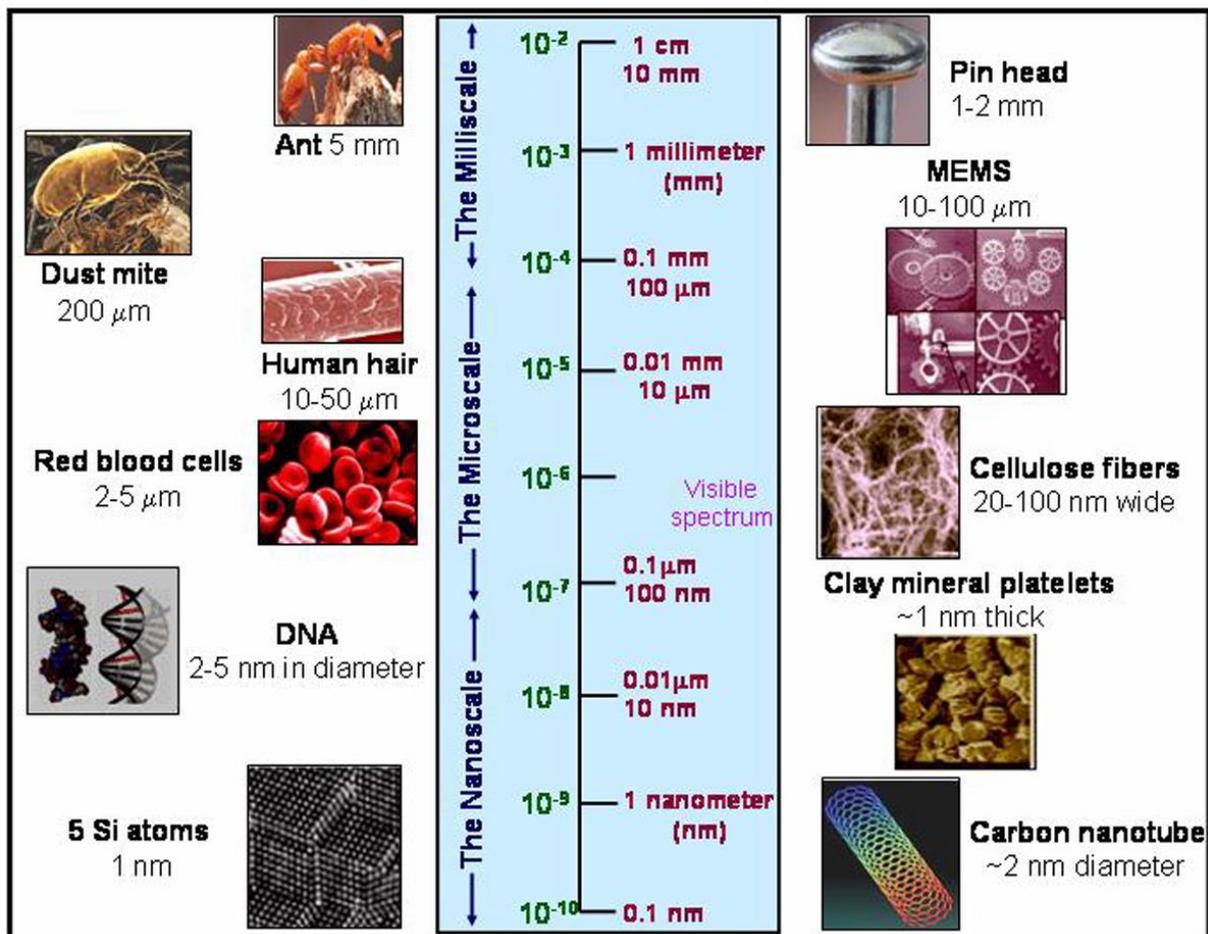


Figure I .1. Schéma montrant les dimensions relatives des objets naturels et synthétisés. (courtesy- www.sustainpack.com/images).

I.2. Les propriétés physiques des nanomatériaux

Les nanoparticules possèdent des propriétés physiques (optiques, mécaniques, magnétiques, thermiques, conductrice, etc.) que ne possèdent pas les objets de plus grande taille, elles dépendent de leurs tailles en raison de la proportion importante des atomes existants sur leurs surfaces par rapport à leurs volumes, ce qui entraîne une surface spécifique importante, ce qui induit une réactivité élevée entre le matériau et son environnement. Ces atomes surfaciques ne possèdent pas la même configuration électronique, et le pourcentage d'atomes en surface d'une particule nanométrique peut dépasser 90 % (figure I. 2.).

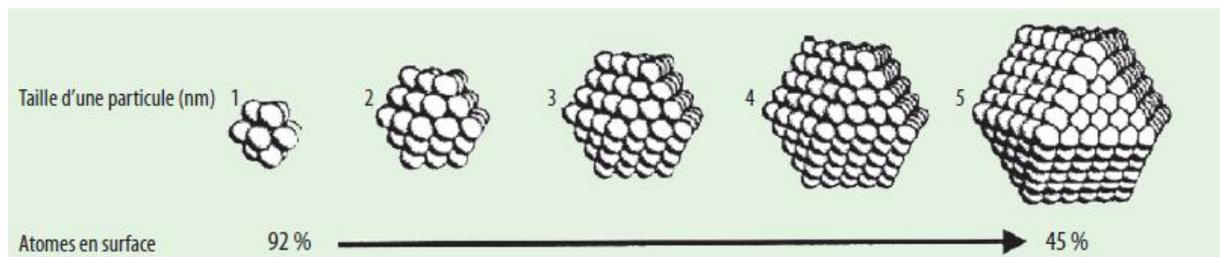


Figure I. 2. Proportion d'atomes en surface en fonction de la taille d'une particule [26].

I.2.1. Propriétés mécaniques

La structuration du matériau à l'échelle nanométrique permet d'obtenir des tailles de grains de l'ordre des tailles caractéristiques des défauts qui gouvernent certaines propriétés, par exemple, le comportement mécanique d'un matériau dépend de ses défauts de dislocations. Une plus grande interface à l'intérieur du matériau permet d'améliorer des propriétés mécaniques et tribologiques, entre autres. Par exemple, les céramiques nanostructurées sont plus résistantes et plus ductiles que les céramiques traditionnelles [27].

I.2.2. Propriétés électriques magnétiques

Des isolants peuvent également devenir conducteurs par incorporation, à un faible pourcentage, des nanoparticules conductrices (par exemple, des nanotubes de carbone dans une matrice d'alumine). En diminuant la taille d'un matériau isolant (une couche mince, par exemple), il est aussi possible de le rendre conducteur électriquement par effet tunnel. En empilant des couches alternées de matériaux de natures différentes et d'épaisseur nanométrique, on peut obtenir des effets particuliers de magnétorésistance, de ferromagnétisme et de conductivité électronique [27].

I.2.3. Propriétés optiques

La faible taille des nanoparticules, quand celle-ci est inférieure à la longueur d'onde de la lumière visible (380-780 nm), confère au matériau des propriétés optiques spécifiques. Il est également possible de modifier la couleur d'un matériau en jouant sur la taille et la forme des particules [27].

I.3. Classification des nanomatériaux

Des formes géométriques présentant des symétries permettent de réduire le nombre de dimensions qui les caractérisent. Les nanomatériaux peuvent être classés en quatre familles selon leurs formes :

- **Amas d'atomes ou bien Matériaux de dimension 0** : sont des petites particules isolées contenant moins de 10^4 atomes ou molécules dilués dans une matrice solide ou en suspension dans un liquide. Leur étude permet d'explorer la transition progressive des systèmes atomique ou moléculaires vers la matière condensée.
- **Matériaux de dimension 1** : matériaux sous forme de nanofils ou de nanotubes.
- **Matériaux de dimension 2** : matériaux sous forme de couche mince, comme dans les dépôts d'agrégats ou de revêtements épais obtenus par projection plasma ou voie électrochimique.
- **Matériaux de dimension 3** : matériaux sous forme compacte comme dans les céramiques et les métaux nanostructures [28].

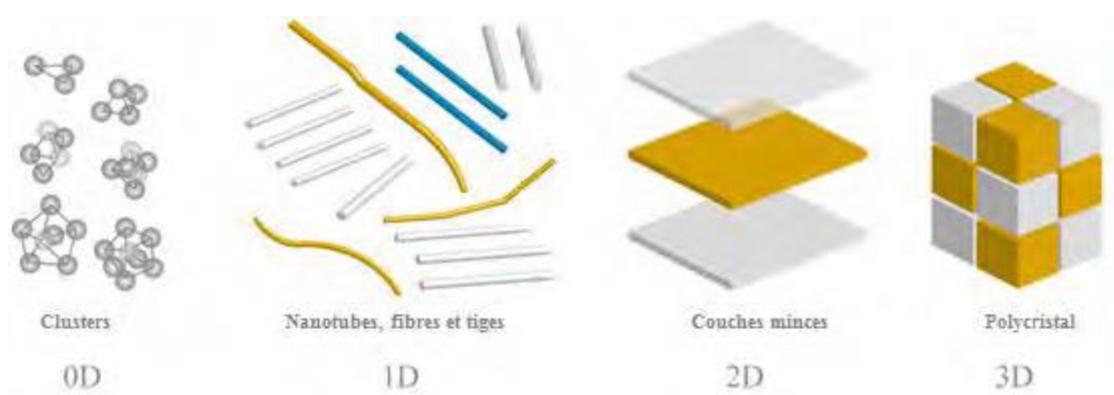


Figure I. 3. Schéma illustrant différentes familles des nanomatériaux [28].

I.4. Les procédés de fabrication

Il existe un grand nombre de techniques qui permettent la production des nanostructures, soit en réduisant la taille de microsystèmes existants méthode dite descendante «top down», soit en synthétisant des structures à l'échelle atomique ou moléculaire méthode dite ascendante «bottom up».

Les méthodes «top down» consiste à décomposer les systèmes en particules à l'échelle nanométrique. Cette méthode fait appel à des procédés principalement mécaniques (broyage, frittage...), lithographiques (dessin à l'aide d'une pointe à balayage)...ect. Ces méthodes produisent un volume important de déchets.

Les méthodes «bottom up» regroupent la synthèse chimique, l'auto-assemblage des atomes ou molécules par interactions faibles, l'assemblage orienté atome par atome ou molécule par molécule pour construire des nano-objets avec des propriétés contrôlées. Ces méthodes sont moins exigeantes en énergie et produisent moins de déchets que les précédentes.

Par comparaison, le processus « bottom up » permet de synthétiser plusieurs matériaux avec une taille et une morphologie bien contrôlée, en utilisant des techniques physiques et chimiques. En revanche l'approche « top-down » se limite a des procédés mécaniques, elle permet d'obtenir une quantité important de matière avec un control amoindri [29].

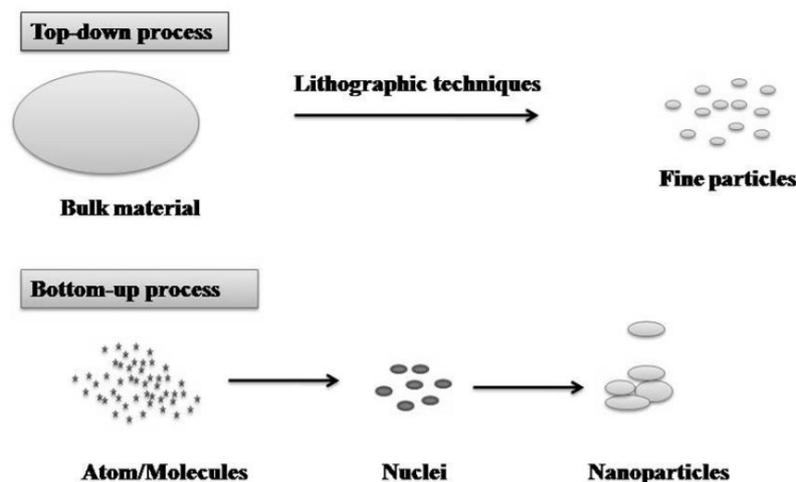


Figure I. 4. Procédés de fabrication des nanoparticules [30].

I.5. Méthode de synthèse des nanoparticules

Récemment, la synthèse des nanoparticules inorganiques avec des compositions, tailles et des formes bien définies est réalisée avec différentes techniques physiques, chimiques et biologiques. Parmi les méthodes physiques très réussies pour la synthèse des nanoparticules, on compte la photo-irradiation [31], la radiolyse [32], les ultrasons [33], la pyrolyse par pulvérisation [34], la vaporisation chimique [35] et les méthodes électrochimiques [36]. Cependant, les méthodes physiques ont un succès limité et, par conséquent, les méthodes chimiques sont largement acceptées et souvent utilisées pour la synthèse des nanoparticules inorganiques. Les nanoparticules inorganiques telles que les oxydes métalliques, métalliques et semi-conductrices peuvent être synthétisées par la voie chimique par la réduction ou l'oxydation des ions métalliques ou par la précipitation des ions précurseurs nécessaires en solution. Pour la synthèse des nanoparticules, on utilise soit des solvants organiques, soit de l'eau, en fonction de l'application ultime des nanoparticules. Les méthodes physiques et chimiques sont plus populaires pour la synthèse de nanoparticules, alors que l'utilisation des substances toxiques trouvées dans les composés limite leurs applications. Le développement des méthodes sûres, respectueuses de l'environnement et moins coûteuses pour la production des nanoparticules est maintenant plus intéressante en raison de la simplicité des procédures et versatilité. Le schéma de la figure I.5. montre les différentes stratégies utilisées pour la synthèse des nanoparticules.

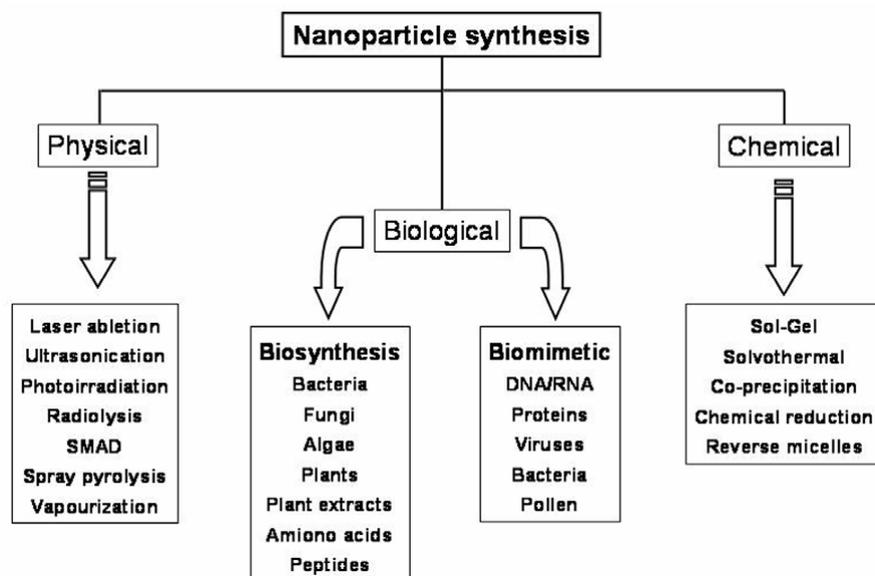


Figure I. 5. Méthodes physiques, chimiques et biologiques pour la synthèse des nanoparticules [37].

I.6. Biosynthèse des nanoparticules

Parmi les méthodes de synthèse biologique, les méthodes à base de microorganismes ont été largement rapportées [38.39], ce processus est bien sûr facile, respectueux de l'environnement et compatible avec l'utilisation du produit pour des applications médicales, mais la production par les micro-organismes est souvent plus chère que la production par les extraits des plantes. La synthèse des nanoparticules utilisant des extraits de plante ou par une plante vivante a également été rapportée dans la littérature [40].

Utilisation des extraits des plantes pour la synthèse des nanoparticules

La biosynthèse des nanoparticules métalliques par les extraits des plantes est en cours en exploitation. La synthèse biologique des nanoparticules à l'aide des extraits de plantes est très rentable et peut donc être utilisée comme une alternative économique et précieuse pour une grande échelle dans la production des nanoparticules métalliques. Des extraits des plantes peuvent agir à la fois comme agents réducteurs et recouvreurs dans la synthèse des nanoparticules. La bioréduction des nanoparticules par des combinaisons de biomolécules trouvées dans des extraits des plantes (par exemple, enzymes, protéines, acides aminés, vitamines, polysaccharides et acides organiques tels que comme les citrates) n'est pas dangereuse pour l'environnement, mais chimiquement complexe. La figure I. 6. montre les différentes plantes utilisées dans la synthèse des nanoparticules.

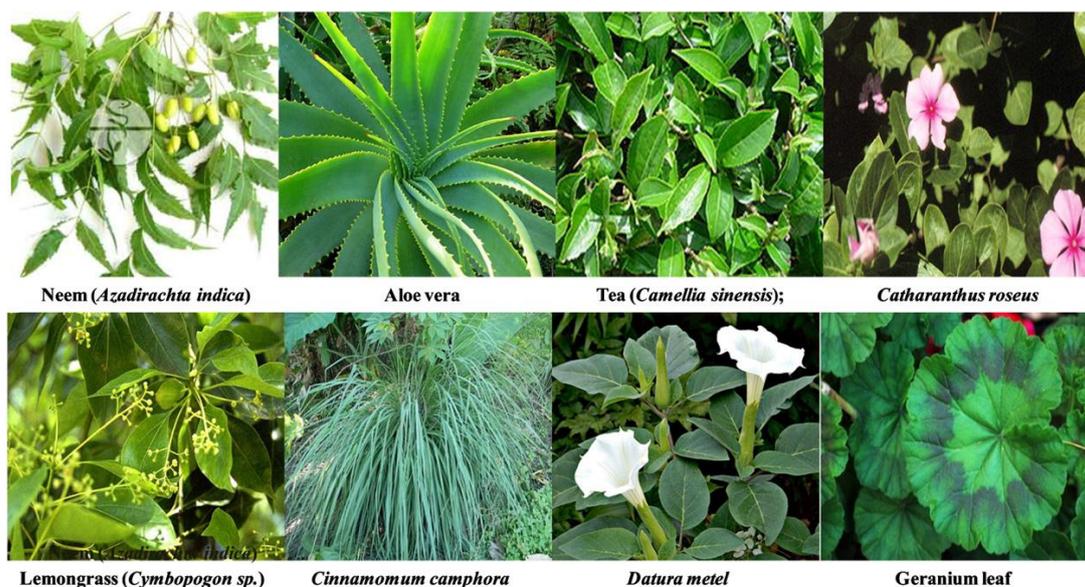


Figure I. 6. Différentes plantes utilisées dans la synthèse des nanoparticules [30].

Des nanoparticules d'argent sont synthétisées à partir d'un extrait de feuille de *Polyalthia longifolia*, la taille moyenne des particules obtenues est d'environ 58 nm (Prasad et Elumalai (2011)) [41]. Les ions d'argent et d'or pourraient être réduits en nanoparticules en utilisant un extrait de feuille de *Cinnamomum camphora* (Huang et al, 2007) [42], la réduction a été attribuée aux composés phytochimiques: phénoliques, terpénoïdes, polysaccharides et flavones présents dans l'extrait. Alors que la synthèse des nanoparticules d'argent utilisant un extrait de feuille de *géranium* (*Pelargonium graveolens*) donne des particules avec des tailles de 16 à 40 nm (Shankar et al., 2003) [43]. De même la synthèse des nanoparticules d'argent très stables (16–40 nm) utilisant l'extrait de feuille de *Datura metel* a été réalisée (Kesharwani et al., 2009) [44]. L'extrait alcaloïdes contenus, les protéines, les enzymes, les acides aminés, les composés alcooliques, et les polysaccharides qui seraient responsables de la réduction des ions d'argent en nanoparticules (Kesharwani et al., 2009) [44].

Des nanoparticules des métaux nobles, l'or et l'argent ont été synthétisées à partir de l'extrait de *Aloe vera* (Chandran et al., 2006) [45] et *Camellia sinensis* (Vilchis-Nestor et al., 2008) [46]. Les propriétés optiques des nanoparticules élaborées dépendent de la concentration initiale des sels métalliques et de l'extrait de *Camellia sinensis* (Vilchis-Nestor et al., 2008) [46]. La caféine et la théophylline trouvées dans l'extrait de *Camellia sinensis* peuvent avoir contribué à la réduction des ions du métal et la formation des nanoparticules.

La synthèse des nanoparticules d'or et d'argent à l'aide des extraits des feuilles de *P. graveolens* et *Azadirachta indica* a été rapportée par Shankar et al (2003, 2004) respectivement [47]. Les nanoparticules bimétalliques Ag–Au peuvent être réalisées par la réduction des ions aqueux Ag^+ et Au^+ en utilisant l'extrait de la feuille de *Azadirachta indica* (Shankar et al., 2004) [47]. La présence des sucres dans l'extrait joue le rôle d'un réducteur qui contribue à la stabilisation des nanoparticules.

Les nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) de forme sphérique et de taille moyenne entre (25–40 nm) sont élaborées en utilisant du nitrate de zinc et l'extrait de *Aloe barbadensis Miller* comme précurseur et solvant biologique respectivement [48]. Les résultats montrent que pour une concentration de solution supérieure à 25%, plus de 95% des particules sont transformées en taille nanométrique. La taille des particules peut être contrôlée en faisant varier les concentrations de l'extrait de plante. Alternativement, des nanoparticules de ZnO (30–60 nm) ont été obtenues.

Des nanoparticules de Cu_2O ont été préparées en utilisant l'extrait des feuilles de *Arachis hypogaea L. (Fabaceae)*, ce dernier contenant des sucres réducteurs, qui agissent en

tant qu'agent réducteur à la température ambiante [49]. Le groupe aldéhyde présent dans le sucre réducteur joue un excellent rôle dans la formation des nanoparticules d'oxyde cuivreux Cu_2O dans la solution. Les nanoparticules d'oxyde cuivreux ont un effet antibactérien sur *Escherichia coli* à Gram négatif. La taille des nanoparticules d'oxyde de cuivre CuO varie entre 15 et 30 nm, elle peut être contrôlée en ajustant la quantité d'extrait d'*Aloe vera* [50].

Cette approche écologique de la synthèse convient à la production commerciale à grande échelle.

Plante	Type de nanoparticule	Taille et morphologie	Reference
<i>Acalypha indica</i>	Ag	20–30 nm, sphérique	Krishnaraj et al. (2010)
<i>Aloe vera</i> (<i>Aloe barbadensis</i> Miller)	Indium oxide	5–50 nm, sphérique	Maensiri et al. (2008)
<i>Azadirachta indica</i> (neem)	Ag/Au bimetallic	50–100 nm	Shankar et al. (2004)
<i>Cinnamomum camphora</i>	Au, Pd	3.2–20 nm, cubique hexagone	; Yang et al. (2010)
<i>Jatropha curcas</i> L. latex	Pb	10–12.5 nm	Joglekar et al. (2011)
<i>Cinnamomum camphora</i>	Ag, Au	55–80 nm	Huang et al. (2007)
<i>Eclipta prostrata</i>	Ag	35–60 nm, triangles, pentagones, hexagones	Rajakumar and Abdul Rahuman (2011)
<i>Camelia sinensis</i>	Ag, Au	30–40 nm	Vilchis-Nestor et al. (2008)
<i>Vitex negundo</i> L.;	Au	10–30 nm, cubique à faces centrées	Zargar et al. (2011)
<i>Allium sativum</i> (garlic clove)	Ag	4–22 nm; spherique	Ahamed et al. (2011)
<i>Emblica officinalis</i>	Ag, Au	10–20 nm Ag; 15–25 nm Au	Ankamwar et al. (2005)

Table I. 1. Biosynthèse des nanoparticules utilisant les extraits de plantes [30].

I.7. Méthodes d'extraction des extraits des plantes

L'extraction veut dire la séparation des parties actives de tissus végétaux ou animaux des composants inactifs ou inertes à l'aide des solvants sélectifs, traditionnellement l'eau. Les produits obtenus sont relativement impurs sous forme des liquides, semi-solides ou poudres exclusivement destinés à un usage oral ou externe. La présence d'un composé ou d'un autre dépend de sa solubilité dans le solvant utilisé, la température et la durée d'extraction et la fragmentation de la plante, avec les techniques traditionnelles, les plantes peuvent être préparées en infusion, décoction ou macération.

I.7.1. L'infusion

Cette technique est nécessaire si on utilise les parties fragiles, nobles de la plante (telles que les fleurs, sommités fleuries). Elle consiste à verser de l'eau chaude sur les fleurs, les feuilles ou les herbes (tiges) des plantes choisies. Ensuite il faut laisser reposer quelques minutes. Il faut toujours couvrir l'infusion pour ne pas que les principes actifs s'évaporent. C'est un procédé simple et rapide qui permet une bonne extraction des principes actifs, ceux-ci étant peu altérés par la chaleur, car la température, qui est de 100 °C au début baisse très rapidement. On a un balayage de températures par le solvant qui permet de dissoudre les différents principes actifs dont la solubilité varie en fonction de la température. Par exemple : le thé.

I.7.2. La décoction

Elle est utile lorsque l'on utilise les parties compactes, dures, ligneuses de la plante (racines, écorces). Elle consiste à faire bouillir pendant quinze minutes les tiges ou les racines de la plante, dans de l'eau afin de les ramollir et d'extraire les principes actifs. La décoction permet une extraction des principes actifs plus complète que l'infusion, mais ne s'applique pas partout, la température modifiant ou dégradant certains principes.

I.7.3. La macération

Ce procédé est utilisé pour les principes actifs très solubles à froid ou altérables à la chaleur. La substance dont on veut extraire le principe actif est mis en contact avec un solvant de l'huile, de l'alcool ou de l'eau à une température ambiante pendant plusieurs heures. On peut aussi associer la macération à la décoction, on réalise une décoction et ensuite on laisse macérer toute la nuit, après avoir retiré le récipient de dessus la source de chaleur.

L'inconvénient de cette méthode est qu'elle est longue à la réalisation et qu'elle est de faible rendement mais elle respecte le principe actif, elle ne modifie ni sa structure ni ses propriétés.

I.8. Applications des nanoparticules

Les domaines d'applications potentiels des nanotechnologies sont très nombreux: les économies d'énergie des véhicules de transport, le développement des énergies renouvelables, la réduction des pollutions, la filtration de l'eau potable, les matériaux de construction, l'agro-alimentaire, l'aéronautique, les applications médicales, la cosmétique, la pharmacie, les technologies de traitement de l'information, le renforcement des pneumatiques, l'optique, les textiles, le marquage, les peintures, les encres, etc.

