

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre:

Série:

MEMOIRE

PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MAGISTER EN PHYSIQUE

SPECIALITE : Sciences des matériaux

OPTION : Semi-conducteurs

THEME

---

*Préparation et fonctionnalisation de quelques  
nanostructures sous forme de nanofibres*

---

Par :

*Souad KENDOULI*

SOUTENU LE : 12 / 01/2012

Devant le jury :

<b>Président :</b>	O.KHALFALLAH	Prof	Université Mentouri - Constantine
<b>Rapporteur :</b>	S. ACHOUR	Prof	Université Mentouri - Constantine
<b>Examineurs :</b>	A.BOUABELLOU	Prof	Université Mentouri - Constantine
	B. BOUDINE	Prof	Université Mentouri - Constantine

# *Ceci est une Dédicace.*

*Je remercie Dieu de m'avoir aidé et illuminé ma voie vers le  
savoir et l'éducation, et qui a permis que ce modeste travail voit le  
jour.*

*A celui qui m'a indiqué la bonne  
voie en me rappelant que la  
volonté fait toujours les grands  
hommes...*

*A mon Père.*

*A celle qui a attendu avec  
Patience les fruits de sa bonne  
Education,...*

*أحن إلى خبز أمي  
و قهوة أمي  
و لمسة أمي.....  
و تكبر في الطفولة  
يوما على صدر يوم  
و أعشق عمري لأنني  
إذا مت '  
أخجل من دمع أمي!*

*A ma Mère.*

*A mes chers frères et sœurs.*

# Remerciements

*Le meilleur ami de "merci" est "beaucoup".*

*Michel Bouthot*

*L'écriture de remerciements est un exercice difficile où il existe des figures imposées et où la difficulté est bien souvent d'exprimer de façon sincère ce qui peut sembler convenu. Pourtant, à titre personnel, je suis particulièrement heureuse d'avoir l'occasion ici d'exprimer ma gratitude vis-à-vis des personnes qui ont eu un rôle réel relatif à ma thèse. J'espère que les quelques mots que je m'appête à écrire réussiront à retranscrire fidèlement mes sentiments à leur égard.*

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de céramique du département de Physique de la faculté des sciences exactes de l'Université Mentouri de Constantine. J'aimerais consacrer ces premières lignes à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ces travaux de recherche.*

*Je voudrais tout d'abord remercier Prof **Achour Slimane** d'avoir accepté si gentiment d'être mon directeur de thèse, sans qui cette thèse n'aurait vu le jour. Merci pour ton écoute, tes conseils, ton soutien, ton investissement et surtout merci de m'avoir fait confiance et de m'avoir laissée libre d'orienter mon sujet de thèse vers des thématiques qui me tenaient à cœur. Je le remercie de m'avoir permis de découvrir le monde de la recherche scientifique.*

*J'adresse mes remerciements à Monsieur **O. Khalfallah** Professeur à l'Université de Constantine. Pour l'honneur qu'il m'a fait en participant à ce jury de thèse au point d'en être le président.*

*Je tiens à exprimer ma reconnaissance et ma gratitude à Monsieur **A. Bouabellou** Professeur à l'Université de Constantine, et à Monsieur **B. Boudine** Professeur à l'Université de Constantine. Pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à ce travail et pour avoir accepté de le juger.*

*Un grand merci à Monsieur **R. Bouzrara** et Monsieur **T. Belahreche** et vont bien au delà de leurs aides expérimentales, et leurs conseils. Un grand merci à tous mes collègues de laboratoire pour tous les bons moments passés à vos côtés, je pense en particulier à **Nadjeh** Je la remercie pour sa gentillesse et sa patience, Merci pour ta sourire et tes conseils avisés.*

*Les nombreux résultats obtenus sont bien évidemment le fruit de nombreuses rencontres et de nombreuses interactions, à travers de collaborations extérieures. Un spécial merci va à : **O. Khalfallah**, Professeur au Laboratoire de Microstructure et Défauts Ponctuels de nous avoir permis d'effectuer des analyses au MEB, **Loubna** pour l'Analyse calorimétrique différentielle, **Abd ellali** pour la Diffractions des rayons X, **Djemel** pour La spectroscopie Infrarouge et **Mehdi** pour les mesures électrochimiques.*

*Je suis également reconnaissante à mes nombreux amis. Je ne saurais les citer tous, non qu'ils ne soient pas présents individuellement à mon esprit, mais l'accumulation de noms rend impersonnel le remerciement. Je sais, de toute façon, qu'ils se reconnaîtront.*

*Un grand merci à tout le monde ainsi qu'à toutes les personnes que j'aurais pu oublier.*

***Merci      Merci      Merci.....***

***Souad***

# *SOMMAIRE*

# Table des matières

<i>Introduction générale</i> .....	12
------------------------------------	----

---

## **Chapitre I : État de l'art nanoparticules : présent et avenir.**

---

<b>I.1. Vous avez dit "nano" ?</b> .....	18
<b>I.2. Nanotechnologie, où en sommes nous?</b> .....	19
<b>I.3. Les nanoparticules</b> .....	22
<b>I.3.1. Qu'est ce qu'une nanoparticule?</b> .