Les plus grandes utilisations industrielles actuelles sont liées à la fabrication des pneumatiques (oxyde de silicium) et pour la formulation des cosmétiques, avec une consommation dépassant 1000 tonnes par an (principalement d'oxyde de titane). Les autres usages actuels semblent ne pas dépasser chacun 10 tonnes par an, mais sont promis à une forte croissance [51].

I.9. Les oxydes métalliques

Les oxydes de métaux de transition (MO) nanostructurés, une classe particulière de nanomatériaux, sont une condition préalable au développement de divers nouveaux matériaux fonctionnels et intelligents. Ces nanocristaux de transition MO ont attiré beaucoup d'attention, non seulement pour les sciences fondamentales, la recherche, mais aussi pour diverses applications pratiques en raison de leurs propriétés physiques et chimiques uniques [52.53]. Ces propriétés physiques et chimiques dépendent fortement des tailles, formes, compositions et des structures des nanocristaux. Les propriétés des oxydes métalliques sont aussi liées fortement aux méthodes d'élaboration et aux techniques, paramètres, et conditions de préparation. La maîtrise de ces techniques et de ces paramètres permet l'obtention d'un oxyde métallique avec des propriétés physico-chimiques bien déterminées.

Parmi les oxydes métalliques, les oxydes de cuivre ont attiré plus d'attention en raison de leurs propriétés uniques [54]. L'oxyde de cuivre a deux phases importantes et thermodynamiquement stables, l'oxyde cuivreux (Cu_2O) cuprite et l'oxyde cuivrique (CuO) ténorite. Ces deux oxydes ont des couleurs, des structures cristallines et des propriétés physiques différentes [55] qui peuvent être entièrement exploitées dans plusieurs champs. Des

applications ont été envisagées en cellules solaires [56], les batteries [57], les supraconducteurs [58], les systèmes de stockage magnétiques [59], les capteurs de gaz [60], catalyse [61], revêtements électrochromes [62] et les matériaux diélectriques pour micro-ondes [63].

I.9.1. Propriétés des oxydes de cuivre

I.9.1.1. L'élément de cuivre

Le cuivre est un élément de transition de numéro atomique $Z = 29$, de symbole Cu. Le corps simple cuivre est un métal caractérisé par deux degrés d'oxydation stables +I et +II, il possède des conductivités électrique et thermique particulièrement élevées qui lui confèrent des usages variés. Il intervient également comme matériau de construction et entre dans la composition de nombreux alliages, les cupro-alliages. Le cuivre présente deux oxydes : l'oxyde cuivrique (CuO) et l'oxyde cuivreux (Cu₂O). Ils ont des propriétés physiques différentes, des couleurs différentes et des structures cristallines aussi différentes.

I.9.1.2. Propriétés de l'oxyde cuivrique (CuO)

1) Propriétés structurales

L'oxyde cuivrique CuO est désigné sous le nom de ténorite, il présente une structure cristalline monoclinique de groupe d'espace $C2/c$. La maille monoclinique contient quatre molécules CuO, ses constantes de réseau sont : $a = 0,47 \text{ nm}$, $b = 0,34 \text{ nm}$, $c = 0,51 \text{ nm}$ et $\beta = 99,54^\circ$. Chaque atome de cuivre (ou bien d'oxygène) possède quatre proches voisins d'oxygène (ou bien de cuivre) : les atomes de cuivre sont au centre d'un rectangle d'oxygène, tandis que les atomes d'oxygène sont au centre d'un tétraèdre de cuivre déformé (figure I.7).

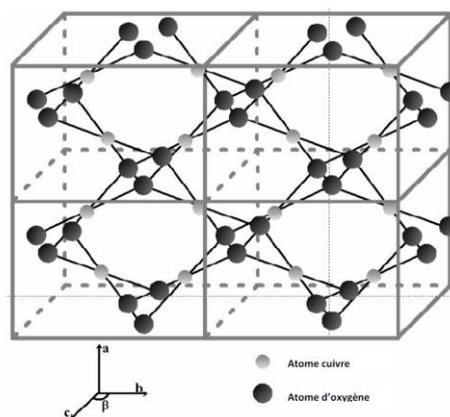


Figure I. 7. Structure cristalline de CuO.

2) Propriétés physiques

L'oxyde cuivrique (CuO) se présente sous forme d'une poudre noire très fine, insoluble dans l'eau avec une densité de $6,4 \text{ g/cm}^3$, et un haut point de fusion de (1330° C). CuO est un semi-conducteur de type p avec une bande interdite de $1,4 \text{ eV}$ et un gap indirect.

Pour préparer l'oxyde cuivrique plusieurs méthodes peuvent être utilisées tel que l'oxydation thermique, frittage, précipitations, pulvérisation et déposition électrochimique [55,64].



Figure I. 8. Poudre noire de CuO.

Dans le tableau suivant on cite quelques propriétés physiques de CuO.

Propriété	Valeur
Paramètre de maille	a= 4.68 \AA b= 3.42 \AA c= 5.13 \AA
Distance interatomique Cu-O	1.95 \AA
Distance interatomique O-O	2.62 \AA
Distance interatomique Cu-Cu	2.90 \AA
Masse molaire	79.55 g/mol
Densité volumique	6.4 g/cm^3
Température de fusion	1330° C
Largeur de bande interdite	1.2 eV
Apparence Solide	Noir

Tableau I. 2. Propriétés physiques de CuO

3) Propriétés électriques et magnétiques

Les propriétés électriques des oxydes métalliques sont généralement associées à des défauts dans le réseau cristallin. Un semi-conducteur parfait exempt d'impuretés ou de défauts se caractérise par sa structure de bandes. La bande de valence correspond à la bande d'énergie la plus élevée entièrement remplie d'électrons et la bande de conduction est définie comme le premier niveau énergétique au-dessus de la bande de valence où accèdent les électrons excités. La largeur de la bande interdite (gap) représente l'énergie qu'il faut fournir à un électron pour qu'il passe de la bande de valence à la bande de conduction.

L'oxyde cuivrique CuO est un semi-conducteur de type p avec une bande interdite (gap) E_g comprise entre 1.2 et 1.4 eV. Le CuO montre généralement une faible conductivité. De grandes variations dans les valeurs de résistivité ont été reportées ainsi qu'une forte dépendance de la résistivité en fonction de la méthode d'élaboration de 1 à 10^7 W.cm. Le CuO est antiferromagnétique avec un moment magnétique local par maille unitaire de $0,60 \mu_B$, il a des propriétés similaires à celles de cuprite supraconductrice à haute température, mais n'est composé que de liaisons Cu-O.

4) Propriétés optiques

La région d'absorption est dominée par le seuil d'absorption, qui est défini par la bande interdite des matériaux. Par rapport au CuO massif, la bande interdite de nanostructuré de CuO est déplacé vers le bleu, avec des valeurs rapportées allant de 1,2 à 2,1 eV [65]. D'autre part, les chercheurs ont également rapporté une bande interdite plus grande allant jusqu'à 4,13 eV pour des points quantiques de 10 nm [66]. 3,02 eV pour des réseaux bien alignés de nanoplaquettes de CuO [67]. Par conséquent, le CuO absorbe fortement spectre visible avec une légère transparence pour des échantillons nanostructurés à bande interdite plus volumineux, absorbé dans la région UV.

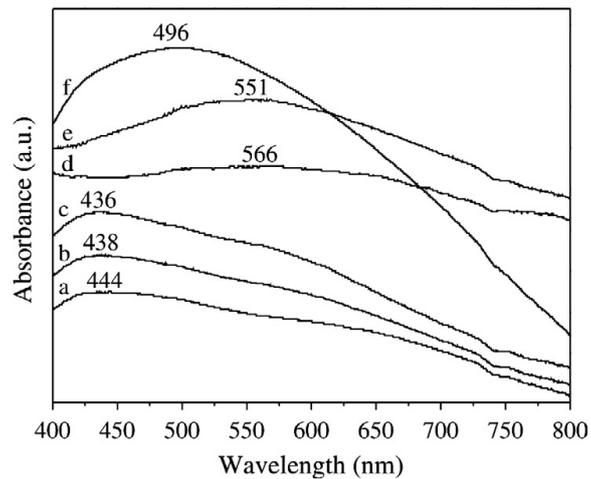


Figure I. 9. Spectres d'absorption UV–visible de CuO. (a) CuO nanorods préparé à 100 °C, (b) CuO nanoribbons préparé à 50 °C, (c) CuO nanoribbons préparé à température ambiante, (d) CuO sphérique préparé à 100 °C, (e) CuO flower-like préparé à 100 °C, et (f) CuO sphérique préparé à température ambiante [68].

I.9.1.3 Application de CuO

- **Cellules solaires**

En tant que le CuO, est un semi-conducteur de type p dont l'énergie dans la bande interdite se situe dans la plage de 1,2–2,1 eV [69.70], il est largement étudiés pour les applications photovoltaïques en raison de son faible coût, absorbance solaire élevée, faible émittance thermique, non toxicité et de simple procédé de fabrication. De plus, le CuO est un très prometteur solaire photovoltaïque en raison de son excellente stabilité, de ses bonnes propriétés électriques et la concentration de porteurs élevée en CuO [71.72].

- **Matériaux de conversion pour les micros batteries au lithium.**

Parmi ces matériaux de conversion on trouve l'oxyde de cuivre CuO, ce dernier possède une capacité volumique supérieure à ($100 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$), qui est à égale ($Q_v \text{ theo (CuO)} = 426 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2} \cdot \mu\text{m}^{-1}$) et un potentiel de réduction voisin de 1,4V vs Li^+ / Li . Le CuO peut être employé tant qu'électrode positive au sein d'une micro batterie au Lithium et peut être envisagé pour une utilisation tant qu'électrode négative dans une micro batterie Li-ion.

- **Application en catalyse**

Le CuO est l'un des catalyseurs les plus importants et les plus largement utilisé dans la catalyse. Les nanostructures CuO ont généralement une activité catalytique supérieure à

celle de CuO massif à cause à sa surface spécifique [73]. Les nanostructures de CuO sont des catalyseurs potentiels pour les réactions d'oxydation du CO et pour la substitution de catalyseurs à base de métaux nobles en raison de leur activité catalytique élevée, la non toxicité, un faible coût et la disponibilité [74]. La performance des nanocristaux est généralement fortement liée à la structure superficielle des facettes formant les cristaux ainsi que la surface spécifique [75].

I.9.1.3. Propriétés de l'oxyde cuivreux (Cu₂O)

1) Propriétés structurales

L'oxyde cuivreux (Cu₂O) ou la cuprite cristallise dans un réseau de Bravais cubique simple qui peut être vue comme deux sous-réseau, son groupe d'espace est Pn3m avec un paramètre de maille de 4.2696 Å. Les ions d'oxygène définissent un réseau cubique centré dans lequel les ions cuivreux occupent le centre de la moitié des cubes d'arêtes $a/2$. En conséquence, les atomes d'oxygène sont en coordination d'ordre quatre avec les atomes de cuivre les plus proches et les atomes de cuivre sont linéairement coordonnés avec les deux atomes d'oxygène qui sont les plus proches voisins, qui rend la stoechiométrie 2:1.

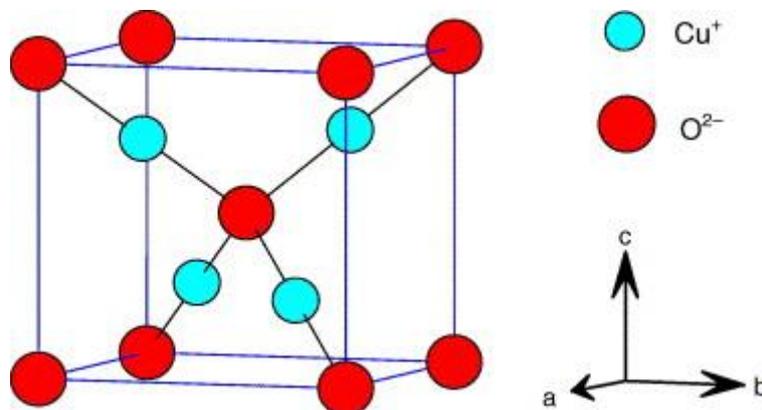


Figure I .10. Schéma Représentant la maille cristalline de Cu₂O [76].

2) Propriétés physiques

La cuprite Cu₂O a une couleur rouge-brun, il présente nombreux avantages telle que la faible toxicité, bonne acceptabilité environnementale et peu coûteuse, abondante et facilement disponible.



Figure I. 11. Poudre de Cu_2O .

Ses propriétés physiques sont données dans le tableau I.3.

Propriété	Valeur
Paramètre de maille	$a = 4,2696 \text{ \AA}$
Distance interatomique Cu-O	1.84 \AA
Distance interatomique O-O	3.68 \AA
Distance interatomique Cu-Cu	3.01 \AA
Masse molaire	$143,09 \text{ g.mol}^{-1}$
Densité volumique	$5.749 - 6.140 \text{ g.cm}^{-3}$
Température de fusion	$1232 \text{ }^\circ\text{C}$
Température d'ébullition	$1800 \text{ }^\circ\text{C}$
Largeur de bande interdite	$2,137 \text{ eV}$
Apparence Solide	rouge-brun

Tableau I.3. Propriétés physiques de Cu_2O [77.78]

3) Conduction électrique et magnétisme

La conductivité électrique de est souvent expliquée par la présence d'un excès d'oxygène liés à la formation de lacunes de cuivre V_{Cu} ou d'oxygène interstitiels ; ces défauts donne au Cu_2O une conduction électrique de type p présentant une large mobilité de porteurs positifs à l'ambiante, $\mu_p \sim 100 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ en forme de couche mince [79]. Il est possible d'ajuster les propriétés électriques (résistivité, mobilité) de Cu_2O en changeant la stoechiométrie et la cristallinité de ces films pendant la déposition.

La configuration électronique du Cu^+ en ($4s^0, 3d^{10}$) implique que tous les électrons soient appariés rendant le composé diamagnétique à température ambiante. La présence d'un hystérésis, observé parfois à basse température dans Cu_2O , caractéristique d'un ordre

ferromagnétique, a été attribuée à du $\text{Cu}^{2+}(\text{d}^9)$ magnétique. Ce Cu^{2+} serait dû à la formation de lacunes dans le sous réseau anionique.

4) Propriétés optiques

Le Cu_2O est un semi-conductrice de type p, sa bande interdite est de 2,17 eV. Il présente un coefficient d'absorption optique élevés dans la gamme de $2 \cdot 10^5 - 3.7 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$. Dans la structure de bande de la cuprite Cu_2O , le haut de la bande de valence (BV) présente un caractère dominant 3d lié à l'hybridation d'orbitales Cu^+ (3d^{10}) et d'orbitales O^{2-} (2p^6). La bande de conduction (BC) quant à elle correspond aux orbitales 4s du Cu^+ vides. Le transfert de charges correspondant au gap du matériau se fait donc entre orbitales de type d du cation Cu^+ (Figure I. 12).

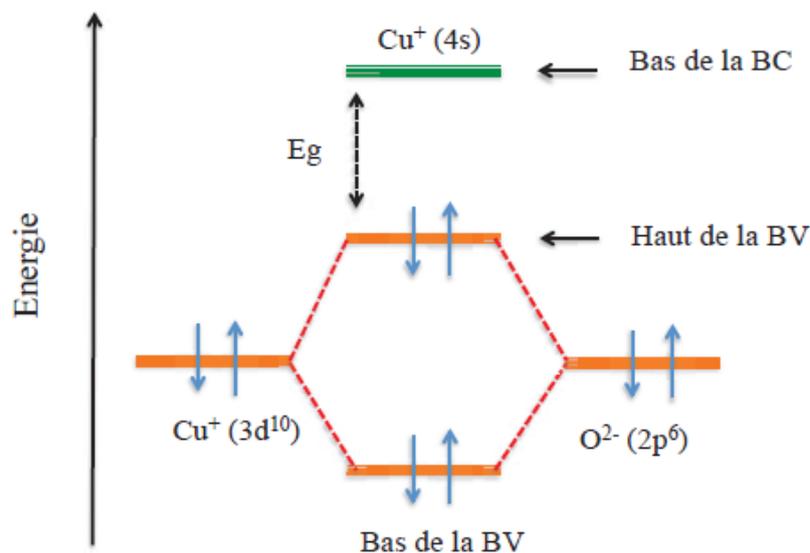


Figure I. 12. Formation de la bande de valence et de la bande de conduction de Cu_2O .

Le gap optique de Cu_2O varie selon la méthode d'élaboration et de mise en forme. En effet, à l'état de massif le gap optique de Cu_2O est proche 2 eV [80] en revanche pour les films, des valeurs supérieures ont été observées [81, 82, 83]. Cette augmentation du gap est expliquée dans la littérature par un effet de confinement quantique lié à une diminution de la taille des particules [84].

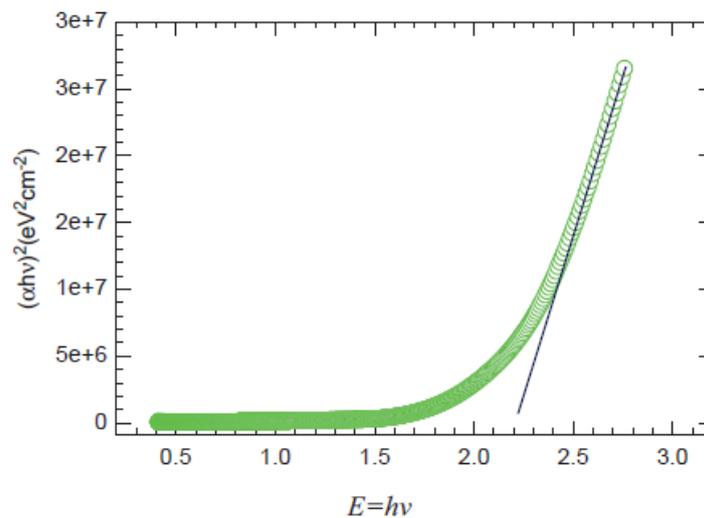


Figure I. 13. Valeur de gap de Cu_2O sous forme de film obtenue par intersection de l'extrapolation linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ avec l'axe des abscisses ($h\nu$) [83]

5) Photo-activité du Cu_2O

L'oxyde cuivreux (Cu_2O) est caractérisé par la présence du phénomène de photo-activité. Quand ce dernier est illuminé par un rayonnement lumineux dont l'énergie des photons égale ou supérieure à la largeur de sa bande interdite ($h\nu \geq E_g$), nous avons une absorption de ces photons, ceci génère des paires électron-trou qui se dissocient en électrons libres e^- dans la bande de conduction et en trous h^+ dans la bande de valence de Cu_2O [85]. Ces électrons libres peuvent être utilisés directement comme un courant électrique dont l'application des cellules solaire photovoltaïque ou pour provoquer des réactions chimiques, la photocatalyse.

I.9.1.3. Application de Cu_2O

L'oxyde cuivreux, a reçu un grand intérêt pour la recherche en raison de ses nombreux avantages tels que la non-toxicité, un faible coût, la disponibilité facile et un coefficient d'absorption optique élevé, ce qui en fait un matériau intéressant pour divers types d'applications [86.87]. Il a le potentiel de former des cellules solaires à haute efficacité avec une tension de circuit ouvert élevée par la combinaison avec un semi-conducteur de type n capable de convertir l'énergie solaire en électricité ou énergie chimique [88]. Il a été rapporté qu'il agissait comme un bon catalyseur pour l'eau lorsqu'elle est irradiée par la lumière visible [89]. Il est utilisé dans la technologie des capteurs de gaz pour détecter divers types de molécules [90]. C'est un matériau qui peut être utilisé pour la photodégradation des molécules

de colorant [91] et aussi dans les applications environnementales, comme l'oxydation du CO [92]. Plusieurs rapports récents ont prouvé que les nanomatériaux Cu_2O peuvent être utilisés comme matériau d'électrode négative dans les batteries lithium-ion [93].

I.10. Photocatalyse

I.10.1. Généralités sur la photocatalyse

Aujourd'hui les applications industrielles de la photocatalyse sont nombreuses telle que la purification de l'air, l'élimination des odeurs, le nettoyage des revêtements de surface..., de ce fait la photocatalyse hétérogène se développe rapidement dans l'ingénierie environnementale.

En catalyse hétérogène, un catalyseur est une substance solide, qui accélère la vitesse d'une réaction chimique vers l'équilibre, sans être consommé à la fin de la réaction. Sa structure ou sa composition peut être altérée pendant la réaction mais il n'y a pas de relation stœchiométrique entre ces altérations et la stœchiométrie de la réaction.

Etymologiquement, le terme photocatalyse est issu de trois mots grecs : photos (lumière), kata (vers le bas ou l'arrière) et lysis (dissolution ou décomposition). Donc le terme activité photocatalytique décrit l'accélération d'une réaction catalytique. Elle est associée à la vitesse de la réaction.

Un système photocatalytique hétérogène est constitué de matériaux semi-conducteurs (photo-catalyseurs) en contact avec un liquide ou un gaz. Cette technique de purification fait appel à une source d'énergie propre comme la lumière. Pour cela le procédé de purification est appelé photocatalyse et le matériau photocatalyseur.

I.10.2. Principe de la photocatalyse Hétérogène

La photocatalyse hétérogène est un procédé complexe qui a fait l'objet de nombreuses études de recherche. La photocatalyse décrit le processus réactionnel lorsqu'un semiconducteur est exposé à la lumière d'une énergie suffisante pour exciter le matériau et produire des espèces réactives oxydantes qui vont conduire à la dégradation des polluants organiques (Figure I.14).

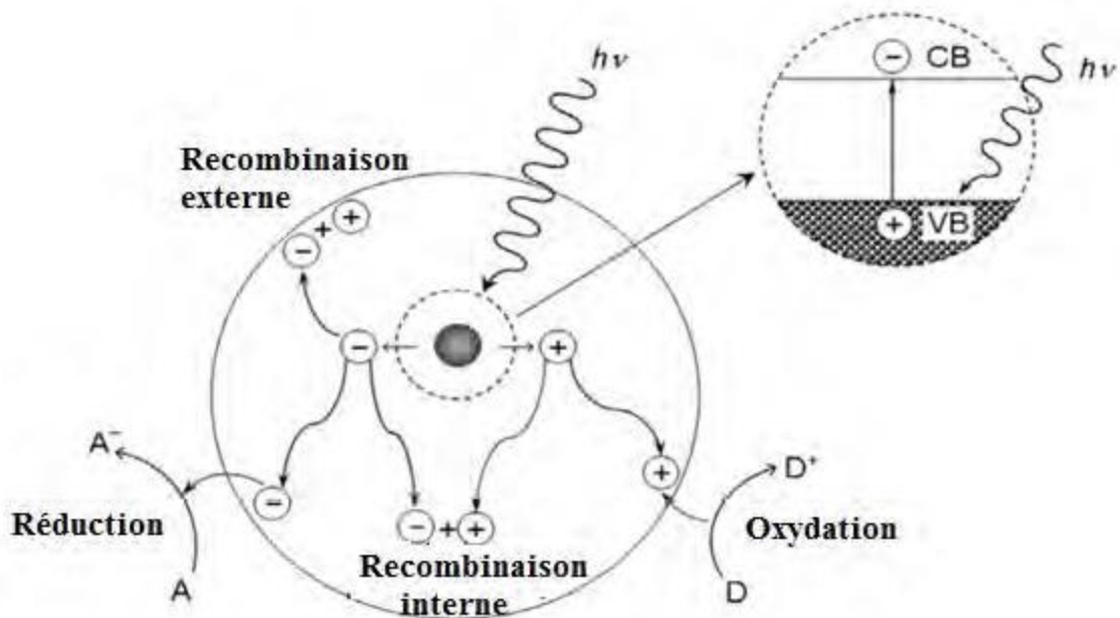
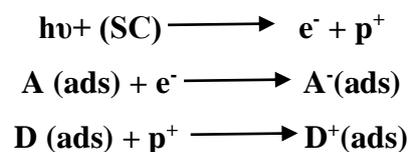


Figure I. 14. Schéma illustrant des processus majeurs qui se produisent lors de l'excitation d'un semi-conducteur par une énergie $h\nu \geq E_{BV}$ [94].

Comme pour tout procédé incluant des réactions en phase hétérogène, La réaction photocatalytique, suit les mêmes étapes qu'une réaction catalytique, elle peut être divisée en cinq étapes:

1. transfert des molécules réactives dispersées dans le fluide vers la surface du catalyseur ;
2. adsorption des molécules réactives sur la surface du catalyseur ;
3. réaction sur la surface de la phase adsorbée ;
4. désorption des produits ;
5. éloignement des produits de l'interface fluide/catalyseur.

La réaction photocatalytique se produit lors de l'étape 3, c'est une réaction d'oxydoréduction qui s'effectue à la surface du semi-conducteur irradié. Quand un catalyseur semi-conducteur (SC) est illuminé par des photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de bande interdite E_g ($h\nu \geq E_g$), il y a absorption de ces photons et création de paires électron-trou qui se dissocient en photoélectrons libres dans la bande de conduction pour réduire un accepteur, et en photo-trous dans la bande de valence pour oxyder un donneur [95].



Par ailleurs, ces paires e^-/h^+ vont ensuite pouvoir évoluer de plusieurs façons:

- Se recombiner dans le volume.
- Être piégées dans des sites proches de la surface et se recombiner.
- Être piégées dans des sites proches de la surface et réagir avec des accepteurs ou donneurs d'électrons et former des ROS.

Le facteur principal qui limite l'activité photo-catalytique est la recombinaison des paires électron-trou, laquelle se traduit par une perte d'énergie photoélectrique sous forme d'une chaleur (recombinaisons radiatives) [96.97].

I.10.3. Facteurs influençant la photocatalyse

Plusieurs facteurs affectent sur l'efficacité de la photocatalyse à dégrader les polluants organiques. Les principaux facteurs influençant la photocatalyse hétérogène sont:

I.10.3.1. Concentration initiale du polluant

La cinétique de dégradation d'un composé suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood confirmant le caractère hétérogène du système photocatalytique. Ce modèle permet d'évaluer la vitesse de dégradation d'un polluant organique à différentes concentrations.

Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle sont les suivantes [98]:

- À l'équilibre, le nombre de sites d'adsorption est fixe.
- Une seule molécule de substrat est adsorbée par site d'adsorption (adsorption en monocouche)
- L'énergie d'adsorption est identique pour tous les sites d'adsorption et indépendante du taux de recouvrement de la surface.
- L'adsorption est rapide par rapport aux réactions secondaires du substrat en solution.
- Seules les molécules adsorbées à la surface du catalyseur réagissent.

Le rendement de dégradation généralement diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du polluant. Une forte concentration initiale du polluant signifie une concentration plus élevée du polluant adsorbé à la surface, qui diminue le rendement de la dégradation, ainsi la pénétration des photons à la surface [99.100].

I.10.3.2. Masse du photocatalyseur

La vitesse de dégradation de certains polluants dépend de catalyseur et sa concentration utilisée [101]. Elle augmente par l'augmentation de la concentration du photocatalyseur mais dans ce cas aussi, à partir d'un seuil, compris généralement entre 0,2 et 2 g/L, il n'y a aucune amélioration de la vitesse [102].

I.10.3.3. Température

La température n'a qu'un effet minime sur le phénomène électronique de la photocatalyse, de même le système photocatalytique ne nécessite pas l'apport de chaleur car il s'agit d'un processus d'activation photonique et la majorité des photoréactions sont non sensibles aux petites variations de température. L'absence de production de chaleur au cours de la réaction est très attractive pour le traitement de l'eau car il n'est pas nécessaire de refroidir après le traitement photocatalytique [100].

I.10.3.4. pH de la solution

Selon le pH de la solution la surface du catalyseur peut être chargée positivement, négativement ou neutre. Herrmann et al. [103] ont indiqué qu'une élévation de pH au dessus de 10 provoque une augmentation du taux de réaction, due à une augmentation du taux de formation de radicaux OH^\bullet , l'adsorption et l'efficacité photocatalytique dépend aussi de la nature du composé organique. Guillard et al. [104] ont étudié l'effet du pH sur la dégradation photocatalytique des différents colorants (rouge Congo, orange G (OG), bleue de méthylène (BM), etc.) en présence de TiO_2 . Ils ont trouvé une meilleure dégradation du BM à pH élevé, où il se présente sous sa forme cationique, ce qui favorise son adsorption sur la charge négative de TiO_2 . En revanche, la charge négative de OG a empêché son adsorption à pH élevé.

I.10.3.5. Influence des accepteurs d'électrons :

La présence d'oxygène dissous dans la solution comme un accepteur d'électron assure la minéralisation complète des polluants, car il limite la recombinaison trou/électron et forme les espèces O_2^\bullet très réactives [101]. Il augmente alors la cinétique de dégradation des polluants.

I.10.3.6. Influence de la surface spécifique et de la taille des particules

En effet, la taille des particules est inversement proportionnelle à sa surface spécifique, alors, elle possède une grande importance dans le rendement photocatalytique. La diminution de la taille des particules implique la diminution de la probabilité de recombinaison des paires électrons trous (e^-/h^+) [105]. Ainsi une surface spécifique plus grande, ceci augmente le nombre de sites actifs en surface et les vitesses de transfert de charges interfaciales.

I.10.4. Applications de la photocatalyse

Les applications de la photocatalyse trouvent dans divers domaines tels que: la Purification de l'eau, la purification de l'air, l'élimination des odeurs, la décoloration d'effluents aqueux colorés (industries textiles) et l'application dans le revêtement autonettoyant de surfaces (verre, métaux, bétons, ciments,...)

I.10.5. Les avantages et les inconvénients de la photocatalyse

➤ **Les avantages de la photocatalyse**

Cette technique présente divers avantages:

- Transformation des polluants résistants en produits biodégradables.
- Minéralisation complète de la majorité des polluants et la formation de H_2O et CO_2 et autres espèces.
- Diminution de la consommation d'énergie.
- Diminution de l'utilisation des produits chimiques toxiques.
- Un faible coût.
- La facilité d'initiation et d'arrêt de la réaction.
- Elle fonctionne à température et pression ambiante.
- Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants.

➤ **Les inconvénients de la photocatalyse** [102].

- Limitation par le transfert de masse.
- Récupération nécessaire du photocatalyseur après réaction.
- Colmatage des filtres.
- Efficacité et durée de vie de la lampe limitée.
- Eaux usées troubles posent des problèmes sur la dégradation photocatalytique.

Références

- [1] K. Govindaraju, S. KhaleelBasha, V. Ganesh Kumar, G. Singaravelu, *Materials Sci.* 43 (2008) 5115-5122.
- [2] M.F. Lengke, M.E. Fleet, G. Southam, *Langmuir.* 23 (2007) 2694–2699.
- [3] D. Rautaray, A. Ahmad, M. Sastry, *Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 14656–14657.
- [4] A. Saxena, R.M. Tripathi, R. P. SINGH, *Dig. J. Nanomater.Biostruct.* 5 (2010) 427–432.
- [5] Amit Kumar Mittal, Yusuf Chisti, Uttam Chand Banerjee, *Biotechnol.Adv.*31 (2013) 346-356.
- [6] Iravani Siavash, *Green Chem.* 13(2011) 2638-2650.
- [7] Tianjie Hong, Feifei Tao, Jiudong Lin, Wei Ding, Mingxuan Lan, *J.Solid State Chem.*228(2015)174–182
- [8] Asar Ahmed, Namdeo S.Gajbhiye , Amish G.Joshi, *J.Solid State Chem.*184 (2011) 2209–2214.
- [9] A.A.Ogwu, T.H.Darma, E.Bouquerel, *J.Achiev.Mater.Manuf.Eng.* 24 (2007) 172–177.
- [10] C.H.B. Ng, W.Y. Fan, *J. Phys. Chem. B* .110 (2006) 20801-20807.
- [11] A. Lamberti, M. Destro, S. Bianco, M. Quaglio, A. Chiodoni, C.F. Pirri, C. Gerbaldi, *Electrochim. Acta* .70 (2012) 62–68.
- [12] Y. Abboud, T.Saffaj, A.Chagraoui, A.El Bouari, K.Brouzi , O.Tanane, *Appl Nanosci.* 4 (2014) 571–576.
- [13] M.M. Rahman, aJ.Saleh Ahammad, J.-H.Jin, S.J.Ahn, J.-J.Lee. Switzerland.(2010) 4855–4886.
- [14] Jing Ouyang, Huaming Yang , Aidong Tang, *Mater.Des.* 92 (2016) 261–267.
- [15] Binjie Li, Yuanyuan Li, Yanbao Zhao, Lei Sun, *J Phys.Chem of Solids.* 74 (2013) 1842–1847.
- [16] W. Zhao, W.Fu, H.Yang, C.Tian, R. Ge, C.Wang, et al, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 2269–2275.
- [17] R. V.Kumar, Y.Diamant, A.Gedanken, *Chem. Mater.* 12 (2000) 2301–2305.

- [18] P.He, X.Shen, H. Gao, *Colloid. Interf. Sci.* 284 (2005) 510–515.
- [19] C. Ramesh, M. HariPrasad, Ragunathan, *Curr. Nanosci.* 7 (2011) 995-999.
- [20] Sangeetha Gunalan, Rajeshwari Sivaraj , Rajendran Venckatesh, *Spectrochim. Acta, Part A.* 97 (2012) 1140–1144.
- [21] S. P.Chandran, M.Chaudhary, and al, *Biotechnol. Prog.* 2(2006) 577–583.
- [22] J. Y.Song, B. S. Kim, *Bioprocess Biosyst.* 32(2009) 79–84.
- [23] K.S. Kavitha, Syed Baker, D. Rakshith, H.U. Kavitha, H.C. Yashwantha Rao, B.P.Harini, S. Satish, *Int. Res. J. Biological Sci.* 2(6) (2013) 66-76.
- [24] M. C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.*104 (2004) 293–346.
- [25] V. P. Zharov, J.-W. Kim, D. T. Curiel, M. Everts, *Nanomed. Nanotechnol. Biol. Med.* 1 (2005) 326–345.
- [26] GK Schmidt, J .Klabunde. *Nanoscale materials in chemistry.* (2001);23-4. New York.
- [27] R. Etchart-Salas, B. Bergaya, *La Lettre du Pneumologue*, 4. septembre-octobre 2008
- [28] C.Delerue, M.Lanno, *Nanosci. Technol.* (2004)1-299.
- [29] M.R.Hoffmann, S.T.Martin, W.Choi,D.W.Bahnemann, *Chem. Rev.*95 (1995) 69-96.
- [30] Amit Kumar Mittal, Yusuf Chisti, Uttam Chand Banerjee, *Biotechnol. Advan.* 31 (2013) 346–356
- [31] (a) T.Chen, S.Chen, S.Sheu, C.Yeh, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 9717-9722.
(b) B. G.Ershov, A.Henglein, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 339-343.
- [32] (A) A.Henglein, *Langmuir.* 15 (1999) 6738, (B) A. Henglein, *J. Phys. Chem. B* (2000) 104-1206.
- [33] F. Grieser, M.Ashokkumar, In *Colloids and Colloid Assemblies*, Ed. Caruso, F. 2003, Wiley-VCH, Weinheim.
- [34] (a) K.Wegner, B.Walker, S.Tsantilis, S. E.Pratsinis, *Chem. Eng. Sci.* 57 (2002) 1753. (b) G.Vitulli. *Chem. Mater.* 14 (2002) 1183. (c) S. C.Davis, K. J. Klabunde, *Chem.Rev.* 82 (1982) 153.
- [35] Swihart, M. T. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 8 (2003) 127-133.
- [36] M. L.Rodriguez-Sanchez, M. J. Rodrigues, M. C.Blanco, J.Rivas, M. A. Lopez Quintela, *J. Phys. Chem. B* 109(2005) 1183-1191.
- [37] A.Bharde, Thèse de doctorat, Université de Pune, 2007.
- [38] G.S. Dhillon, S.K. Brar, S. Kaur, M. Verma. *Crit. Rev .Biotechnol .*32 (2012) 49–73.
- [39] A. Kaler, R .Nankar, M.S. Bhattacharyya, U.C. Banerjee,*J. Bionano.sci.* 5 (2011) 53–61.

- [40] J.L. Gardea, E. Gomez, J.R. Peralta, J.G. Parsons, H. Troiani, M. Jose-Yacamán, *Langmuir*. 19 (2003) 1357–1418.
- [41] Prasad TNVKV, E. Elumalai, *J. Trop. Biomed.* 1 (2011) 439–481.
- [42] J.L. Huang, Q.B. Li, D.H. Sun, Y.H. Lu, Y.B. Su, X. Yang, *Nanotech.* 18 (2007) 6766–6770.
- [43] S.S. Shankar, A. Ahmad, M. Sastry, *Biotechnol. Prog.* 19 (2003) 1627–1658.
- [44] J. Kesharwani, K.Y. Yoon, J. Hwang, M. Rai, *J. Bionano. sci.* 3 (2009) 39–44.
- [45] S.P. Chandran, M. Chaudhary, R. Pasricha, A. Ahmad, M. Sastry, *Biotechnol. Prog.* 22 (2006) 577–660.
- [46] A.R. Vilchis, V. Sánchez, M.A. Camacho, R.M. Gómez, J.A. Arenas, *Mater. Lett.* 62 (2008) 3103–3108.
- [47] S.S. Shankar, A. Rai, A. Ahmad, M. Sastry, *J. Colloid. Interface. Sci.* 275 (2004) 496–502.
- [48] Sangeetha, G. et al, *Mater. Res. Bull.* 46 (2011) 2560–2566
- [49] C. Ramesh, *Curr. Nanosci.* 7(2011) 995–999
- [50] S. Gunalan, et al, *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 97(2012) 1140–1144.
- [51] *Nanotechnologies nanoparticules*. Paris, mai 2006
- [52] J.N. Tiwari, R.N. Tiwari, K.S. Kim, *Prog. Mater. Sci.* 57 (2012) 724–803.
- [53] P. Lignier, R. Bellabarba, RPR Tooze, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 1708–1728.
- [54] K. Gopalakrishnan, C. Ramesh, V. Raguathan, M. Thamilselvan, *Digest. J. Nanomater. Biostr.* 7 (2012) 833 – 839.
- [55] L. Wang, Thèse de doctorat, Université de Texas Arlington, 2006.
- [56] M.F. Al-Kuhaili, *Vacuum.* 82 (2008) 623–629.
- [57] W. Liu, G. Chen, G. He, W. Zhang, *J. Nanopart. Res.* 13 (2011) 2705–2713.
- [58] K. Zhang, C. Rossi, Ch. Tenailleau, P. Alphonse, J.Y. Chane-Ching, *Nanotech.* 18 (2007).
- [59] R.V. Kumar, Y. Diamant, A. Gedanken, *Chem. Mater.* 12 (2000) 2301–2305.
- [60] T. Ghodselaia, M.A. Vesaghia, A. Shafiekhanic, A. Baghizadehd, M. Lameii, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2008) 2730–2734.
- [61] B. Li, J. Qu, H. Liu, C. Hu, *Chemosphere* .68 (2007) 2153–2160.
- [62] O. Akhavan, H. Tohidi, A.Z. Moshfegh, *Thin Solid Films.* 517 (2009) 6700–6706.
- [63] M. Engin, F. Atay, S. Kose, V. Bilgin and I. Akyuz, *J. Elect. Mater.* 38 (2009) 787–796.
- [64] F. Bayansal, S. Kahraman, G. Çankaya, H.A. Çetinkara, H.S. Güder, H.M. Çakmak, *J. Alloys. Compd.* 509 (2011) 2094–2098.

- [65] A. Ogwu, T. Darma, E. Bouquerel, J. Achiev. Mater. Manufact. Eng. 24 (2007) 172–179.
- [66] K. Borgohain, S. Mahamuni, J. Mater. Res. 17 (2002) 1220–1223.
- [67] M. Yang, J. He, X. Hu, C. Yan, Z. Cheng, Environ. Sci. Technol. 45 (2011) 6088–6182.
- [68] Z. Yang, J. Xu, W. Zhang, A. Liu, S. Tang, J. Solid. State. Chem. 180 (2007) 1390–1396.
- [69] A.H. Jayatissa, K. Guo, A.C. Jayasuriya, Appl. Surf. Sci. 255 (2009) 9474–9483.
- [70] A. Ogwu, T. Darma, E. Bouquerel, J. Achiev. Mater. Manufact. Eng. 24 (2007) 172–179.
- [71] M. Vaseem, A. Umar, S.H. Kim, Y.B Hahn, J. Phys. Chem. 112 (2008) 5729–5734.
- [72] D. Chauhan, V. Satsangi, S. Dass, R. Shrivastav, Bull. Mater. Sci. 29 (2006) 709–725.
- [73] K. Zhou, R. Wang, B. Xu, Y. Li, Nanotech. 17 (2006) 3939–3982.
- [74] K. Zhou, Y. Li, Angew. Chem. 51 (2012) 602–615.
- [75] Z. Zhou, N. Tian, J. Li, I. Broadwell, S. Sun, Chem. Soc. Rev. 40 (2011) 4167–4252.
- [76] Jiasheng Xu, Dongfeng Xue, Acta. Materialia. 55 (2007) 2397–2406.
- [77] B.K. Meyer, A. Polity, D. Reppin, M. Becker, P. Hering, P.J. Klar, T. Sander, C. Reindl, J. Benz, M. Eickhoff, C. Heiliger, M. Heinemann, J. Blaesing, A. Krost, S. Shokovets, C. Mueller, C. Ronning, Phys. Status. Solid. B. 249 (2012) 1487–1509.
- [78] Q. Zhang, K. Zhang, D. Xu, G. Yang, H. Huang, F. Nie, C. Liu and S. Yang, Prog. Mater. Sci. 60 (2013) 208–337.
- [79] A. Mittiga, E. Salza, F. Sarto, M. Tucci, R. Vasanthi, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 163502–163504.
- [80] W. Siripala, L.D.R.D. Perera, K.T.L. De Silva, J.K.D.S. Jayanetti, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 44 (1996) 251–260.
- [81] Y. Nakano, S. Saeki, Shu; T. Morikawa, Appl. Phys. Lett. 94 (2009) 022111–022114.
- [82] J. Xue, Q. Shen, W. Liang, X. Liu, L. Bian, B. Xu, Surf. Coatings. Technol. 216 (2013) 166–171.
- [83] L. Zhang, L. McMillon, J. McNatt, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 108 (2013) 230–234
- [84] Y. Zhai, H. Fan, Q. Li, W. Yan, Appl. Surf. Sci. 258 (2012) 3232–3236.
- [85] Y.G. Zhang, L.L. Ma, J.L. Li, Y. Yu, Environ. Sci. Technol. 41 (2007) 6264–6269.
- [86] F.C. Akkari, M. Kanzari, Phys. Status Solidi A. 207 (2010) 1647–1651.
- [87] B.P. Rai, Sol. Cells. 25 (1988) 265–272.
- [88] R.N. Briskman, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 27 (1992) 361–368.
- [89] P.E. de Jongh, D. Vanmaekelbergh, J.J. Kelly, Chem. Commun. (1999) 1069–1070.
- [90] J. Zhang, J. Liu, Q. Peng, X. Wang, Y. Li, Chem. Mater. 18 (2006) 867–871.
- [91] H. Xu, W. Wang, W. Zhu, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 13829–13834.

- [92] B. White, M. Yin, A. Hall, D. Le, S. Stolbov, T. Rahman, N. Turro, S. O'Brien, *Nano Lett.* 6 (2006) 2095-2098.
- [93] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J.M. Taracón, *Nature.* 407 (2000) 496-499.
- [94] A. Mills, S. Lee, A. Lepre, I. P. Parkin, S. A. O'Neill, *Photochem. Photobiol. Sci.* 1 (2002) 865-868.
- [95] A. Fujishima, K. Honda, *Nature.* 238 (1972) 37-38.
- [96] Z. Zheng, B. Huang, Z. Wang, M. Guo, X. Qin, X. Zhang, P. Wang, Y. Dai, *J. Phys. Chem.* 113 (2009) 14448-14453.
- [97] G.K. Mor, O.K. Varghese, R.H.T. Wilke, S. Sharma, K. Shankar, T.J. Latempa, K.S. Choi, C.A. Grimes, *Nano Lett.* 8 (2008) 1906-1911.
- [98] S. Helali, Thèse de Doctorat, Université de Lyon, 2012.
- [99] C. Sarantopoulos, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique De Toulouse, 2007.
- [100] Z. Redouane Salah, Mémoire de magister, Université Mentouri Constantine, 2010.
- [101] N. Lamri. Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, 2010.
- [102] L. Zidani, Mémoire de Magister, Université de Batna, 2009.
- [103] J.M. Herrmann, C. Guillard, P. Pichat, *Catal. Tod.* 17 (1993) 7-20.
- [104] C. Guillard, H. Lachheb, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, J.-M. Herrmann, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 158 (2003) 27-36.
- [105] G. Rothenberger, J. Moser, M. Graetzel, N. Serpone, D.K. Sharma, *J. Amer. Chem. Soci.* 107 (1985) 8054-8059.

Chapitre II : Synthèse et caractérisation

Dans ce chapitre nous avons présenté les différentes techniques utilisées, pour réaliser ce travail, la synthèse et la caractérisation des nanostructures du Cu_2O .

II.1. Méthodes de synthèse des nanopoudres de Cu_2O

Parmi les méthodes de la chimie de solution couramment utilisées, nous citons:

II.1.1. La technique Sol-gel

Le procédé sol-gel, correspondant à l'abréviation «solution-gélification», il consiste tout d'abord en l'élaboration d'une suspension stable (sol) à partir de précurseurs chimiques en solution suite à des interactions entre les espèces en suspension et le solvant, ces « sols » vont se transformer en un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide.

Le passage par ces états intermédiaires sol et gel permet de mettre en forme le matériau final selon l'application à laquelle il est destiné : poudres, fibres, film minces ou encore matériaux massifs.

Cette méthode présente de nombreux avantages par rapport aux autres techniques de synthèse des nanopoudres d'oxyde métalliques. Elle permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Elle présente aussi certains inconvénients tels que le coût élevé des précurseurs de base, un faible rendement, des produits de faible densité (pour les matériaux à haute densité, une étape de recuit à haute température est nécessaire) et des résidus de carbone et autres composés, certains pouvant être dangereux pour la santé (pour les matériaux ultra purs, une étape de purification complexe est nécessaire).

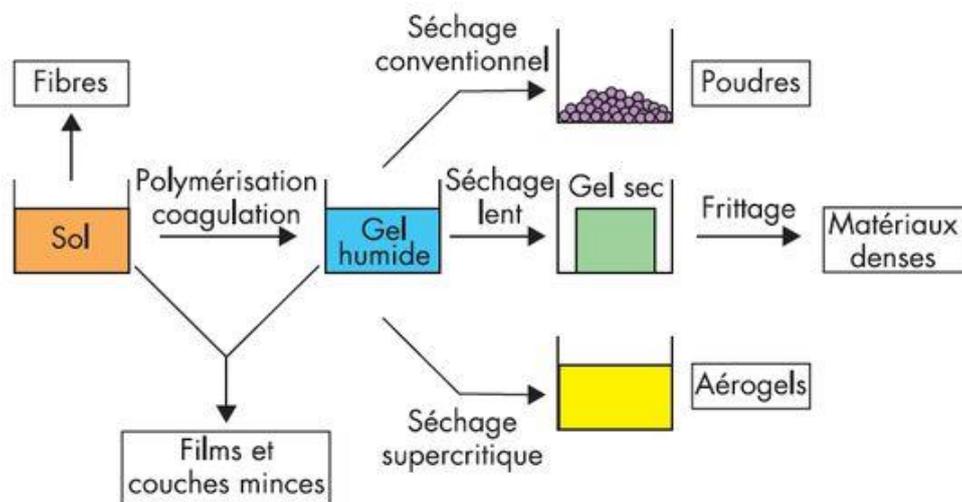


Figure II. 1. Principales étapes de synthèse d'un matériau par la voie sol-gel.

II.1.2. Précipitation chimique

Lors de la synthèse des nanoparticules inorganiques par la précipitation chimique, la cinétique de la nucléation et de la croissance des particules dans des solutions homogènes peut être ajustée par la libération contrôlée des anions et des cations. Un contrôle minutieux de la cinétique de précipitation peut entraîner des nanoparticules mono-dispersées. Il est donc important de contrôler les facteurs qui déterminent le processus de précipitation, tels que le pH et la concentration des réactifs et des ions. Les molécules organiques sont utilisées pour contrôler la libération des réactifs et des ions dans la solution pendant le processus de précipitation. La taille des particules est influencée par la concentration du réactif, le pH et la température. L'utilisation de la méthode de précipitation pour préparer les nanoparticules est très simple et directe [1].

II.1.3. Hydrothermal

C'est une méthode définie comme une réaction hétérogène des précurseurs solides mélangés dans l'eau et leur dissolution est réalisée sous pression dans un autoclave sous condition de pression et de température élevées. L'eau à des températures élevées joue un rôle essentiel dans la transformation du précurseur car la pression de vapeur est beaucoup plus élevée et la structure de l'eau à des températures élevées est différente de celle à la température ambiante. Les propriétés des réactifs, leur solubilité et leur réactivité, changent également à haute température. Pendant la synthèse des nanocristaux, des paramètres tels que la pression de l'eau, la température, le temps de réaction et le système de précurseur respectif peuvent être ajustés pour maintenir un taux de nucléation simultané élevé et une bonne distribution de taille.

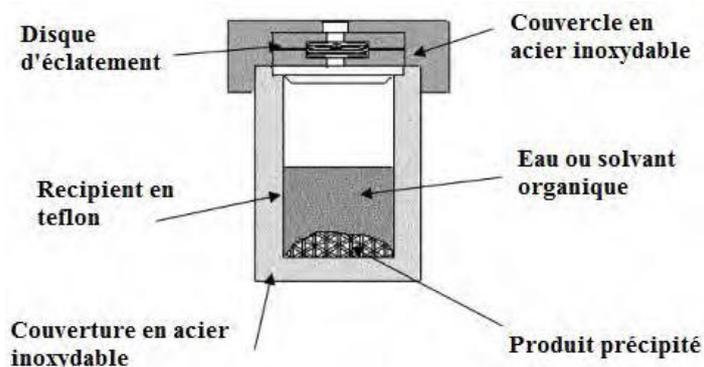


Figure II. 2. Schéma d'un autoclave utilisé pour la synthèse hydrothermal.

II.1.4. Biosynthèse des nanoparticules

Différentes méthodes physiques et chimiques ont été employées pour la synthèse des nanoparticules, mais ces méthodes conventionnelles sont liées avec diverses limitations telles que coûteuse, la génération de produits chimiques toxiques dangereux, etc., des espèces adsorbées en surface pouvant avoir des effets indésirables dans les applications médicales [2.3]. La nécessité de la biosynthèse des nanoparticules a augmenté lors que les processus physiques et chimiques étaient de plus en plus complexes et cher. Ainsi, à la recherche des voies moins coûteuses pour la synthèse des nanoparticules, les scientifiques ont utilisé les microorganismes puis les extraits de plantes pour la synthèse. Cette méthode a une capacité unique de la production des formes précises et des structures contrôlées des nanomatériaux. Elles sont écologiques et biocompatibles pour les applications pharmaceutiques.

Les trois étapes principales prises en considération pour la préparation des nanoparticules par la méthode de la chimie verte sont; le choix du solvant utilisé pour la synthèse, le choix d'un agent réducteur sain pour l'expérimentateur et le choix d'un matériau non toxique pour la stabilisation des nanoparticules.

Typiquement, la bioréduction à base des extraits de plantes consiste à mélanger la solution aqueuse de l'extrait de plante avec une solution aqueuse du sel métallique concerné. La réaction se produit à la température ambiante et elle est généralement complète dans quelques minutes. La transformation de la couleur pendant la réaction et la couleur finale de précipite indiquant la production du matériau désiré.

Les extraits des plantes peuvent agir à la fois comme des agents réducteurs et stabilisants dans la synthèse des nanoparticules [4]. On sait que la source de l'extrait de plante influe sur les caractéristiques des nanoparticules (Kumar et Yadav, 2009). Ceci est dû aux différentes concentrations de l'extrait et la combinaison des agents réducteurs organiques [5].

Il est bien connu que les caractéristiques des nanoparticules dépendent de la nature de l'extrait de la plante, de sa concentration, de la concentration du sel métallique, de pH, de la température et du temps de réaction [6].

Les biomolécules présentes dans les plantes telles que les protéines, les acides aminés, les vitamines, les polyphénols, les polysaccharides, les terpénoïdes, les acides organiques, etc. sont responsables de la synthèse des nanoparticules [7].

Par rapport aux autres procédures, la synthèse verte présente plusieurs avantages tels que:

- Simple et rapide.
- Bon prix et rentable.
- Bonne stabilité des nanoparticules.
- L'utilisation des produits écologiques non toxiques.
- Facile à manipuler.
- Disponibilité de diverses sources renouvelable (nature de plante, agents réducteurs).
- Compatible pour les applications pharmaceutiques et biomédicales [8].

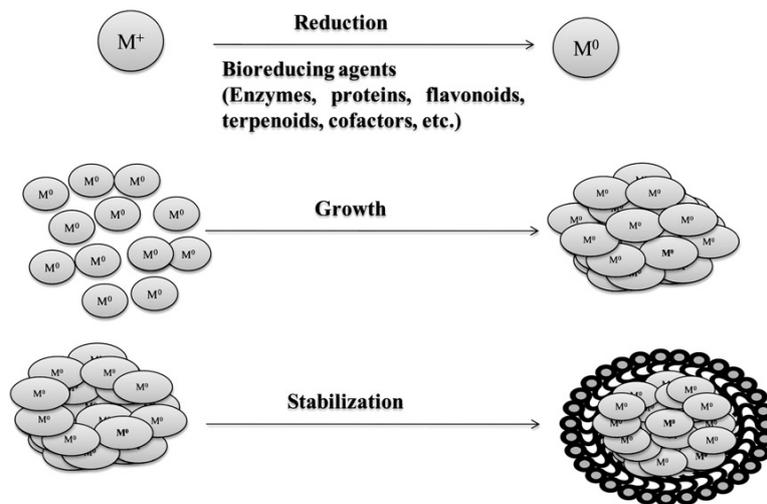


Figure II. 3. Mécanisme de synthèse des nanoparticules [9].

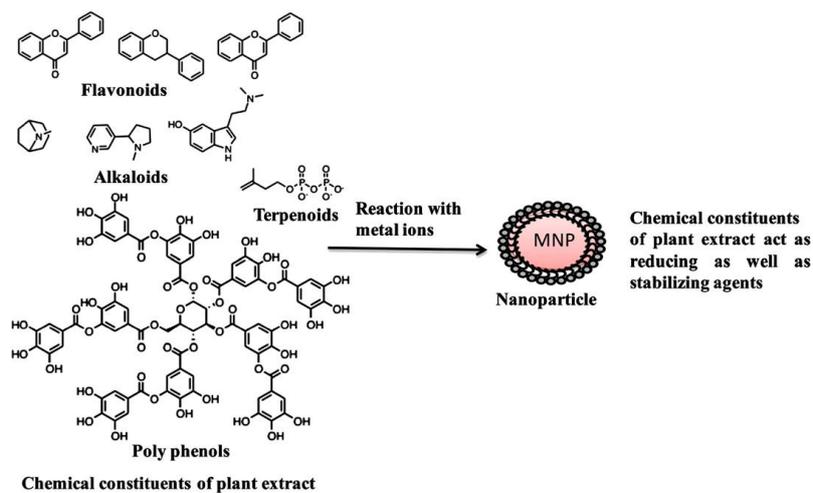


Figure II. 4. Composants phytochimiques réducteurs [9].

II.1.4.1. La plante *Aloe barbadensis* Miller

II.1.4.1.1. Description

Le nom botanique d'Aloe vera est *Aloe barbadensis* miller, plus souvent connue sous le nom d'Aloe vera, il est classé parmi les 420 espèces de la famille des Liliaceae, mais il a aussi été désigné comme ayant sa propre famille, les Aloaceae, qui regroupe actuellement plus de 360 espèces d'Aloe. [10]. C'est une plante arborescente de couleur verte atteindre de 2 à 3 mètres de haut, elle est caractérisée par des feuilles charnues épineuses sur les bords pouvant atteindre entre 60 et 90 cm de long et disposée en rosette sur une forte tige [10].

II.1.4.1.2. La feuille

La feuille est la partie de l'Aloe vera la plus utilisée, une écorce en recouvre la totalité, sous cette écorce, une couche mince vasculaire se présente sous forme de gel jaune. Puis, à l'intérieur se trouve une pulpe blanche. Il est donc possible de différencier trois parties distinctes [10] - L'écorce - La sève (ou latex) - La pulpe

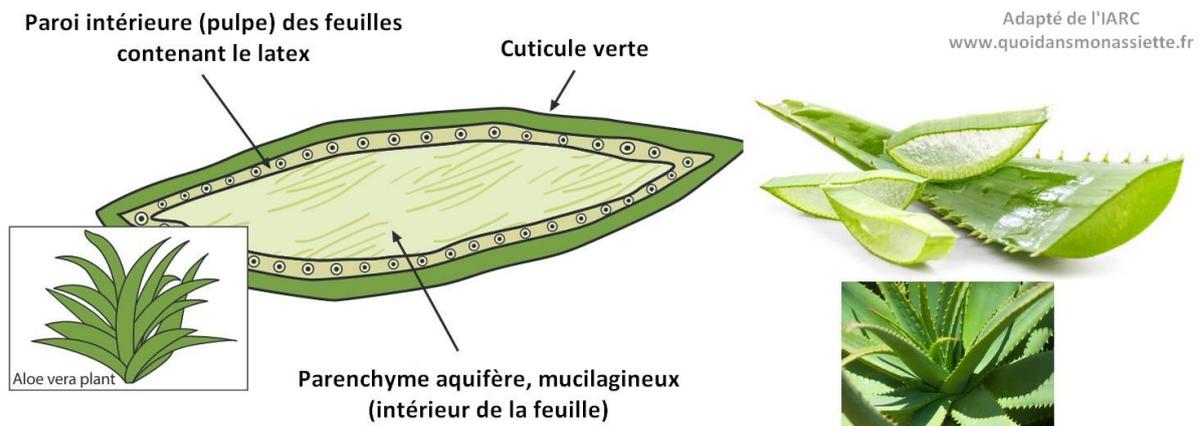


Figure II. 5. Plante de l'Aloe barbadensis Miller

II.1.4.1.3. Composition

La composition de l'Aloe vera n'est pas encore totalement établie. Il est très difficile de donner la composition exacte de ce gel car il est composé de plus de 200 substances [11] et dépend du milieu de vie de la plante (climat, région, pesticides...) ainsi que de la méthode d'obtention du gel [12]. Généralement, l'analyse phytochimique (qualitative et quantitative) de l'extrait de l'Aloe vera a montré que les constituants chimiques majoritaires sont: tannin,

phlobatannins, saponin, flavonoïdes, stéroïdes, terpénoïdes, saccharides de glycoprotéines. Les composés phénoliques sont les deuxièmes principales substances présentes dans l'Aloe vera [13].

a) Saccharides

Le gel d'Aloe vera est constitué de 70% de saccharides et polysaccharides [14] et en particulier en chaînes linéaires de glucose et de mannose nommées polymannanes à cause de la grande présence de mannose. Ces polysaccharides forment le système colloïdal responsable de la viscosité et de l'opacité du gel. Les deux composants majoritaires, l'acémannane (ratios différents de glucose et de mannose) et le mannose-6-phosphate sont réputés pour être anti-inflammatoires, cicatrisants et stimulants pour le système immunitaire. D'autres saccharides sont aussi présents mais en plus faibles quantités. D'après une étude de 1999 [14], il y aurait 53% de mannose, 27% de glucose, 3,5% de galactose et de très faibles quantités d'arabinose et de xylose. La présence d'acide uronique (13%) démontre de réactions d'oxydation dans la plante tout comme lors de différentes expérimentations.

b) Autres substances

De nombreuses autres substances seraient présentes dans le gel d'Aloe vera. Dans l'extrait sec, il y aurait notamment 7,3% de protéines, des vitamines (B1, B2, B6, C, E, D, A...), 15,4% de minéraux (Na à 3360 mg/100g, Ca à 3319 mg/100g, Mg à 1536 mg/100g et K à 4060 mg/100g), jusqu'à sept enzymes (amylase, carboxypeptidase, catalase...) ainsi que des substances à bas poids moléculaires dont 7% de lipides (cholestérol, acide salicylique, acide urique, stéroïdes...) [15,16].

II.1.4.2. La plante *Opuntia ficus indica* ou figuier de barbarie

II.1.4.2.1. Description

L'*Opuntia ficus indica* (figuier de barbarie), est une plante de famille Cactaceae, elle est organisée en cladodes, couramment appelés « raquettes ». Les cladodes présentent une surface verte ovales et aplatis de 30 à 40 cm de long sur 15 à 25 cm de large et de 1,5 à 3 cm d'épaisseur.

II.1.4.2.2. Composition chimique

La composition chimique des cladodes ou raquettes (feuilles de figuier) varie en fonction de l'endroit de la culture, la saison et l'âge de la plante.

Le mucilage de la plante contient du D-glucose, du D-galactose, du L-arabinose, D-xylose, L-rhamnose et D-galacturonique et acides glucuroniques (Samahy et al., 2006). L'*Opuntia indica* contient une protéine de masse moléculaire de 6,5 kDa. De plus la détermination de pourcentage des sucres a montré que les hexoses sont présents à 8-85% w / w et les pentoses à 0.98% w / w. Bien que le flavonoïde isorhamnétine et son glucoside soient mentionnées comme des composants flavonoïdes des fleurs, cependant, la pendulétine, la lutéoline, le kaempférol, la quercétine, la quercétine et la rutine ont été isolés et identifiés. D'autres rapports ont indiqué que les plantes de la famille des Cactaceae contiennent des flavonol 3-O-glycosides (quercétine, kaempférol et isorhamnetin), dihydroflavonoles, les flavonones et les flavanonoles [17].

II.1.4.2.3. Présentation de la plante

- Nom : figuier de barbarie
- Nom scientifique : *Opuntia ficus indica*
- Nom berbère : El hendi, sabara , karmouss nsarra
- Nom français : figuier de barbarie, le nopal, figuier d'inde
- Nom anglais : prickly pear



Figure II. 6. Raquette (Cladode)

II.2. Synthèse des nanoparticules des oxydes de cuivre

Les méthodes biologiques utilisant les micro-organismes ou les extraits de plantes sont plus efficaces. L'intégration des principes de la chimie verte à la nanotechnologie pour la synthèse des nanoparticules est une exigence actuelle. Dans ce travail nous avons synthétisé des nanoparticules de Cu_2O par la méthode de la chimie verte utilisant deux différents extraits de plante, le premier est une décoction des feuilles d'*Aloe vera* (ALE) bien refroidie et filtrée, le deuxième est l'extrait aqueux des feuilles de figuier de barbarie (*Opuntia ficus indica*), nous avons aussi synthétisé des nanoparticules par une autre méthode qu'on considère comme étant écologique utilisant des différentes concentrations de D glucose.

II.2.1. Synthèse des nanoparticules Cu_2O par l'extrait d'*Aloe vera*(ALE)

II.2.1.1. Etude de l'effet de l'extrait de plante

II.2.1.1.1. Préparation de l'extrait

Les feuilles d'*Aloe vera* sont collectées de jardin de l'université Constantine au mois d'Octobre. Les feuilles sont lavées soigneusement avec l'eau distillée, puis coupées en petits morceaux. Juste après, ces fines pièces sont bouillies dans l'eau distillée pendant 10 minutes, finalement, la solution est filtrée et stockée à moins de 5 °C pour être utilisée dans la biosynthèse de nanoparticules d'oxyde cuivreux Cu_2O .

Différentes concentrations des extraits aqueux d'*Aloe vera* sont préparées à partir de 0,25 à 3,5 g/ ml.

II.2.1.1.2. Synthèse de Cu_2O

Dans cette procédure biologique «bottom-up», les nanoparticules sont formées à partir des atomes et des molécules pour former les premières nanostructures. Les nanoparticules d'oxyde cuivreux (Cu_2O) sont synthétisées par une méthode de synthèse écologique. La figure II. 7. montre la synthèse des nanoparticules de Cu_2O . Pratiquement, nous avons préparé différentes solutions contenant plusieurs concentrations des extraits d'*Aloe vera* (0.25, 1.5, 2.5, 3.5 g / ml) et une quantité fixe de sulfate de cuivre (0,5 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 100 ml d'extrait aqueux d'*Aloe vera*), ensuite, 40 ml de solution de NaOH 2M est ajouté goutte à goutte à la solution. Les mélanges réactionnels sont maintenus sous agitation magnétique vigoureuse à 130 °C, après 25 min, des précipités de briques rouges

apparaissent, indiquant la formation de Cu_2O . Les précipités sont recueillis et lavés avec l'eau distillée et l'éthanol plusieurs fois, enfin, le résultant est séché à 90°C pendant 7 h.

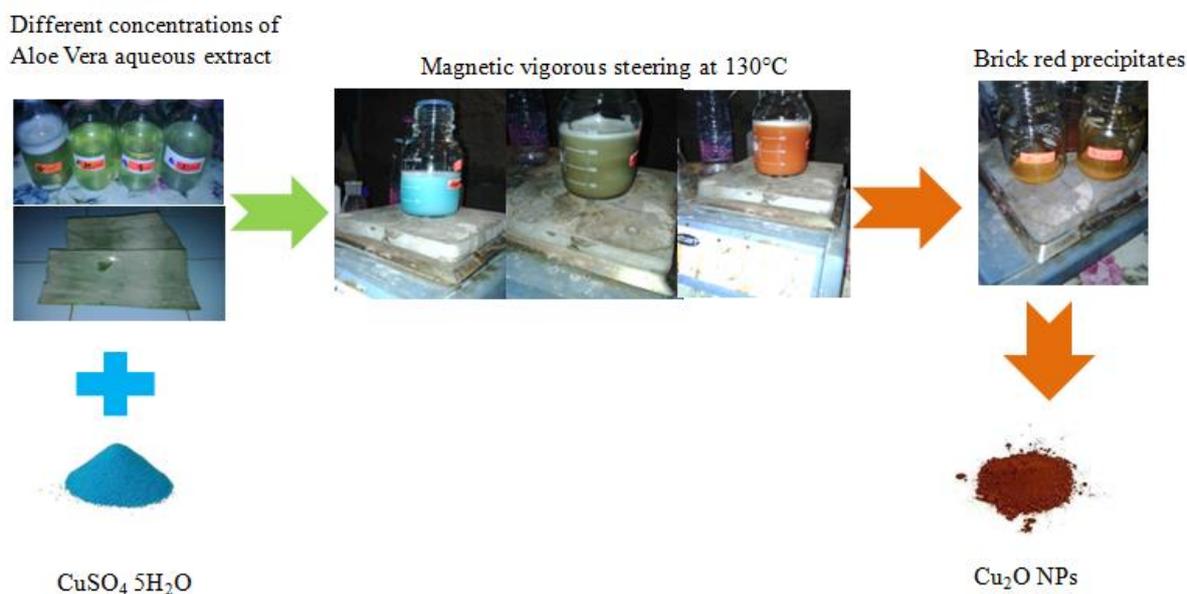


Figure II. 7. Synthèse des nanoparticules de Cu_2O .

II.2.1.2. Etude de l'effet de la concentration du précurseur (sulfate de cuivre penta hydraté)

Nous avons préparé quatre flacons de l'extrait de plante (ALE) de concentration 3.5g/ml par la même méthode précédente (décoction).

Le sulfate de cuivre penta-hydraté ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) avec différentes concentrations (0.02 , 0.05 , 0.1 , 0.2 M) est dissous dans 100 ml de l'extrait de plante (ALE), puis le mélange est placé sur un agitateur magnétique à 130°C pendant quelques minutes, 2 M de NaOH est ajouté goutte à goutte, un précipité bleu est produit et la couleur a progressivement changé en rouge brique, le Cu_2O s'est formé. Le précipité est lavé par l'éthanol pour se débarrasser les impuretés, puis la poudre de Cu_2O est obtenue après un séchage à 90°C pendant 6 à 7 heures.

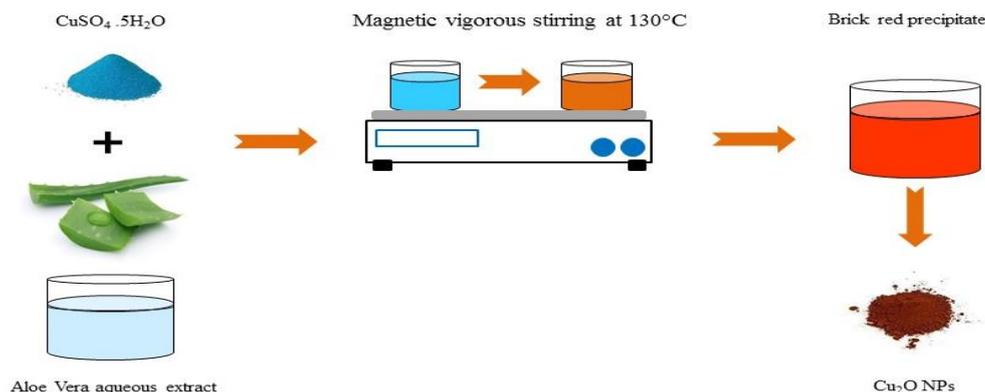


Figure II. 8. Schéma de synthèse des nanoparticules de Cu₂O.

II.2.2. Synthèse des nanoparticules Cu₂O par l'extrait de feuille figuier de barbarie

II.2.2.1. Préparation de l'extrait

La plante est collectée de la commune Messaoud BOUDJERIOU de la Wilaya de Constantine, en Algérie. 500g des feuilles sont lavées correctement et coupées en petits morceaux, puis nous avons les broyé. La solution résultante est filtrée pour éliminer toute matière particulière restante. Le filtrat est stocké à température ambiante pour la synthèse des NP des oxydes de cuivre.

Trois proportions volumiques d'extrait sont préparées (5%,10%,15%) comme suit:

5%: on verse 5 ml de l'extrait avec 95 ml d'eau distillée dans un verre de 100 ml.

10%: on verse 10 ml de l'extrait avec 90 ml d'eau distillée dans un verre de 100 ml.

15%: on verse 15 ml de l'extrait avec 85 ml d'eau distillée dans un verre de 100 ml.

II.2.2.2. Préparation des nanoparticules des oxydes de cuivre

Les nanostructures des oxydes de cuivre sont préparées par la méthode de précipitation en utilisant le sulfate de cuivre penta-hydraté (CuSO₄·5H₂O) comme un précurseur. La concentration de précurseur, la concentration de NaOH, la température d'agitation et le temps d'agitation sont fixés pendant les manipulations.

Sur une plaque chauffante à température constante 120 °C, on a mis une verrerie contenant 100 ml de la solution de l'extrait et 0,05 M du précurseur sous agitation magnétique. Après 3 minutes, on a ajouté une solution de 2 M de NaOH à la solution mère, une solution bleue

aqueuse est obtenue. La mixture reste sous agitation 30 minutes supplémentaires. Enfin, le précipité résultant est retiré et lavé avec l'eau distillée et l'éthanol. Une poudre noire a été obtenue après un séchage à 150 °C.

II.2.3. Synthèse des nanoparticules Cu₂O avec différentes concentrations de D glucose

Les nanoparticules de Cu₂O sont synthétisées comme suit: 0,499 g de CuSO₄·5H₂O (0.02 M) et différentes concentrations de D-glucose (0.02, 0.05, 0.1, 0.2M) sont complètement dissous dans 100 ml de l'eau distillée. La mixture est agitée à une température 130°C 40ml de NaOH 2M a été ajouté goutte à goutte. Une solution de Cu (OH) 2 de couleur bleue a été rapidement produite. Après agitation pendant 20 minutes, la couleur de la solution progressivement passé du bleu vers le rouge brique. Ensuite, elle a été séchée sous une température égale à 100° C pendant 4h 30min.

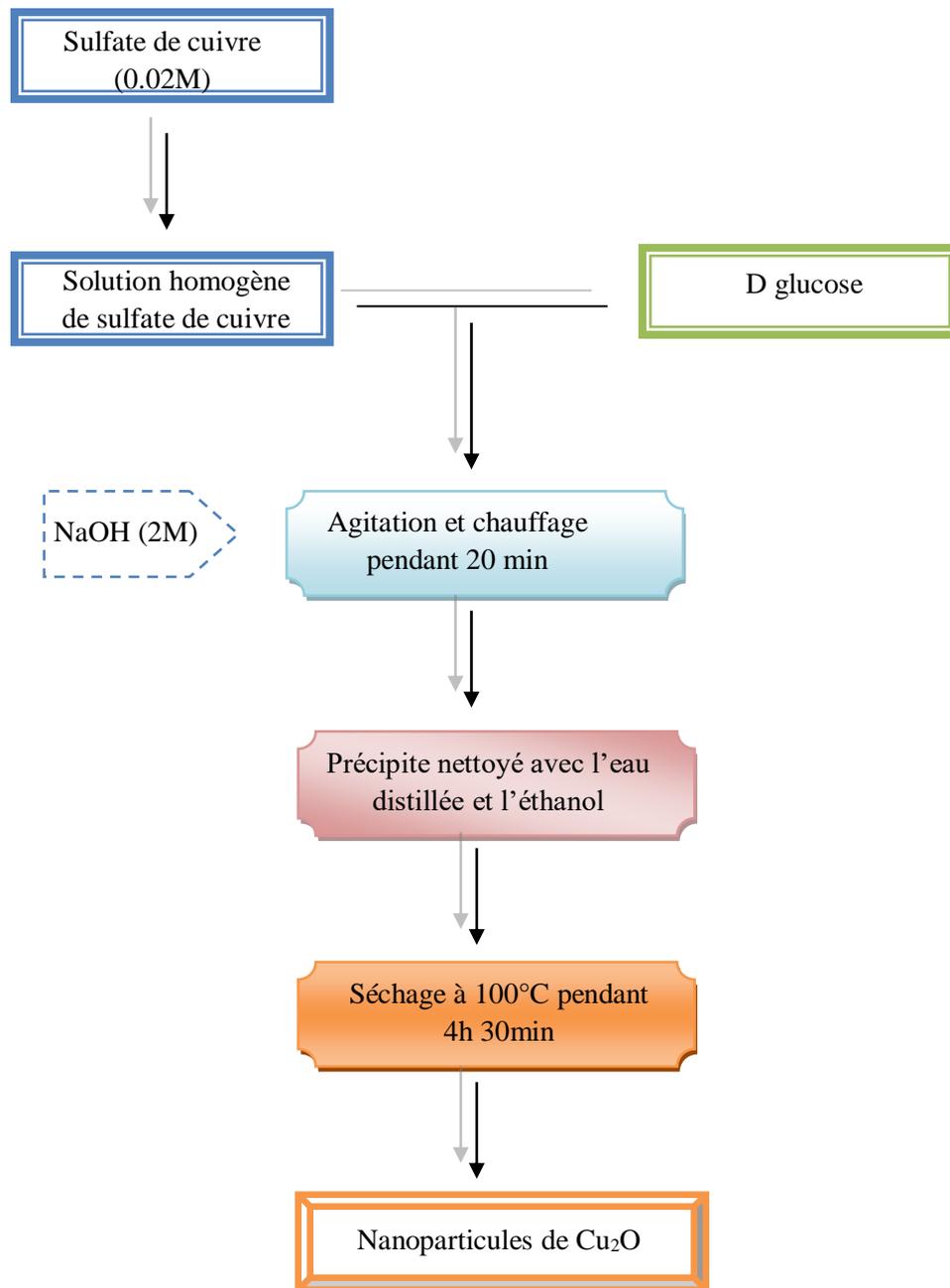


Figure II. 9. Synthèse des nanoparticules de Cu₂O avec différentes concentrations de D glucose

II.2.4. Test photocatalytique des nanoparticules

II.2.4.1. Les colorants organiques

Les colorants ont une grande importance dans les composés organiques synthétiques. Ils sont utilisés en grande quantité dans les industries: textile, encre, plastique, cosmétique, tannerie, et sont de ce fait des polluants industriels communs. Leurs rejets dans les systèmes aquatiques causent des dommages à l'environnement en raison de leur toxicité, ce qui impose leur traitement. Mais la complexité de ces polluants et leur couleur affectent énormément l'efficacité des traitements classiquement appliqués.

Parmi les progrès les plus récents, la photocatalyse hétérogène décrit une solution émergente aux problèmes de pollution des milieux aquifères, car pouvant dégrader la matière organique en produits élémentaires et moins toxiques.

II.2.4.2. Bleu de méthylène

Dans ce travail, nous sommes intéressés à la dégradation du bleu de méthylène (BM). Le bleu de méthylène est un composé organique de formule brute $C_{16}H_{18}ClN_3S$ et de masse molaire $319.85 \text{ g.mol}^{-1}$. Son nom UICPA est 3,7-bis- (diméthylamino) phenazathionium, Il est soluble dans l'eau et plus légèrement dans l'alcool. C'est un colorant sulfuré dans lequel deux noyaux benzéniques sont unis par un anneau fermé constitué d'un atome d'azote, d'un atome de soufre et de 4 atomes de carbone. Il est couramment utilisé comme un modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable [18].

Le bleu de méthylène présente trois bandes d'absorbance dans l'UV-visible d'intensité variable et localisées respectivement à 246 nm 293 nm et 662 nm.

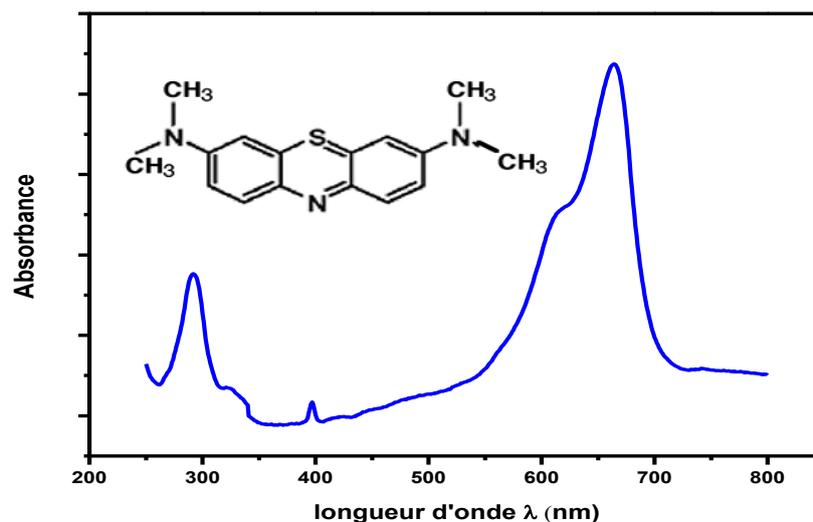


Figure II. 10. Spectre UV-visible du méthylène bleu (insérée) sa structure chimique.

II.2.4.3. Evaluation de l'activité photocatalytique

Pour évaluer l'activité photocatalytique des nanoparticules de Cu_2O obtenues nous avons suivi la dégradation du colorant bleu de méthylène (BM) à température ambiante sous irradiation lumineuse par simulateur solaire ($100 \text{ mW} / \text{cm}^2$, modèle 16S-300-002, avec filtre AM 1.5) en fonction du temps. La distance entre la source et l'échantillon était fixée à 17 cm. La concentration initiale de la solution de BM est $C_0 = 10 \text{ mg/L}$, 0,4 mg du photocatalyseur (Cu_2O) est ajouté à la solution de BM afin d'activer le processus de dégradation. La variation de la concentration de la solution de BM irradiée est mesurée après 3 min toutes les 1 min par l'absorbance de colorants qui absorbe dans le visible, leur pic d'absorption est situé à 662 nm en utilisant un spectrophotomètre UV-Visible (JASCO 670-V).

II.3. Techniques de caractérisations

Pour étudier l'évolution et la croissance des nanoparticules nous avons réalisé une série de caractérisations. La morphologie obtenue a été étudiée par la microscopie électronique à balayage (MEB), la structure cristalline, la taille moyenne des cristallites ont été déterminées par la diffraction des rayons X (DRX). La qualité de la composition chimique du matériau synthétisé a été caractérisée par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). En fin les propriétés optiques ont été effectuées par la spectrophotométrie UV-Visible.

II.3.1. La Microscopie électronique à balayage (MEB)

II.3.1.1. Principe

La caractérisation par la microscopie électronique à balayage (MEB) est la plus utilisée parmi les autres techniques de microscopie parce qu'elle ne nécessite aucune préparation préalable de l'échantillon qu'on veut analyser [19]. Au travers de l'analyse des signaux émis au cours des interactions électrons-matière, elle permet de décrire tous les aspects du solide : topographie, liaisons chimiques, distances entre atomes proches voisins, caractéristiques de polarisation et de relaxation des diélectriques, ...

Dans le cas de la microscopie à balayage (MEB), les images de surface sont faites, soit avec les électrons secondaires (topographie de l'échantillon), soit avec les électrons rétrodiffusés (image de l'échantillon) [20]. Les électrons secondaires faiblement énergétiques proviennent d'une profondeur limitée de l'ordre de 50 Å, ce qui fait qu'ils donnent des renseignements topographiques de la surface (principale utilisation du MEB). Les électrons rétrodiffusés sont plus énergétiques que les électrons secondaires et proviennent d'une profondeur plus importante de la cible (1000Å à 2000Å).

De plus, les microscopes sont équipés d'un spectromètre à rayons X à énergie dispersive (EDX), pour étudier la composition chimique présentes au sein de l'échantillon (via le signal des rayons X).

II.3.1.2. Conditions d'analyse de nos échantillons

Les micrographies MEB obtenues dans notre travail ont été enregistrées sur un microscope à balayage FEI Quanta 200F.

II.3.2. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation non destructive, c'est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. Cette technique permet d'obtenir des informations sur la nature cristalline (monocristalline, polycristalline, amorphe) des matériaux sous forme massive ou en couche mince, elle nous permet aussi d'identifier la phase cristalline et la taille moyenne des cristallites composant l'échantillon.

II.3.2.1. Principe

Le principe de cette méthode s'appuie sur la loi de Bragg. Cette technique est composée d'un générateur dont le rôle est l'alimentation du tube des rayons X. Seulement 1% de l'énergie fournie par le tube est transformée en rayons X alors que le reste (99%) est transformé en chaleur.

Dans ce cas, lorsque l'échantillon tourne d'un angle θ , le détecteur tourne à son tour d'un angle 2θ . Le détecteur ne collecte que les rayons diffractés par les plans cristallins (hkl) sous un angle θ vérifiant la loi de Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

Avec:

d: la distance entre les plans (hkl)

θ : l'angle incident entre le faisceau incident et les plans diffractants du matériau.

n: (nombre entier) représentant l'ordre de diffraction.

λ : la longueur d'onde monochromatique de l'anticathode utilisée.

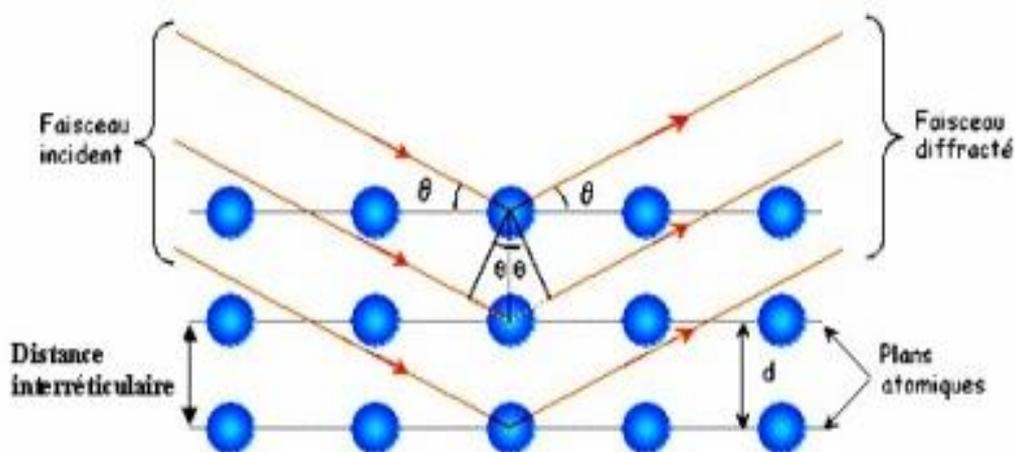


Figure II. 11. Illustration de la loi de Bragg

A fin de ne laisser passer que la raie k_{α} moyenne, le diffractomètre est muni d'un filtre monochromateur (en Ni). Un équipement électronique permet la conversion signal-spectre, lors de la saisie. Après amplification et intégration, on obtient un diagramme $I(2\theta)$ formé de pics correspondant aux raies de réflexion (hkl).

La taille des cristallites est déduite à partir des diagrammes de diffraction des rayons X, on peut calculer la taille moyenne des cristallites (D) à partir de la largeur à mi-hauteur β (FWHM) du pic de diffraction enregistré en 2θ utilisant la formule de Scherrer [21]:

$$\Phi = k\lambda / B \cos\theta \quad (1)$$

Avec :

Φ : taille des cristallites (nm)

K : constante de Scherrer dont la valeur est proche de 1 ($K \sim 0.9$).

λ : longueur d'onde des rayons X ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$)

B : la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction

θ : angle de diffraction.

L'indexation des plans par les indices de Miller (hkl) se fait à travers la comparaison des valeurs 2θ mesurées et les valeurs 2θ répertoriées dans les fiches JCPDS et aussi avec logiciel Match.

II.3.2.2. Conditions opératoires

L'échantillon à analyser est placé au centre d'un goniomètre et irradié par un faisceau des rayons X monochromatique. Les enregistrements radiocristallographiques ont été effectués à l'aide d'un diffractomètre de type D8 Focus, Bruker avec une anticathode de cuivre $\text{Cu } K\alpha$ ($\lambda_{\text{Cu}K\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$). L'indexation des plans par les indices de Miller (hkl) se fait à travers la comparaison des valeurs 2θ mesurées et les valeurs 2θ répertoriées dans les fiches JCPDS et aussi avec le logiciel Match.

II.3.3. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier FT-IR

II.3.3.1. Principe

La spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR pour Fourier Transformed Infrared Spectroscopy) est une technique non destructive qui permet d'obtenir des informations sur les liaisons présentes au sein d'un matériau et de les quantifier [22]. Cette technique est basée sur l'interaction d'un rayonnement électromagnétique IR avec le matériau étudié à différentes fréquences [23].

Chaque bande d'absorption du spectre infrarouge correspond à une vibration caractéristique d'un dipôle, ce qui rend la FTIR très sensible à la composition chimique des matériaux analysés. La fréquence à laquelle apparaît une bande d'absorption caractéristique de la vibration d'un dipôle est fonction de la masse des atomes en jeu, mais aussi de la nature de la vibration.

II.3.3.2. Conditions expérimentales

Les spectres infra rouge enregistrés sont effectués à l'aide d'un spectromètre IR à transformée de Fourier de type JASCO 7800 en mode de réflexion totale atténuée (ATR en anglais). Les échantillons ont été analysés dans la gamme de fréquence 400 - 4000 cm^{-1} avec une source irradiant dans le moyen IR.

II.3.4. Spectrophotométrie UV-Vis

II.3.4.1. Principe

La Spectrophotométrie UV-Visible est une technique de caractérisation optique non destructive. Elle nous permet d'étudier les propriétés optiques de l'échantillon à analyser comme la transmission, l'absorption de la lumière et l'estimation du gap optique.

La spectrophotométrie ultraviolet-visible s'applique à des groupements d'atomes qui absorbent le rayonnement électromagnétique dans le domaine ultra-violet (200 nm – 400 nm) et dans le visible (400 nm – 800 nm).

Les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électroniques d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Chacune des transitions (ou saut d'énergie), nécessite l'absorption d'un quantum d'énergie et si cette énergie provient d'une radiation électromagnétique, il y aura une relation directe entre la longueur d'onde et la transition particulière qu'elle génère.

Le spectre d'absorption permet à la fois l'identification (analyse qualitative), et l'estimation (analyse quantitative) d'un composé.

Dans le cas des échantillons solides (poudre) on doit faire appel à la mesure de la réflectance diffuse, les particules solides ne sont pas mises en suspension dans un liquide, mais utilisée directement sous forme de poudre placée dans un porte-échantillon. Le spectrophotomètre est alors équipé d'une sphère intégrante, permettant de tenir compte des signaux réfléchis et diffusés. Les valeurs de la réflectance peuvent être reliées à l'absorbance du solide par la méthode de Kubelka-Munk [24] avec l'expression:

$$\alpha = F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

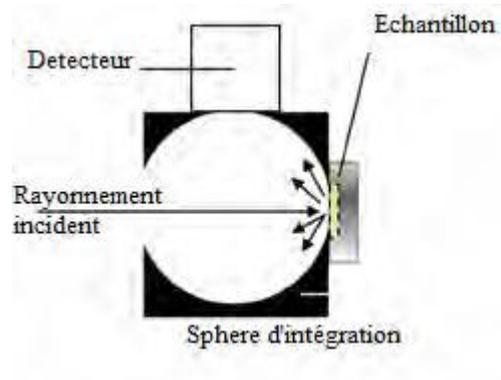


Figure II. 12. Principe de la réflectance diffuse.

II.3.4.2. Conditions expérimentales

Le spectrophotomètre utilisé dans cette étude est du type Jasco V-670 en mode transmission et absorption équipé d'une sphère d'intégration type ILN-725 pour les mesures de la réflectance en utilisant BaSO₄ comme référence.

Références

- [1] C. Burda, X.Chen, R.Narayanan, M. A. El-Sayed, *Chem. Rev.* 105 (2005) 1025-1102.
- [2] K.S. Kavitha, Syed Baker, D. Rakshith, H.U. Kavitha, H.C. Yashwantha Rao, B.P.Harini and S. Satish, *Int. Res. J. Biological Sci.* 2(6) (2013) 66-76.
- [3] Parashar, U.K.S., S.P. & Srivastava, A., *Dig.J.Nanomater.Biostruct.* 4(1) (2009) 159-166.
- [4] Kumar V, Yadav SK, *J Chem Technol Biotechnol.* 84 (2009) 151-157.
- [5] Mukunthan K, Balaji S, *Int J Green Nanotechnol.* 4 (2012) 71–80.
- [6] Dwivedi AD, Gopal K. *Colloids Surf A.* 369 (2010) 27-33.
- [7] K.Brajesh et al, *Bioinorg. Chem. Appl.* (2014) 1-7.
- [8] N. Topnani, S.Kushwaha, T. Athar, *Mater. Sci. Eng.* (2010) 67-73.
- [9] Amit Kumar Mittal, Yusuf Chisti, Uttam Chand Banerjee, *Biotechnol. Advan.* 31 (2013) 346–356
- [10] ESHUN, K.; HE, Q, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 44 (2004) 91–96.
- [11] R. Rodríguez; J.Darias Martín,; C.Díaz Romero, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 50 (2010) 305–326.
- [12] S.Choi, M. H.Chung, *Semin. Integr. Med.* 1 (2003) 53–62.
- [13].Laura Soriano,ALOE VERA, Université Québec, 2016.
- [14] A. Femenia, E. S. Sánchez, S. Simal, C.Rosselló, *Carbohydr. Polym.* 39 (1999) 109–117.
- [15] M. D.Boudreau, F. a Beland, *J. Environ. Sci. Health. C. Environ. Carcinog. Ecotoxicol. Rev.* 24 (2006) 103–154.
- [16] P. Atherton, *Nurs. Stand.* 12 (1998) 49–52.
- [17] Manpreet Kaur, Amandeep Kaur and Ramica Sharma, *J. Appl. Pharm. Sci.* 02 (07) (2012) 15-18
- [18] F. Huang, L. Chen, H. Wang, Z. Yan, *J. Chem. Eng.* 162 (2010) 250–256.
- [19] Wetzig, “In situ Scanning Electron Microscopy in Materials Research” ed by K. Wetzig and D. Schulze (1995), chap.2.

[20] D. C. Joy, “Scanning Electron Microscopy” volume 2A “Characterization of Materials” part I volume editor: E. Lifshin “Material Science and Technology” ed. by R. W. Cahn, P. Haasen and E. J. Kramer (1992), chap3.

[21] T. Pauporté, E. Jouanno, F. Pellé, B. Viana, P. Aschehoug, J. Phys. Chem. 113 (2009) 10422-10431.

[22] Jérémy Barbé, thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie Paris VI, 2013.

[23] Amandine Andrieux Ledier, thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie Paris VI, 2012.

[24] W.H.Bragg, WW.L.Bragg, Proc.R.Soc.Lond.Math.Phys.Eng.Sci. 88 (1913) 428-438.

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Etude de l'effet de la concentration de l'extrait aqueux de l'Aloe vera

III.1.1. Analyse morphologique par la microscopie à balayage MEB

Pour étudier la morphologie des poudres préparées en fonction de la concentration de l'extrait de l'Aloe vera, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage (MEB) de type (Quanta 200F). La Figure III. 1. (a, b, c) montre les images des échantillons obtenus avec différents agrandissements. Il est bien clair, d'après les micrographies, la présence des différentes morphologies avec différentes tailles de particules lors l'augmentation de la concentration de l'extrait de plante (ALE). Pour une faible concentration de (ALE) égale à 0.25g/ml, les nanoparticules de Cu_2O présentent une structure octaédrique avec des petites faces carrées, la taille de ces particules est estimée de l'ordre de 1252 ± 12 nm, de même, on augmente la concentration de l'extrait à 1.5g/ml, une forme octaédrique est obtenue. La micrographie MEB correspondante à la concentration 3.5g/ml d'ALE présente des particules de forme sphérique avec une surface rugueuse et de taille 500 nm sous forme d'agglomérat.

Il est bien connu que les nanoparticules se mettent en contact l'une avec l'autre pour minimiser l'énergie de surface des plans cristallins et croissent le long des directions différentes avec un taux de croissance différent. Ceci va conduire l'évolution de la morphologie des particules [1, 2]. La transformation des morphologies tels que le polyèdre, l'octaèdre et l'octaèdre tronqué dépend du ratio, R (R est le ratio de taux de croissance le long de la direction $\langle 100 \rangle$ contre $\langle 111 \rangle$) [3]. Il est rapporté qu'un octaèdre parfait est formé quand le ratio (R_{Oct}) est 1.73. Tandis que, quand R est dans la gamme 0.8-1.73, l'octaèdre tronqué est formé. Si la quantité d'additif (la concentration d'ALE) augmente, les nanocristaux de Cu_2O germent dans toutes les directions cristallographiques pour former la structure sphérique (croissance isotopique) [4]. En effet, ces nanoparticules s'agrègent ensemble pour former des particules, c'est la raison pour laquelle nous avons des particules de 200, 500 et 1000 nm, de diamètre.

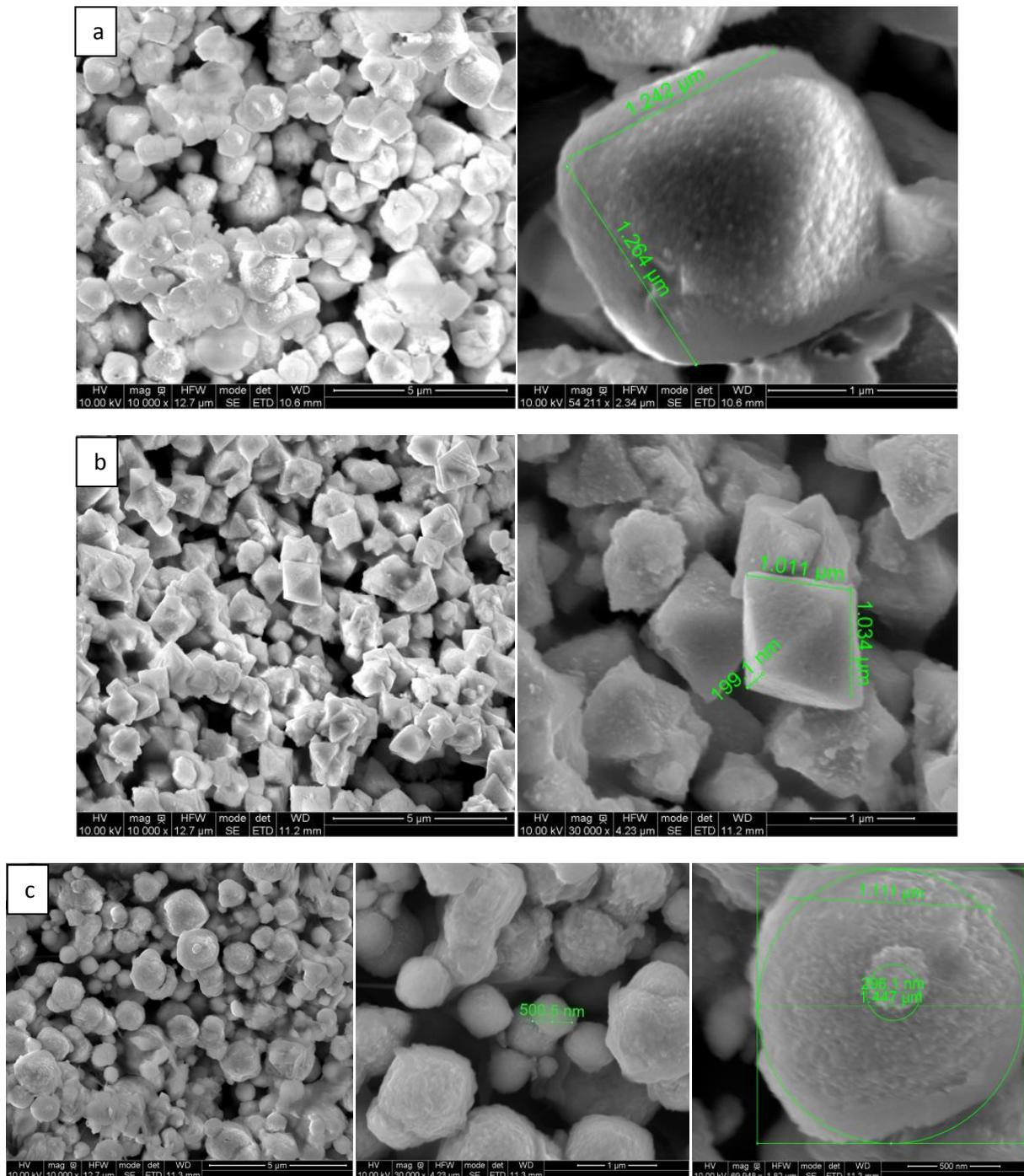


Figure III. 1. Images MEB des nanoparticules Cu_2O synthétisées avec différentes concentrations de l'extrait aqueux d'Aloe vera:(a) 0.25g/ml, (b) 1.5g/ml, (c) 3.5g/ml.

III.1.2. Analyse structurale par XRD

Pour étudier l'effet de la concentration de l'extrait de la plante (ALE) sur l'évolution de la structure cristalline des poudres d'oxyde de cuivre Cu_2O , nous avons utilisé un diffractomètre de type D8 Focus, Bruker avec une anticathode de cuivre $\text{Cu } k_\alpha$. La figure III. 2. présente les diagrammes de la diffraction des rayons X des échantillons obtenus. On constate la présence de sept pics correspondant aux angles (2θ): 29.7, 36.6, 42.6, 52.7, 61.7 et 73.9 associés respectivement aux plans cristallins (1 1 0), (1 1 1), (2 0 0), (2 1 1), (2 2 0), (3 1 1) et (2 2 2) indiquant la structure cubique de Cu_2O (AMCSD N°. 99-100-8925) [5]. De plus, aucun pic qui correspond à la phase CuO où Cu n'a été observé dans le diagramme de diffraction des rayons X des nanostructures élaborées. Par conséquent, ceci suggère que tous les échantillons obtenus sont des nanoparticules monophasées de cuprite Cu_2O . De même, on note que les nanoparticules d'oxyde de cuivre Cu_2O montrent une croissance préférentielle suivant l'orientation (111) par rapport aux autres plans. D'autre part, la taille moyenne des cristallites des nanopoudres est estimée par la méthode de Scherrer

$$\Phi = k\lambda / B \cos\theta \quad (\text{III. 1})$$

Avec :

Φ : taille des cristallites (nm)

K: constante de Scherrer dont la valeur est proche de 1 (K ~ 0.9).

λ : longueur d'onde des rayons X ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$)

B: la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction

Θ : angle de diffraction.

L'évolution de la taille des cristallites en fonction de la concentration du solvant (extrait d'Aloe vera) est illustrée dans la figure III. 3. On constate que la taille des cristallites est diminuée avec l'augmentation de la concentration de l'extrait jusqu'à 3.5g/ml.

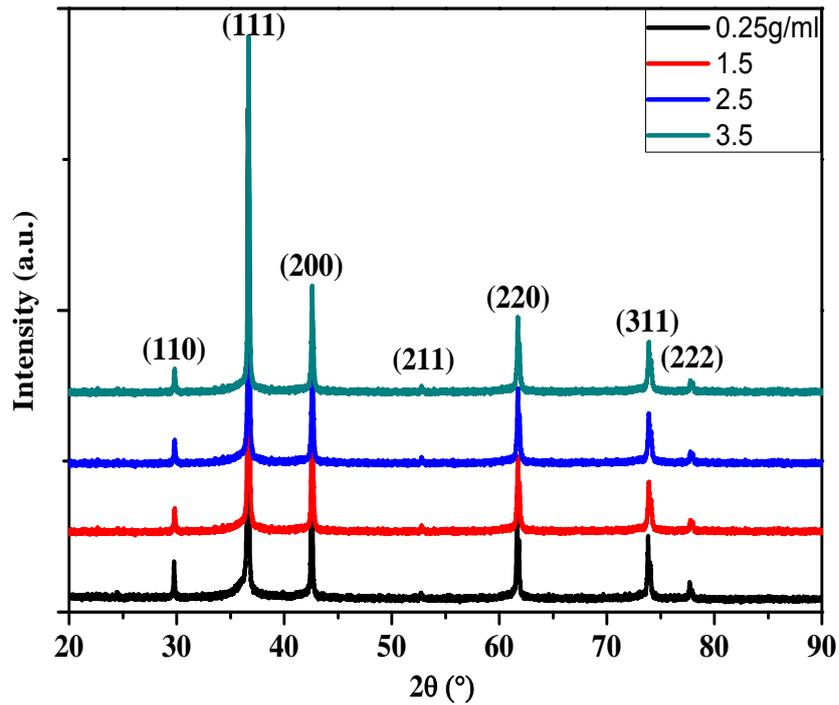


Figure III. 2. Diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons préparés avec différentes concentrations de l'extrait d'Aloe vera.

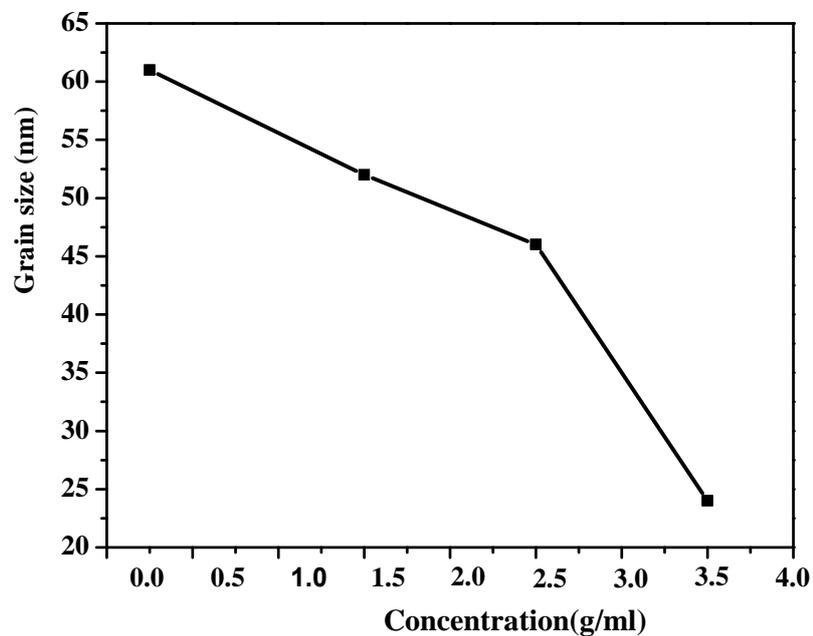


Figure III. 3. Variation de la taille des cristallites en fonction de la concentration de l'extrait de plante (Aloe vera).

III.1.3. Analyse par la spectroscopie infrarouge

La Figure III. 4. correspond à la spectroscopie infra rouge FT-IR des échantillons élaborés avec différentes concentrations de l'extrait de plante (ALE). A partir de ces spectres nous pouvons voir une bande caractéristique à 616 cm^{-1} correspond à la liaison Cu-O de la phase cristalline Cu_2O [6]. On constate aussi des bandes à 2915, 2852 due à la vibration d'élongation de la liaison C-H [7]. La bande à 1596 est attribuée à l'élongation de la liaison C=O. En revanche, les deux bandes localisées à 1413 et 1051 cm^{-1} dues à la formation des liaisons C-O et C-C respectivement. Alors que la bande située à 878 cm^{-1} est attribuée à l'élongation de la liaison C-O [8].

L'existence des bandes organiques peut être attribuée à l'adsorption des molécules d'Aloe vera sur l'oxyde de cuivre.

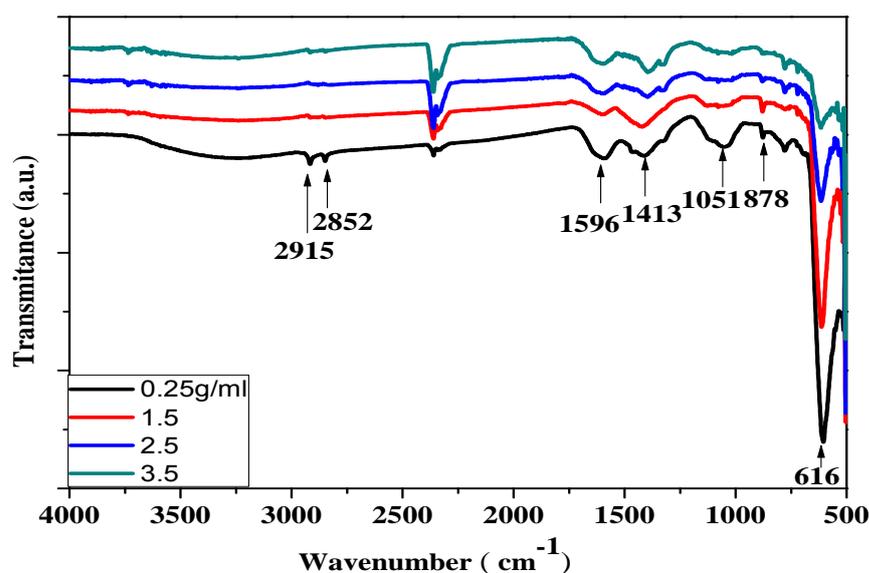


Figure III. 4. Spectres FT-IR des nanoparticules Cu_2O .

III.1.4. Analyse par spectroscopie UV-Visible

L'absorption optique des nanoparticules de Cu_2O a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible à double faisceau de type JASCO model : V- 670 à température ambiante, travaillant dans la gamme spectral UV-Visible allant de 200 à 800 nm. Les spectres d'absorption obtenus à différentes concentrations de l'extrait de plante Aloe vera

sont représentés sur la figure III. 5. On remarque que les spectres d'absorption des échantillons obtenus sont presque similaires avec des intensités différentes.

Les énergies de gap de Cu_2O ont été calculées utilisant l'Eq. (2) [9]:

$$E_g(\text{eV}) = \frac{1240}{\lambda_{\text{max}}(\text{nm})} \quad (\text{III. 2})$$

La variation de l'énergie de gap avec la taille des grains est montrée dans la figure III. 6. On constate que l'énergie de gap augmente de 2.50 eV à 2.62 eV avec la diminution de la taille des cristallites. Ce décalage dans les valeurs des énergies de gap par rapport à les valeurs des énergies de Cu_2O massif (2.17eV) sont attribuées aux effets de confinement quantiques causés par la faible taille des cristallites [10].

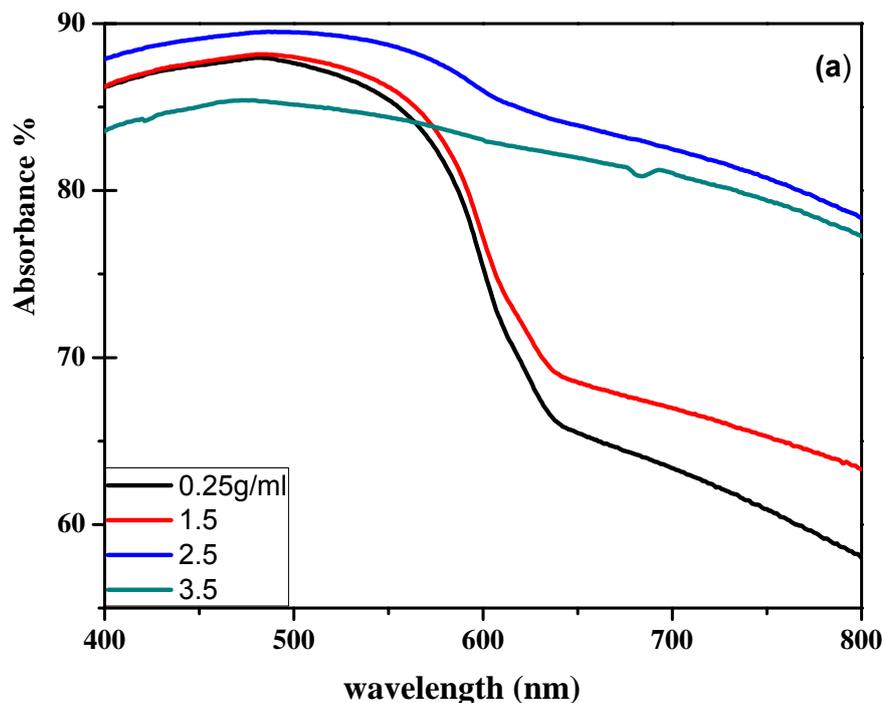


Figure III. 5. (a) spectres UV–Vis de Cu_2O avec différentes concentrations d'ALE

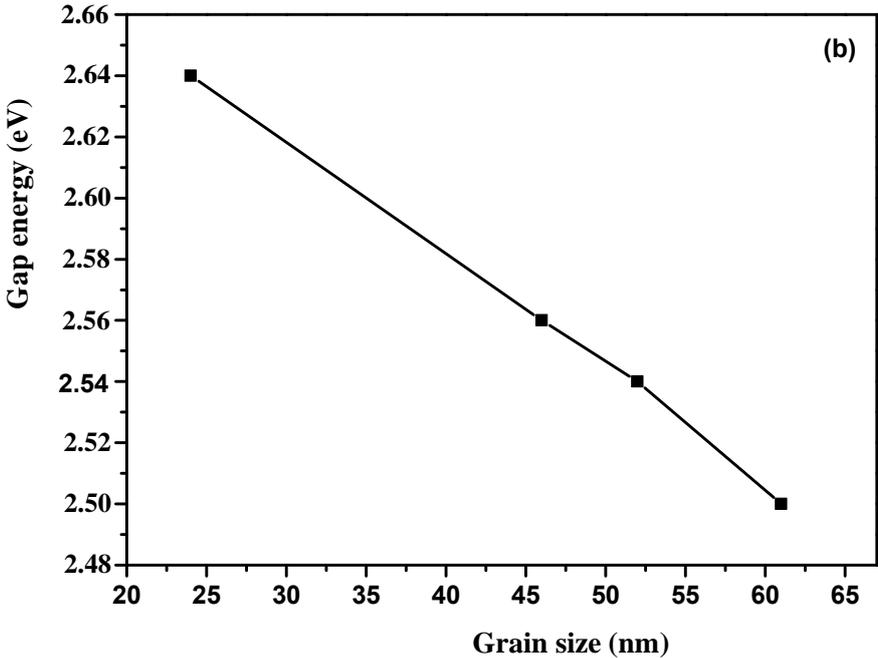


Figure III. 6. Variation de l'énergie de gap en fonction de la taille des cristallites.

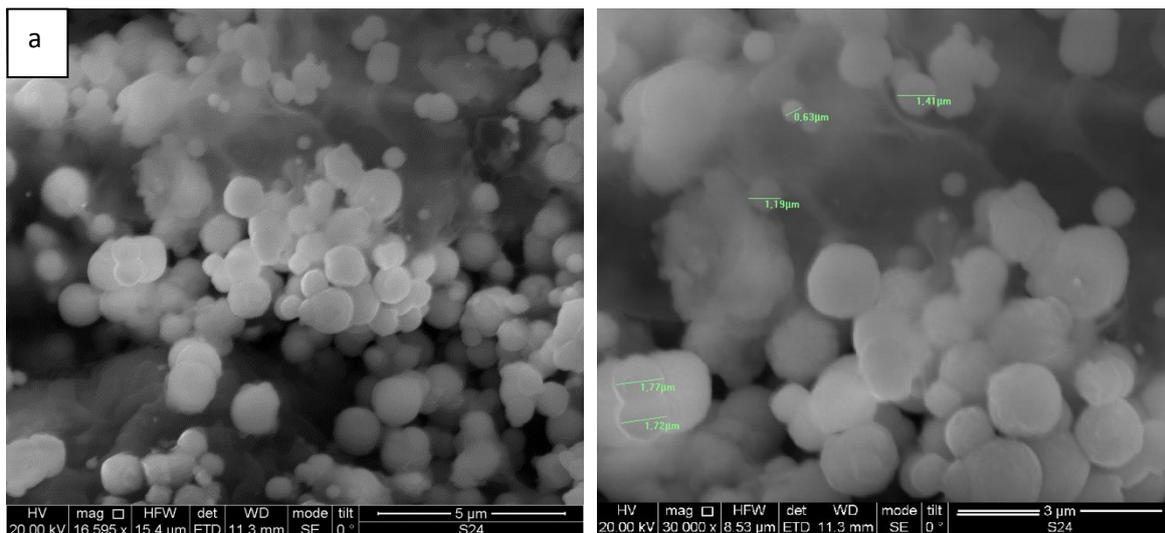
III.2. Etude de l'effet de la concentration de précurseur ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

III.2.1. Analyse morphologique par la microscopie à balayage MEB

La morphologie des échantillons élaborés a été étudiée par MEB. La figure III. 7. Montre l'évolution de la morphologie des poudres Cu_2O en fonction de la concentration de précurseur sulfate de cuivre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (0.02, 0.05, 0.1, 0,2 M) avec ses différentes agrandissements. A partir de ces micrographies, nous pouvons clairement voir des morphologies similaires de forme sphérique, on observe aussi une agglomération des nanoparticules sous forme des particules sphériques de taille micrométrique du aux agglomérations des nanoparticules. En effet, la forme sphérique des particules est générée lorsque la concentration de l'extrait de plante d'Aloe vera est 3.5g/ml, en raison de la forte couverture d'ALE sur tous les plans cristallins des nanocristaux de Cu_2O , conduisant à un mode de croissance isotrope et des particules sphériques [4].

De plus, si on compare, ces résultats avec les résultats précédents, on déduit que la concentration de l'extrait de la plante est le facteur responsable sur la forme des particules.

Nous avons aussi estimé, à partir des micrographies MEB, la taille des particules d'oxyde de cuivre Cu_2O en utilisant le logiciel Visiomètre. Pour une faible concentration de précurseur (sulfate de cuivre), la taille moyenne des agrégats est de 1000 nm, avec l'augmentation de la concentration de précurseur, on constate que la taille moyenne des particules augmente.



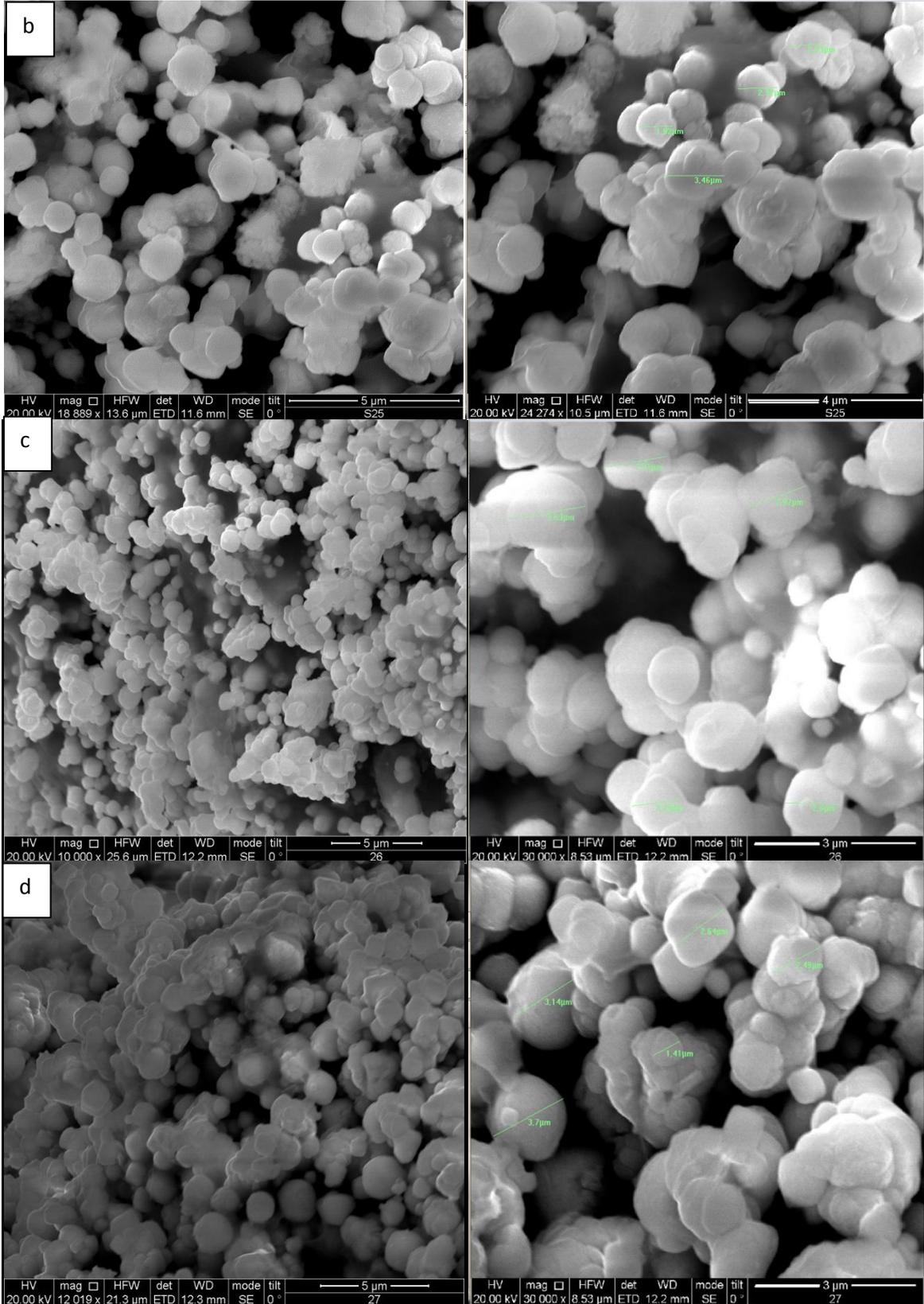


Figure III. 7. Micrographies MEB des poudres Cu_2O pour différents concentrations de précurseur: (a) 0.02M, (b) 0.05M, (c) 0.1M, (d) 0.2M.

III.2.2. Analyse structurale par XRD

On remarque que les diagrammes de diffraction des échantillons préparés à partir de l'extrait de feuilles d'Aloe vera avec différentes concentrations de précurseur présentent pratiquement les mêmes raies de diffraction correspond au Cu_2O . De même on remarque que les pics diffractés sont localisés à 2θ égal 29.76, 36.71, 42.50, 52.70, 61.72, 73.82, 77.89°, ils sont attribués aux plans cristallins: (1 1 0), (1 1 1), (2 0 0), (2 1 1), (2 2 0), (3 1 1) et (2 2 2) respectivement. Cependant, on remarque deux faibles pics localisés à 2θ égal 43.38, 50.05° attribués aux plans cristallins (111) et (200) qui ressemblent aux pics de cuivre pur (Cu) (AMCSD N° 99-101-3523). La taille moyenne des domaines diffractant est donnée par la relation de Scherrer (III. 1) [11]

Nous avons remarqué que la taille des cristallites augmente avec l'augmentation de concentration de précurseur, les résultats sont illustrés dans le tableau III. 1.

Concentration de précurseur (M)	morphologies	Taille des grains, Φ (nm)	Énergie de gap, E_g (eV)
0.02	Sphère	23	2.63
0.05	Sphère	44	2.62
0.1	Sphère	47	2.61
0.2	Sphère	49	2.60

Tableau III. 1. Morphologies, tailles des grains et les énergies de gap des nanoparticules Cu_2O .

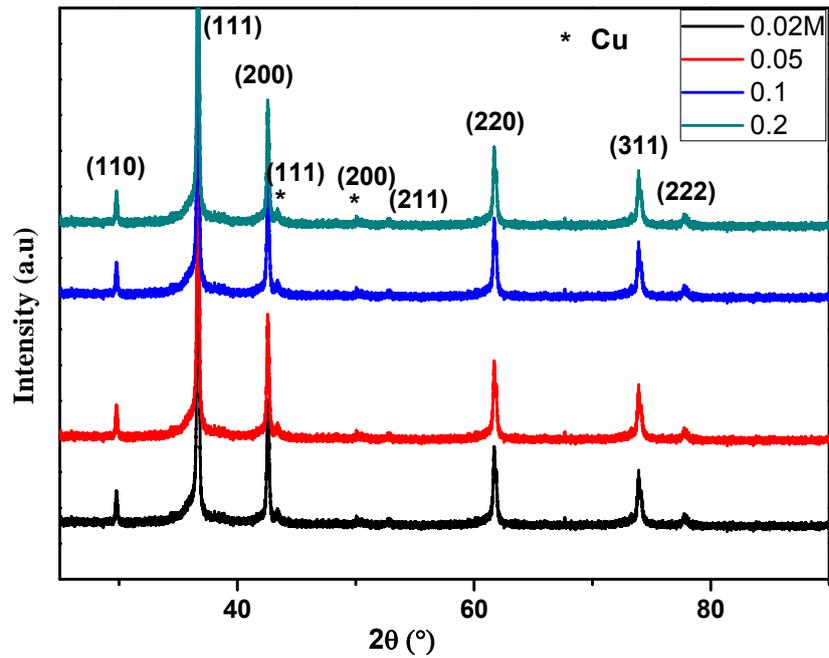


Figure III. 8. Diagrammes de diffraction des rayons X de la poudre Cu₂O synthétisée par différentes concentrations de sulfate de cuivre.

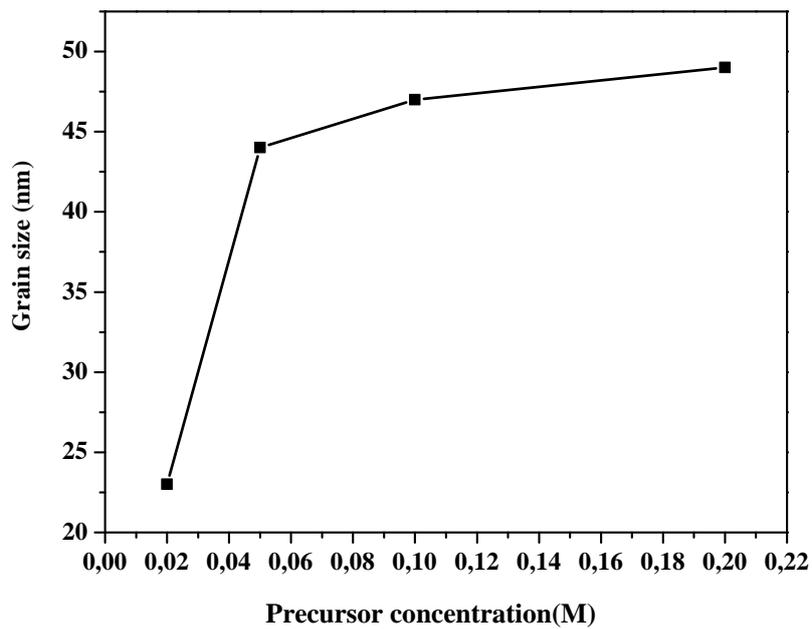


Figure III. 9. Variation de taille des cristallites en fonction de concentration de précurseur (CuSO₄·5H₂O).

III.2.3. Analyse par la spectroscopie infrarouge

La figure III. 10. représente les spectres FTIR enregistrés pour la poudre de Cu_2O synthétisée avec différentes concentrations de précurseur (sulfate de cuivre). On constate la présence deux bandes à 2912 cm^{-1} et à 2851 cm^{-1} qui correspond à la vibration d'élongation asymétrique et symétrique de la liaison C-H respectivement, tandis que la bande à 1598 cm^{-1} est attribuée à vibration d'élongation de la liaison C = O alors que les vibrations des liaisons C–O and C–C sont observées à 1413 et 1051 cm^{-1} respectivement, la bande localisée à 878 cm^{-1} due à la liaison C–O. De même on constate la présence d'une très forte bande à 609 cm^{-1} qui est attribuée à la vibration d'élongation du cuivre (I)–O (oxyde cuivreux) qui est d'accord avec la littérature [12,13,14]. Le spectre confirme aussi l'absence d'oxyde cuivrique (CuO), dont la bande est autour 530 cm^{-1} [13].

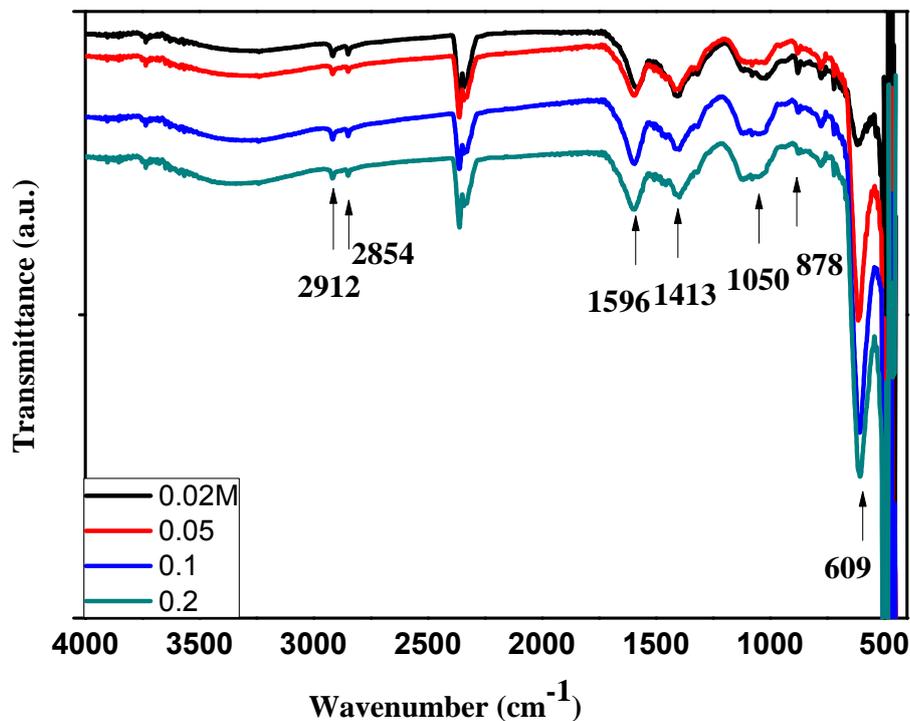


Figure III. 10. Spectres IR des nanoparticules Cu_2O .

III.2.4. Analyse par spectrophotométrie UV-Visible

Les spectres d'absorption optique des échantillons obtenus avec différentes concentrations de précurseur (sulfate de cuivre) sont représentés sur la figure III. 11. On peut observer une forte absorbance pour les poudres de Cu_2O dans l'intervalle $300 \leq \lambda \leq 600\text{ nm}$

due à l'excitation et à la migration des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction.

Nous avons aussi estimé l'énergie de gap des nanoparticules Cu_2O en utilisant la relation (III. 2), on remarque que les valeurs des énergies de gap sont proches de 2.63 à 2.6 eV.

En effet comme nous avons rapporté dans la figure III. 12., l'énergie de gap diminué en augmentant la taille de cristallites Cu_2O

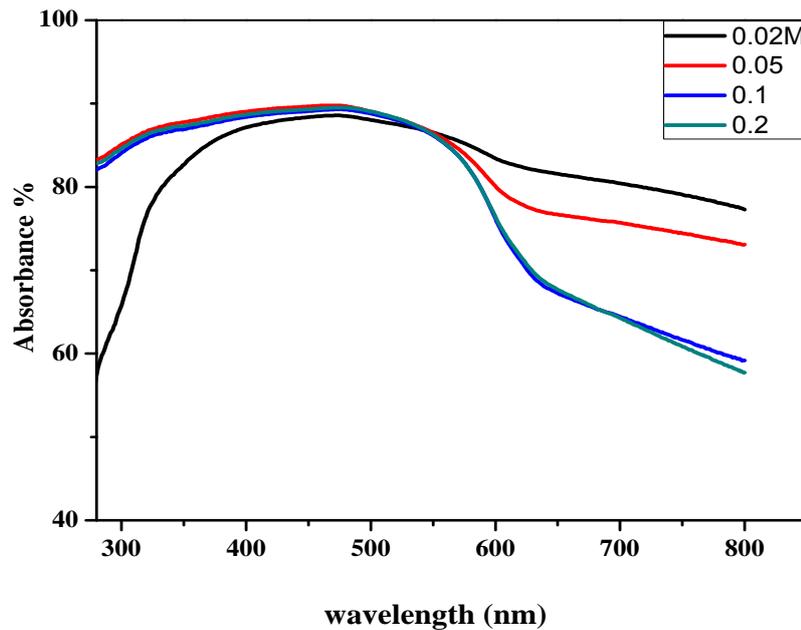


Figure III. 11. Spectres d'absorbance UV-Visible de la poudre Cu_2O .

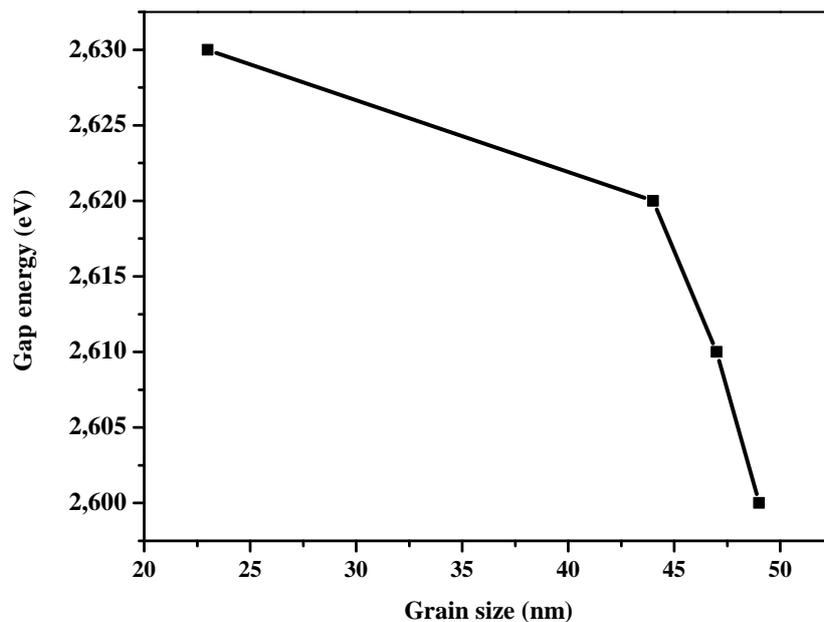


Figure III. 12. Variation de l'énergie de gap en fonction de la taille des cristallites.

III.3. Etude de l'effet de la concentration de l'extrait de feuille d'*Opuntia Ficus Indica*

III.3.1. Analyse morphologique par la microscopie à balayage MEB

L'étude de la morphologie des échantillons synthétisés a été réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type TESCAN VEGA TS 5130 MM, La figure III. 13. correspond à la micrographie MEB de l'échantillon synthétisé avec une concentration de 15% de l'extrait de plante. En première vue, nous avons constaté que la formation de ce qui semble être une forme pseudo-sphérique épineuse agglomérée. En effet, la formation des particules sous forme des sphères est due à la croissance isotrope des cristallites, par l'ajout de l'extrait, les nanoparticules de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ continue à germer et se développer en nanoparticules de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$, cependant, à la suite ces nanoparticules ont une énergie de surface supérieure, le système réactionnel n'est pas initialement en équilibre thermodynamique et toute énergie de ce système serait augmentée à cause de l'existence de nombreuses interfaces entre les deux phases (particules et solution). Ceci nous suggérons que ces nanoparticules de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ formées plus tard seront fixées à la surface des sphères de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ se sont formées pour diminuer l'énergie globale du système. Enfin, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ sphérique épineuse est formée. [15].

La formation de cette structure donne une haute surface spécifique, ce qui nous permet l'utilisation aux énormes applications, en particulier l'activité photocatalytique des nanoparticules.

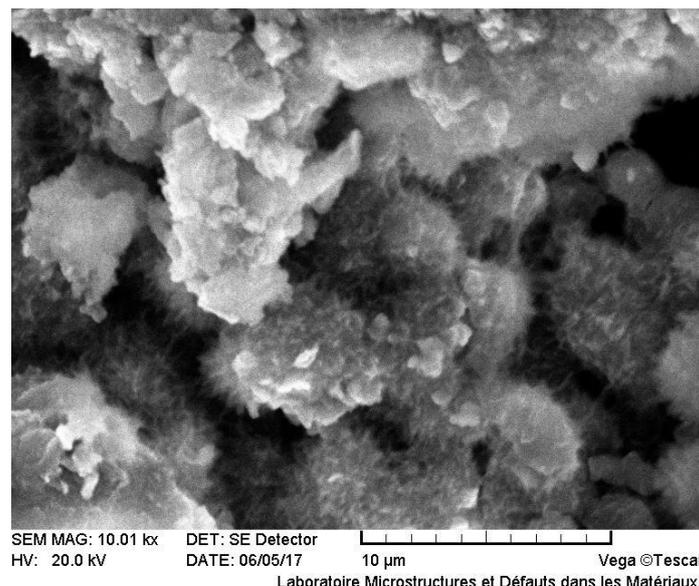


Figure III. 13.: Micrographie MEB de l'échantillon synthétisé avec une concentration de 15% d'extrait de plante.

III.3.2. Analyse structurale par XRD

Pour étudier l'évolution de la structure cristalline des poudres synthétisées en fonction de la concentration de l'extrait de plante (d'Opuntia Ficus Indica), nous avons utilisé un diffractomètre de type Phillips X'Pert fonctionnant avec une tension de 40 kV et une intensité de 20 mA. Une longueur d'onde CuK_α ($\lambda=1.5406\text{\AA}$) est utilisée. La figure III. 14. montre les diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons obtenus avec différentes concentrations.

En effet, on observe la présence de deux phases (bi-phase) stables, pour les concentrations de l'extrait de plante égales à 5%,10%,15% on constate la présence de cinq pics correspond aux angles: 36.51, 42.42, 61.55, 73.73° associées aux plans cristallins (111) (200) (220) (311) respectivement indiquant la structure cubique de Cu_2O (JCPDS ; N°77-0199). On remarque aussi la présence de huit pics, nous citons les plus intenses localisés à 2θ égale à 35.381° et 38.645° attribués au plans (002) et (111) respectivement de la structure monoclinique de CuO (JCPDS ; N°48-1548).

De même, on remarque la présence de deux autres phases métastables. les pics localisés à $2\theta= 19.92, 26.42, 37.76$ et 42.46° associés aux plans (002), (020), (220) et (200) correspond à la phase $\text{CuNa}_2(\text{OH})_4$ (JCPDS ; N°79-0696) .alors que les pics situés à $2\theta=23.61, 31.68$ et 34.24° correspond plans cristallins (110), (002) et (021) indiquant la phase $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (JCPDS ; N°80-0656).

Pour calculer les tailles des nanoparticules dans chaque échantillon pour chaque phase (Tableau III. 2) Nous avons utilisé l'équation Scherrer décrite dans les paragraphes précédents:

Phase				
Cu_2O	Concentration	5%	10%	15%
	hkl ($2\theta=36.51^\circ$)	111	111	111
	D (nm)	42	37	29
CuO	Concentration	5%	10%	15%
	hkl ($2\theta=38.64^\circ$)	-111	111	111
	D(nm)	19	18	19
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	Concentration	5%	10%	15%
	hkl($2\theta=23.61^\circ$)	/	110	110
	D (nm)	/	17	13

Tableau III. 2. Tailles des grains des phases dans les poudres élaborées.

Dans la phase Cu_2O , la taille des cristallites généralement diminuée avec l'augmentation de la concentration de l'extrait, tandis que la taille des cristallites des autres phases pratiquement reste inchangeable.

Les diagrammes de diffraction des rayons X identifient la formation des deux types d'oxyde de cuivre – cuprite (oxyde cuivreux) Cu_2O et ténorite (oxyde cuprique) CuO de tailles nanométriques.

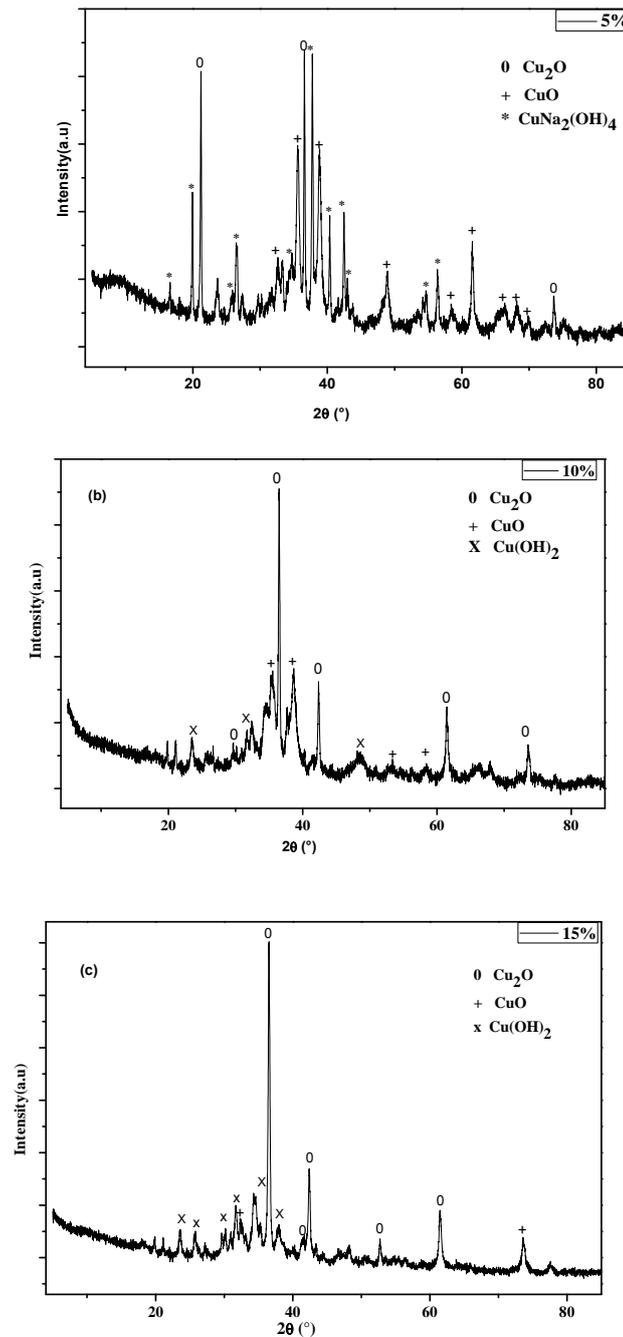


Figure III. 14. Diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons préparés avec différentes concentrations d'extrait de plante (a) 5%, (b) 10%, (c) 15%.

III.3.3. Analyse par la spectroscopie infra rouge

Nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge pour mettre en évidence les différentes liaisons existantes entre les différents éléments constituant notre matériau. La figure III. 15. montre les spectres infrarouges FT-IR des échantillons élaborés avec différentes concentrations de l'extrait de plante (d'Opuntia Ficus Indica). A partir de ces spectres, on constate la présence de deux faibles bandes à 619 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation du cuivre (I)-O (oxyde cuivreux) et à 532 cm^{-1} attribué à liaison Cu-O (d'oxyde cuivrique) de la phase cristalline CuO. Alors que la bande située à 878 cm^{-1} est attribuée à l'élongation de la liaison C-O, les bandes localisées à 1051 cm^{-1} et à 1328 cm^{-1} dues à la formation des liaisons C-N,-CH₃ respectivement. [16,17], on remarque aussi la présence d'une bande à 1422 cm^{-1} qui est associée à la liaison C-O, tandis que les deux bandes situées à 1596 et à 2915 cm^{-1} sont due à la formation de la liaison la C=O et C-H respectivement [18].

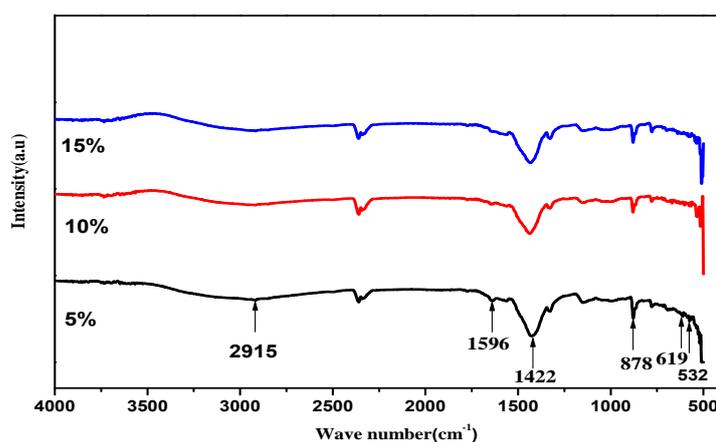


Figure III. 15. Spectres FT-IR de la poudre synthétisée avec différentes concentrations de l'extrait de plante.

III.3.4. Analyse par spectrophotométrie UV-Visible

La figure III. 16. montre l'absorption optique de la poudre Cu₂O/CuO synthétisée avec différentes concentrations de l'extrait de plante. A partir de ces spectres, on peut clairement voir la présence d'une forte absorption dans le visible ($A > 85\%$, $\lambda > 400\text{ nm}$). Vanheusden et al. (1996) ont décrit que l'émission UV est attribuée à la combinaison radiative entre les électrons dans la bande de conduction et les trous dans la bande de valence. Le paire électron-trou indique l'énergie de gap.

Le spectre de la réflectance acquis est converti en fonction Kubelka-Munk. Ainsi, l'axe vertical est converti en la quantité $F(R)$, qui est proportionnelle au coefficient d'absorption. Le coefficient α dans l'équation de Tauc est substitué par $F(R)$. Ainsi, dans l'expérience réelle, l'expression devient :

$$(h\nu F(R))^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (\text{III. 3})$$

Tel que:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad \text{Et} \quad \nu = \frac{c}{\lambda}$$

h : constante de Planck

c : la vitesse de la lumière

λ : la longueur d'onde.

Après la courbe de $(h\nu F(R))^{1/n}$ en fonction de $h\nu$ est dessinée, on peut déterminer l'énergie de gap en traçant la tangente au point d'inflexion sur la valeur $h\nu$.

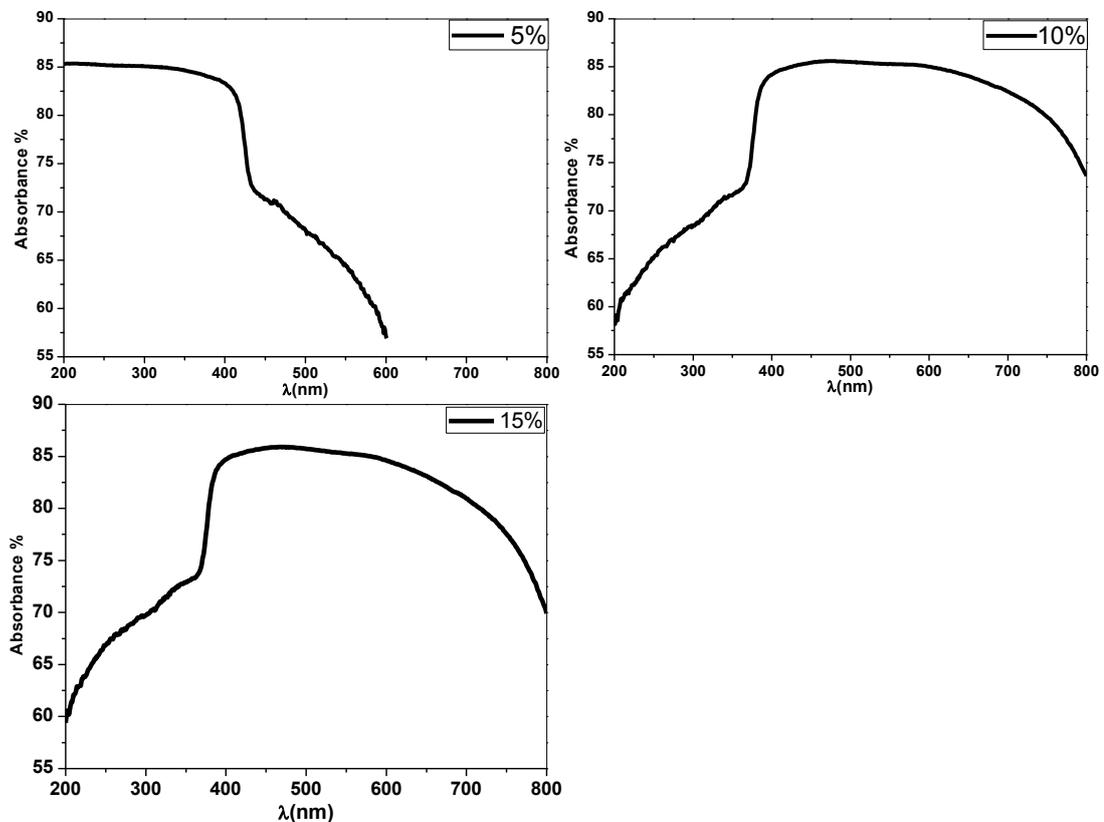


Figure III. 16. Spectres d'absorbance UV-Visible des poudres synthétisées.

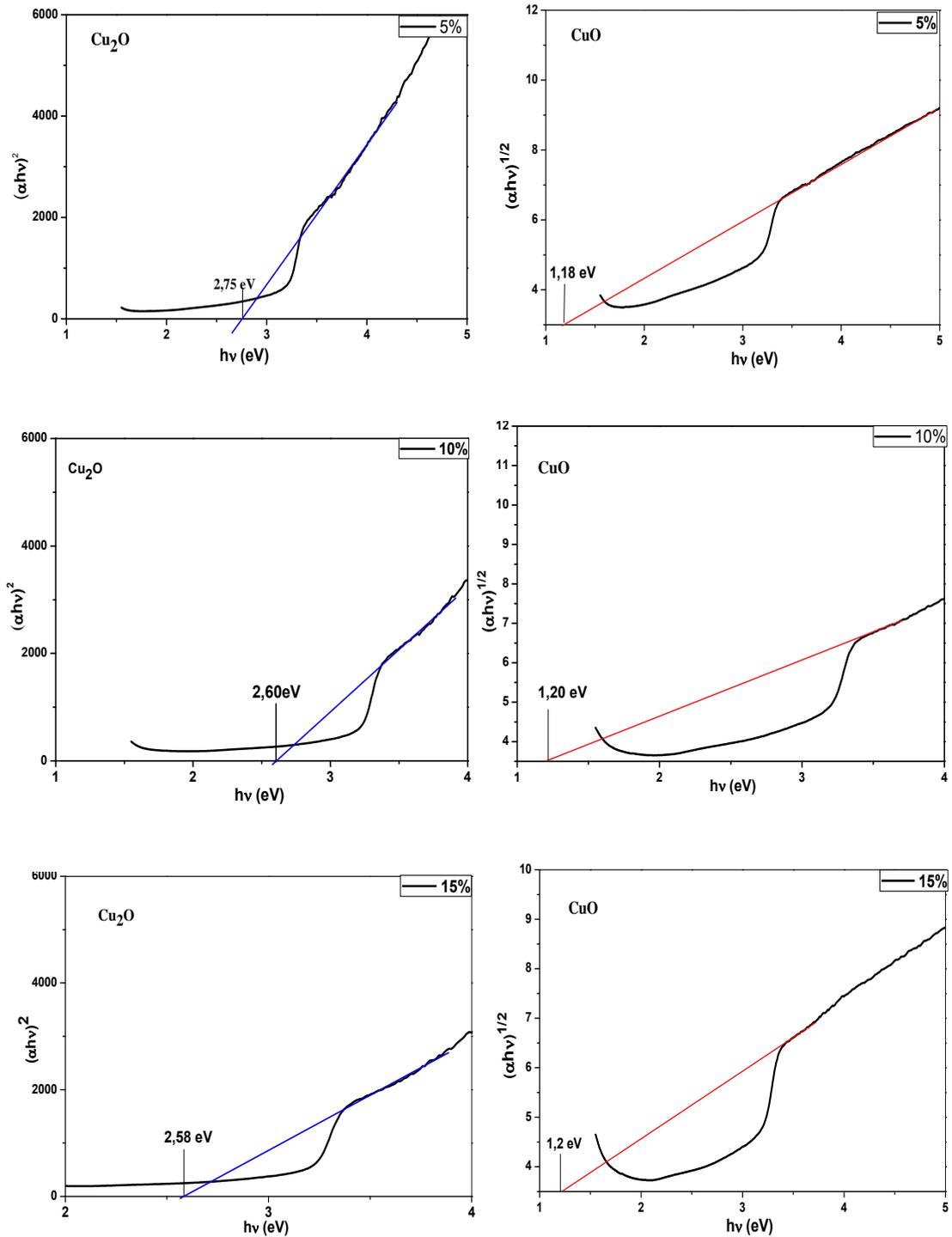


Figure III.17. Les énergies de gap des oxydes de cuivre pour des différentes concentrations d'extrait.

Le Cu_2O a un gap d'énergie directe ($n=1/2$), les valeurs de l'énergie de gap obtenues ($2.58\text{eV} \leq E_g \leq 2.75\text{eV}$) sont plus grandes que les valeurs relatives au matériau massif. En revanche, le CuO a un gap d'énergie indirecte ($n=2$), les valeurs de l'énergie de gap sont relativement grandes que les valeurs du matériau massif, ceci due à l'effet de la taille des grains.

III.4. Etude de l'effet de la concentration D-glucose pour la préparation d'oxyde de cuivre

III.4.1. Analyse morphologique par la microscopie à balayage MEB

Pour étudier l'évolution de la morphologie des échantillons en fonction de la concentration de D glucose, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage (MEB) de type (Quanta 200F). La figure III. 19. correspond à la micrographie MEB des échantillons préparés avec différentes concentrations de D glucose. On constate que pour une faible concentration de D glucose égale à 0.02M nous avons des particules agrégées sous forme octaédrique, en augmentant la concentration à 0.2M, nous avons remarqué que les particules ont subi un changement pour se présenter ainsi en des formes sphériques.

Il est rapporté que les taux de croissance des cristaux anisotropes conduisent aux structures non sphériques, qui sont généralement réalisées lorsque les énergies de surface libres des différents plans cristallographiques sont différentes. Cependant, des études récentes ont montré que l'adsorption sélective des molécules et des ions en solution sur différentes faces cristallines feront également croître les nanoparticules dans diverses formes en contrôlant les taux de croissance le long des directions de cristal différentes [19]. Dans nos expériences, la mixture réactionnelle avec une faible concentration de D glucose (0.02M) peut favoriser la croissance cristalline préférentielle dans la direction $\langle 100 \rangle$ contre $\langle 111 \rangle$. Ensuite, l'octaèdre se forme. Pour une concentration élevée on constate une croissance dans toutes les directions cristallographiques (isotropique), des particules sphériques sont formées.

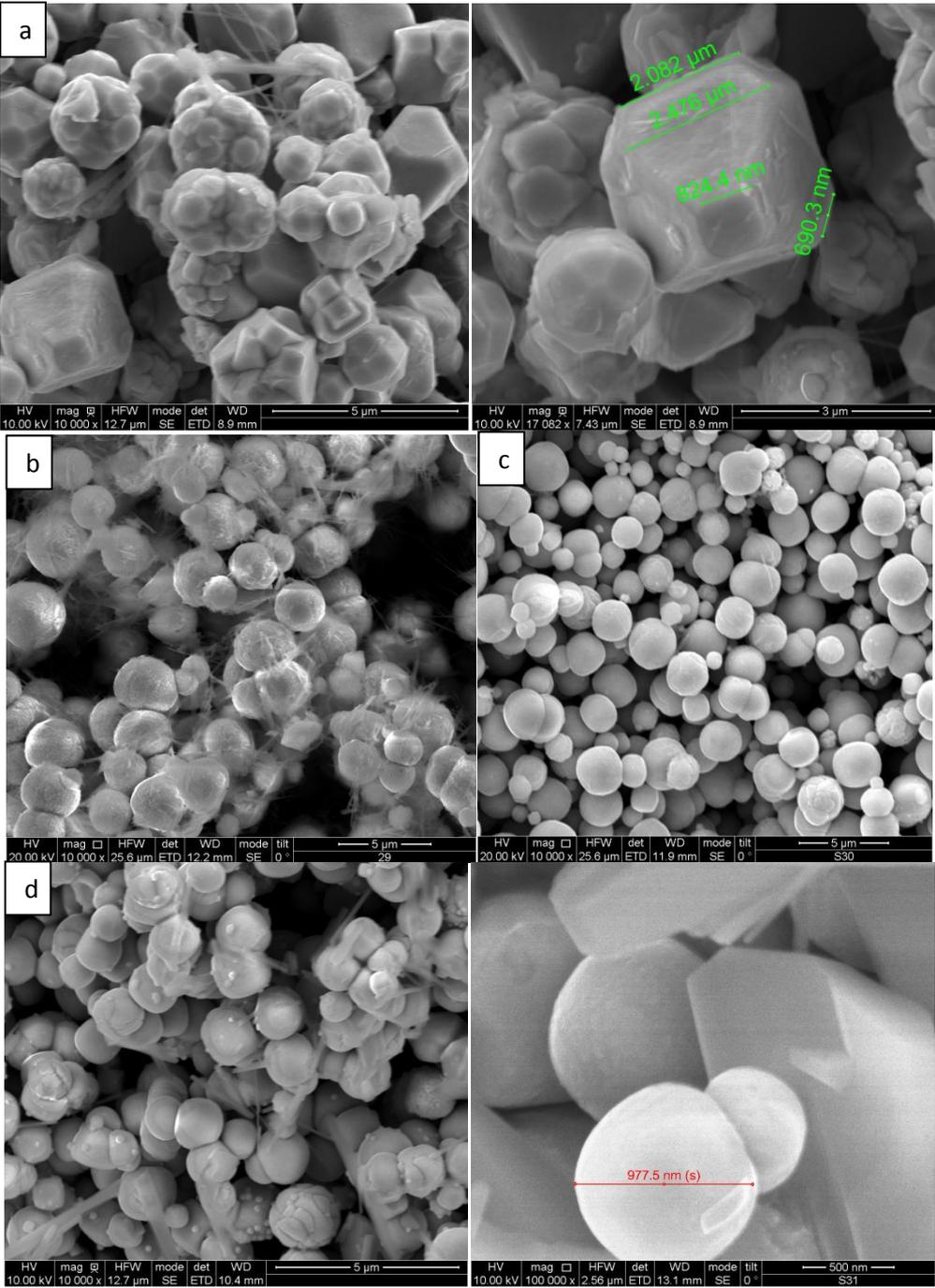


Figure III. 19. Micrographies MEB des poudres Cu₂O pour différents concentration de D glucose: (a) 0.02M, (b) 0.05M, (c) 0.1M, (d) 0.2M.

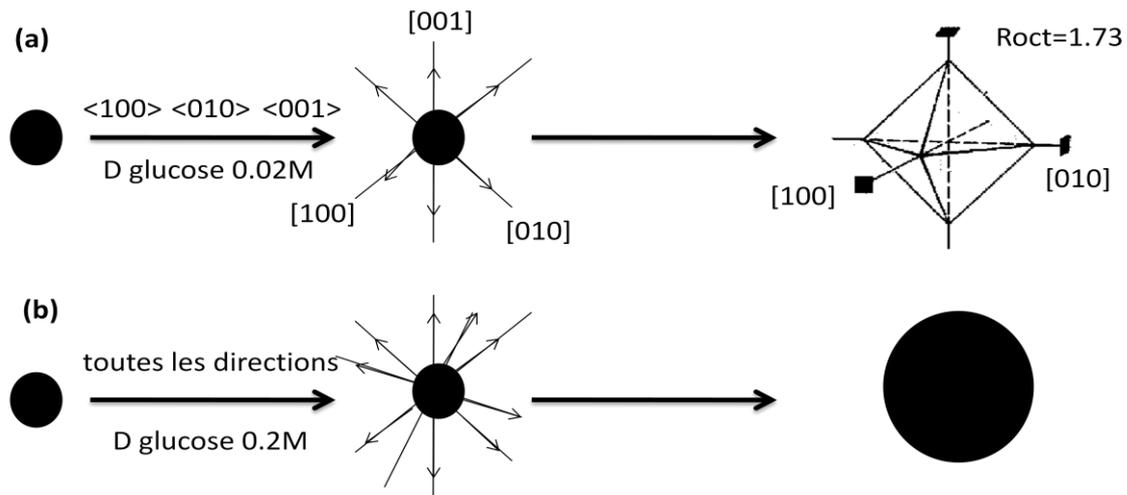


Schéma III. 1. Modes de croissance de Cu_2O (a) octaèdre et (b) sphère.

III.4.2. Analyse structurale par XRD

Pour étudier l'évolution de la structure cristalline des poudres Cu_2O en fonction de la concentration de D glucose, nous avons utilisé un diffractomètre de type D8 Focus, Bruker avec une anticathode de cuivre $\text{Cu K}\alpha$. La figure III. 20. montre les diagrammes de diffraction des rayons X de la poudre Cu_2O synthétisée avec différentes concentrations de D glucose (0.02M, 0.05M, 0.1M, 0.2M), à partir de ces diagrammes nous constatons la présence de six pic attribués aux angles (2θ): 29.7, 36.6, 42.6, 61.7 et 73.9 correspond respectivement aux plans cristallins (1 1 0), (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1) et (2 2 2) indiquant la structure cubique de Cu_2O (AMCSD N°. 99-100-8925) [5],

Nous avons donc estimé la taille moyenne, Φ (nm), des grains en utilisant la relation de Scherrer (III. 1).

On constate que l'évolution des tailles des cristallites est aléatoire comprise de 68, 52, 68, à 55 nm.

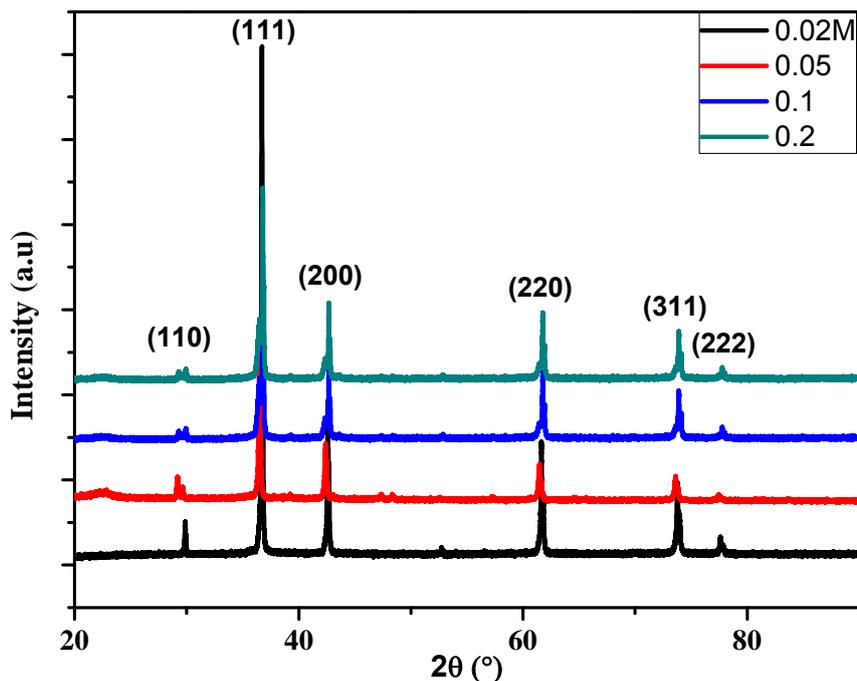


Figure III. 20. Diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons préparés avec différentes concentrations de D glucose.

III.4.3. Analyse par la spectroscopie infrarouge

La figure III. 21. représente les spectres FTIR enregistrés pour les nanoparticules de Cu_2O synthétisées avec différentes concentrations de D glucose. Ces spectres présentent deux faibles bandes observées à 2917 et 2852 cm^{-1} attribuées à la vibration d'élongation de la liaison C-H [20]. La bande à 1572 est attribuée à l'élongation de la liaison C=O. Tandis que les deux bandes localisées à 1066 et 878 cm^{-1} associées à la formation des liaisons C-C et C-O respectivement. Alors que la bande située à 1385 cm^{-1} est attribuée à la déformation des liaisons -OCH, -COH and -CCH [21].

Par ailleurs, l'analyse de la poudre présente un seul pic intense à 608 cm^{-1} attribué à la liaison Cu-O. De plus, aucune autre bande caractéristique n'a été observée dans l'intervalle de 530 cm^{-1} , ce qui élimine l'existence d'une autre phase, à savoir, le CuO [22]. Ainsi, nous confirmons l'existence d'une phase cubique du Cu_2O pur par l'analyse FTIR.

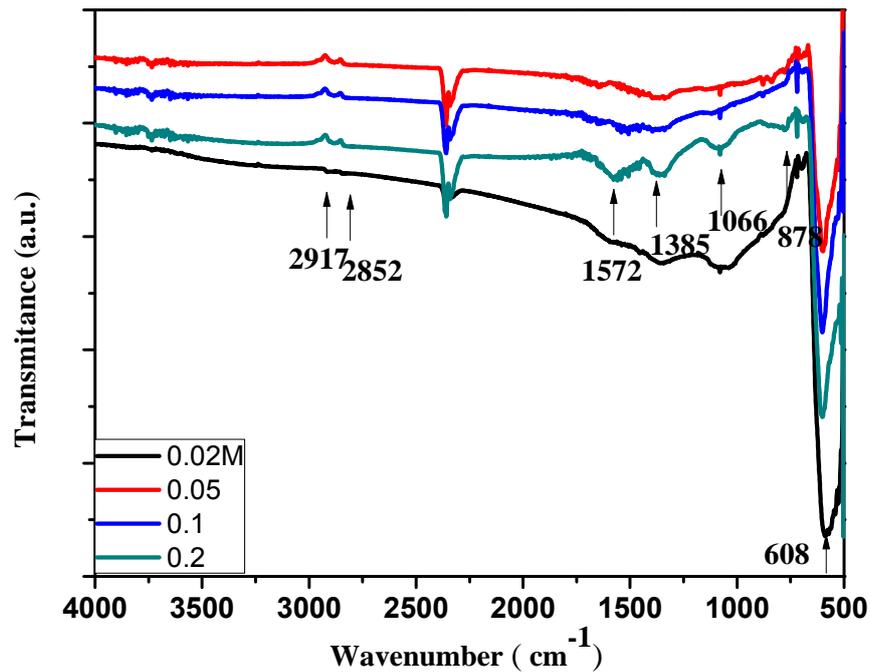


Figure III. 21. Spectres FT-IR des nanoparticules Cu_2O synthétisées avec différentes concentrations de D glucose.

III.4.4. Analyse par spectrophotométrie UV-Visible

Pour étudier les propriétés optiques des nanoparticules de Cu_2O , nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-Visible à double faisceau de type JASCO model : V- 670 à température ambiante, travaillant dans la gamme spectral UV-Visible allant de 200 à 800 nm. La figure III. 22. représente les spectres d'absorption obtenus à différente concentration de D glucose. A partie de cette figure on constate que ces spectres ont même allure que les spectres précédents (voir les effets précédents), de même, On remarque une forte absorbance pour les poudres de Cu_2O dans l'intervalle $300 \leq \lambda \leq 600$ nm.

L'énergie de gap de cet échantillon (Cu_2O) a été calculée utilisant l'Eq. (III. 2) [9]:

$$E_g(\text{eV}) = \frac{1240}{\lambda_{\text{max}}(\text{nm})} \quad (\text{III. 2})$$

La valeur de l'énergie de gap égale à 2.48 eV, une valeur supérieure à la valeur du matériau massif, ceci indique le caractère nanométrique de la poudre.

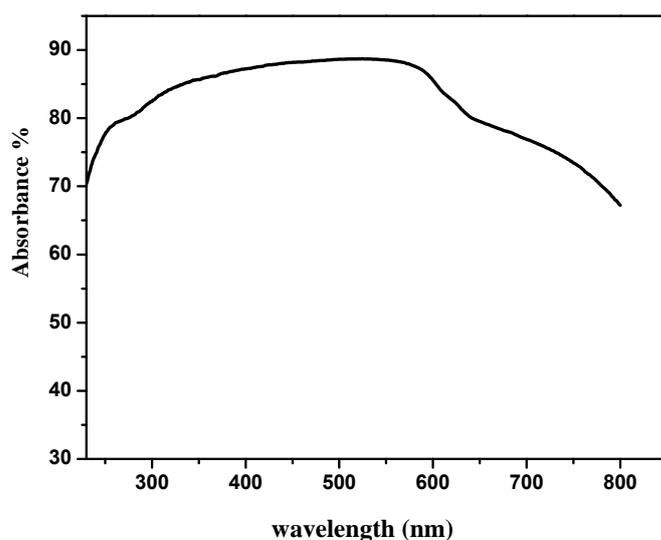


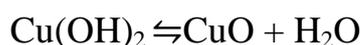
Figure III. 22. Spectre d'absorbance UV-Visible de la poudre Cu₂O.

III.4.5. Mécanisme réactionnel

Le glucose peut être utilisé comme un réducteur écologique, il est souvent utilisé pour fabriquer les nanomatériaux [23]. Tout d'abord, l'addition de NaOH dans une solution aqueuse du sulfate de cuivre pentahydraté conduit à la formation de précipités bleu de Cu(OH)₂ [24]. La formation de Cu(OH)₂ est proposée comme un procédé composé des étapes suivantes : (i) génération d'ions Cu²⁺, (ii) libération d'ions OH⁻ à partir du réactif alcalin, qui réagissent avec les ions Cu²⁺ pour former du Cu(OH)₂ suivant la réaction suivante [25]:



À une température de 130°C, la dégradation de Cu(OH)₂ commence durant le processus de chauffage, Cu(OH)₂ lâche les molécules H₂O et se transforme au premier germe de CuO. Ensuite ce germe évolue en nanocluster à chaque fois que l'hydroxyde de cuivre se dépose à la surface du germe en libérant de l'eau [26].

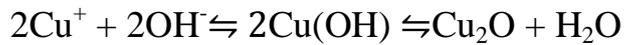


Il est raisonnable que certaines parties du Cu(OH)₂ n'ont pas été totalement dissoutes et que les CuO ont été germes dessus [27]. Cette transformation incomplète est probablement due à cause des conditions thermodynamiques douces de l'agitation [28].

Il existe une période d'activation initiale lorsque les ions du cuivre sont convertis de leurs états d'oxydation divalents en états d'oxydation monovalents. Les ions Cu²⁺ sont réduits en Cu⁺ par D-glucose de l'extrait suivant la réaction suivante:



S'il y a suffisamment d'ions OH^- dans la solution, la réaction devient: [29]



Le D-glucose joue plusieurs rôles dans la préparation du Cu_2O . Dans cette étude les ions de cuivre sont stabilisés par la formation de Cu-complexes glucose / Cu-gluconique, ce qui conduit à la formation de nanomatériaux. D-glucose, comme d'autres sucres tels que le fructose, également facilite la réduction des ions Cu (II). La présence de D-glucose était la plus importante considérée comme un facteur important dans la détermination de la morphologie du produit final.

Application

III.5. Test photocatalytique

Nous avons testé l'activité photocatalytique de la poudre d'oxyde cuivreux Cu_2O prenant l'échantillon dont la taille des grains est faible (3.5g/ml) de la série préparée avec différentes concentrations de l'extrait d'Aloe vera.

L'activité photocatalytique des nanoparticules de Cu_2O obtenues a été évaluée par la dégradation de bleu de méthylène (BM) dans la solution aqueuse sous la lumière visible utilisant l'irradiation de lampe Xe. La figure III. 23. montre la photo dégradation du BM en fonction du temps d'irradiation. L'intensité maximale d'absorption caractéristique de bleu de méthylène localisée à 662 nm, elle diminue lentement en absence de Cu_2O (Figure III. 23. (b)), seulement 10 % de BM est dégradée après 3 min. Cependant, en présence de catalyseur (Cu_2O), environ 70 % de la solution de BM est dégradées après 3 min et disparaître totalement après 10 min d'exposition légère, comme indiqué dans la figure III. 23(c). Ce résultat indique un bon effet photocatalytique des nanoparticules élaborées.

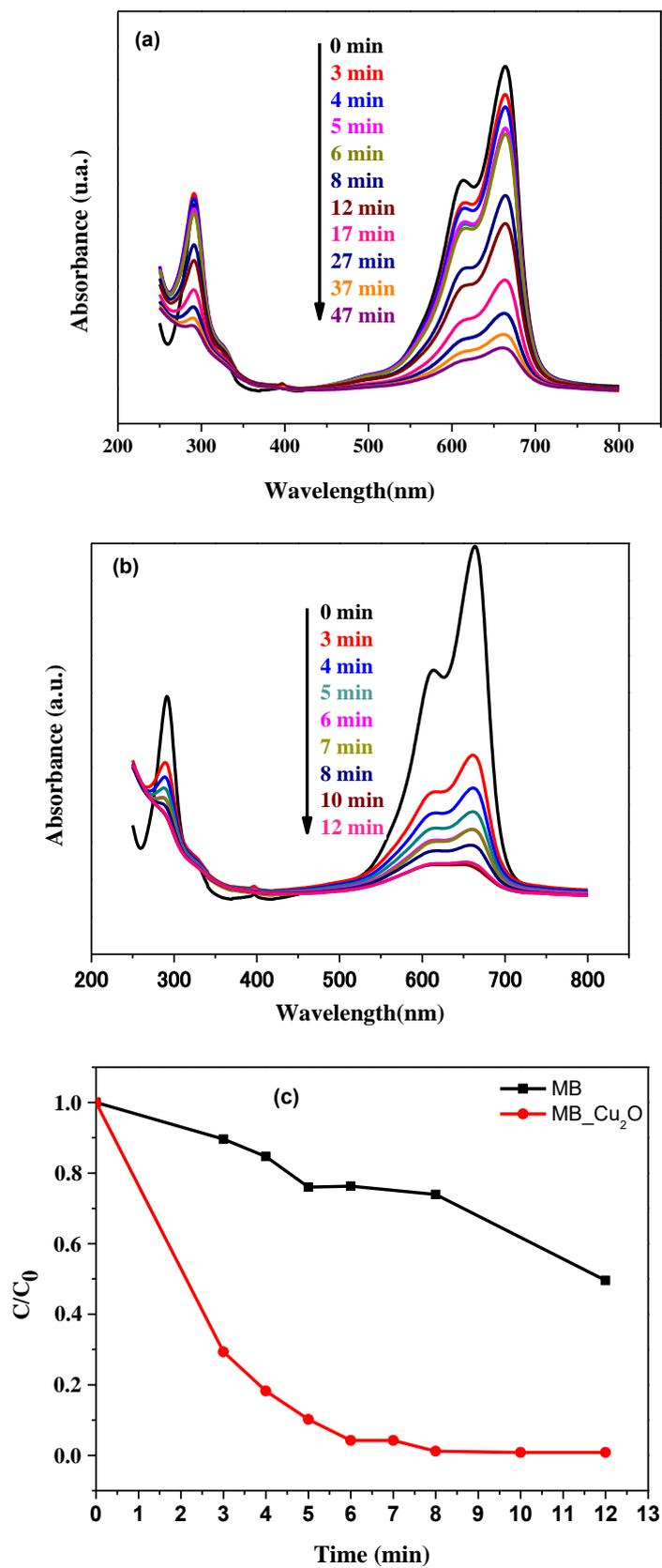


Figure III. 23. (a) Photo dégradation de BM sans photocatalyseur, (b) en présence de Cu₂O, (c)taux de dégradation de BM avec et sans Cu₂O.

Références

- [1] Haolan Xu, Wenzhong Wang, Wei Zhu, *Phys. Chem.* 110 (2006) 13821-13830.
- [2] Deli Jiang, Chaosheng Xing, Ximeng Liang, Leqiang Shao, Min Chen, *Colloid. Interf. Sci.* 461 (2016) 25–31.
- [3] Hui Yang, Zhi-Hong Liu, *Am. Chem. Soc.* 10 (2010) 2064-2065.
- [4] Yongming Sui, Wuyou Fu, Haibin Yang, Yi Zeng, Yanyan Zhang, Qiang Zhao, *J.Cryst Growth.* 10 (2010) 99-108.
- [5] R.T.Downs, M.Hall-Wallace, *Am. Mineral.* 88 (2003) 247-250.
- [6] J.A.Gadsden, *Betterworths.* (1975) 44.
- [7] Asar Ahmed, Namdeo S.Gajbhiye, Amish G.Joshi, *J.Solid State Chem.*184 (2011) 2209–2214.
- [8] Madiha A. Shoeib, Omar E. Abdelsalam, Monazah G. Khafagi, Rania E. Hammam, *Adv. Powder. Technol.* 23 (2012) 298–304.
- [9] Z. Yang, C-K. Chiang. H-T Chang, *Nanotechnol.* 19 (2008) 025604-025611.
- [10] C. H. Kuo, M. H Huang, *Phys. Chem.* 12 (2008) 18355.
- [11] S. Vives, E. Gaffet, C. Meunier, *Mater. Sci. Eng A.* 366 (2004) 229–238.
- [12] I. Prakash, P. Muralidharan, N. Nallamuthu, M. Venkateswarlu, N.Satyanarayana, *Mater. Res.* 42 (2007) 1619–1624.
- [13] H. Yang, J. Ouyang, A. Tang, Y. Xiao, X. Li, X. Dong, Y. Yu, *Mater. Res.* 41 (2006) 1310–1318.
- [14] J.Y. Chen, P.J. Zhou, J.L. Li, S.-Q. Li, *Carbohydr. Polym.* 67 (2007) 623–629.
- [15] W.Z. Ostwald, *Phys. Chem.* 34 (1900) 495-503.
- [16]: S. Raut et al, *Intern. J. Sci .Res (IJSR).* 4 (2013) 1125-1128.
- [17]: D.Ramimoghadam, *Chem. Cent.* 7(71) (2013) 1-10
- [18] K.Brajesh and al, *Bio. Chem. and Appl.* (2014)1-7.
- [19] Murphy, C. J. *Science.* 298(2002) 2139-2140.
- [20] X. Fuku, K.Kaviyarasu, N. Matinise, M. Maaza, *Nanoscale Res. Lett.* 11 (2016) 386-398.

- [21] M. Ibrahim, M. Alaam, H.E. Haes, A.F. Jalbout, A.d. Leon, *Ecletica Quimica* 31(2006) 15–21.
- [22] Kliche K, Popovic ZV, *Phys Rev B*. 42 (1990) 10060-10066.
- [23] Xingrong Han, Fan Liao, Yanfei Zhang, Zhongyun Yuan, Huiyu Chen, Chunju Xu. *Mater. Lett.* 210 (2018) 31–34.
- [24] M. Balasubramaniam, S. Balakumar, *Phys. Chem. Math.* 7 (3) (2016)482-487.
- [25] Liangmiao Zhang and al, *Acta.phys.Chem.Sinica*. 24(12) (2008) 2257-2262.
- [26] G.H. Du, G. Van Tendeloo, *Chem. Phys. Lett.* 393 (2004) 64–69.
- [27] C.Lu, L.Qi, J.Yang, D.Zhang, N.Wu, J.Ma, *J. Phys. Chem.* 108 (2004)17825-17831.
- [28] H. Zhou, Stanislaus. Wong, *ACS Nano*. 2(5) (2008) 944-958.
- [29] M.A. Khan, M. Ullah, T. Iqbal, *Nanosci.Nanotech.Rese.* 3(1) (2015) 16-22.

Conclusion générale

Ce travail de thèse a été consacré à la synthèse écologique et la caractérisation des nanoparticules de l'oxyde de cuivre.

Nous avons synthétisé avec succès des nanoparticules d'oxyde cuivreux (Cu_2O) par une méthode écologique utilisant l'extrait des feuilles d'Aloe vera (ALE) à différentes concentrations.

L'analyse par la DRX montre une taille moyenne de ces nanoparticules comprise entre 24 et 61 nm. De même la microscopie électronique à balayage montre la présence de différentes formes de particules dépendant des concentrations de l'extrait ALE.

On peut dire que les concentrations du solvant (ALE) ont un effet significatif sur la taille et la forme des particules du matériau préparé.

Ces nanoparticules ont montré une dégradation de 70% du bleu de méthylène (BM) après 3 min pour disparaître totalement après 10 min d'exposition. Ce résultat indique la photo dégradation rapide de la solution de BM en présence de nanoparticules de Cu_2O .

Nous avons aussi synthétisé des nanoparticules utilisant le même l'extrait (ALE) en variant la concentration du précurseur, en comparant avec les résultats précédents, on a déduit que la concentration de l'extrait de la plante est le facteur responsable sur la forme des particules.

Nous avons aussi étudié l'effet de la concentration de l'extrait aqueux du figuier de barbarie sur les propriétés des nanoparticules des oxydes de cuivre synthétisés. L'analyse par la DRX montre l'existence de deux phases cristallines stables: Cu_2O , CuO . La microscopie électronique à balayage montre la formation de ce qui semble être une forme pseudo-sphérique épineuse agglomérée, d'autre part les spectres de l'UV-visible présentent une forte absorption dans le domaine visible pour tous les échantillons.

La synthèse des nanoparticules Cu_2O utilisant différentes concentrations de D glucose montre la formation des nanostructures dont l'évolution des tailles des cristallites est aléatoire et deux formes différentes: Pour une faible concentration on a obtenu une forme octaédrique alors que pour une haute concentration des particules sphériques sont obtenues.

Eco-friendly synthesis of copper oxides nanoparticles and photocatalytic activity

Abstract

In this work, we have synthesized copper oxides through ecofriendly method using two different concentration of *Aloe vera* , *Opuntia ficus indica* leaves extract, we also synthesized nanoparticles by another green method using different concentrations of D glucose. The morphological characterizations by SEM show a change in the shape of the Cu_2O particles as a function of the concentration of used ecological solvent. X-ray diffraction analysis showed that the samples prepared with *Aloe vera* extract and D glucose have a cubic structure corresponding to the pure cuprous oxide (Cu_2O) phase, whereas the samples synthesized with the extract of *Opuntia ficus indica* leaves show a biphasic structure of synthesis nanoparticles, Cu_2O and CuO . FT-IR spectroscopy is used to distinguish the different chemical components present in the synthesized nanoparticles. UV-vis analysis spectroscopy allowed us to determine the optical properties of nanoparticles such as absorption and gap energy. The photocatalytic activity of prepared nanoparticles showed an excellent degradation of methylene blue (70% after 3 min) and disappeared completely after 10 min.

Keywords: Aloe vera, Opuntia ficus indica, Cu_2O , nanoparticle, photocatalysis.

Résumé

Dans ce travail, nous avons synthétisé les oxydes de cuivre par une méthode de la chimie verte utilisant deux différents extraits de plante *Aloe vera* et *Opuntia ficus indica*, nous avons aussi synthétisé des nanoparticules par une autre méthode écologique utilisant des différentes concentrations de D glucose. Les caractérisations morphologiques par MEB présentent un changement de la forme des particules de Cu_2O en fonction de la concentration du solvant écologique utilisé. L'analyse par la diffraction de rayons X a montré que les échantillons préparés avec l'extrait d'*Aloe vera* et le D glucose ont une structure cubique correspond à la phase cuprite Cu_2O pur, en revanche, les échantillons synthétisés avec l'extrait de feuilles d'*Opuntia ficus indica* montrent la présence de deux phase cristallines Cu_2O et CuO . La spectroscopie FT-IR est utilisée pour l'analyse chimique des nanoparticules. L'analyse par la spectroscopie UV-Vis nous a permis de déterminer les propriétés optiques des nanoparticules telles que l'absorption et l'énergie du gap. Les nanoparticules préparées avec différentes concentration d'*Aloe vera* ont montré une dégradation de 70% du bleu de méthylène après 3 min et une disparition totale après 10 min. Ce résultat indique la photo dégradation rapide de la solution de BM en présence de nanoparticules Cu_2O .

Mots clés: *Aloe vera*, *Opuntia ficus indica*, Cu_2O , nanoparticule, photocatalyse.

التحضير البيئي (الأيكولوجي) لحبيبات أكاسيد النحاس النانومترية و تطبيق التحفيز الضوئي

ملخص

قمنا في هذا العمل بتحضير حبيبات نانومترية لأكاسيد النحاس بطريقة بيولوجية باستخدام نوعين مختلفين من المستخلصات النباتية من الألويفرا والتين الشوكي، كما استعملنا أيضا طريقة أخرى يمكن اعتبارها بيئية وذلك باستخدام تركيبات مختلفة من D الجلوكوز. تظهر الخصائص المورفولوجية المتحصل عليها بواسطة SEM تغييرا في شكل حبيبات Cu_2O بتغيير تركيز المستخلص النباتي المستعمل. أظهر التحليل بالأشعة السينية أن العينات المحضرة بمستخلص الألويفرا و D جلوكوز لها بنية ذات شكل مكعب تتطابق مع Cu_2O النقي ، في حين أن العينات التي تم تحضيرها بمستخلص أوراق التين الشوكي تظهر وجود طورين أكسيد النحاس (CuO) 1، وأكسيد النحاس (Cu_2O) 2. يستخدم تحليل الأشعة تحت الحمراء لتمييز المكونات الكيميائية المختلفة الموجودة في الحبيبات النانومترية. لقد مكنا التحليل بواسطة التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية من تحديد الخواص البصرية للحبيبات النانومترية مثل طاقة الامتصاص وعرض الفجوة الطاقوية. أظهر التحفيز الضوئي عن طريق الحبيبات النانومترية المحضرة بتركيزات مختلفة من مستخلص الألويفرا نشاطا ملحوظا إذ انحل محلول أزرق الميثيلين بنسبة 70 بعد 3 دقائق واختفى تماما بعد 10 دقائق.

الكلمات المفتاحية: الألويفرا ، التين الشوك، Cu_2O ، الحبيبات النانومترية، التحفيز الضوئي.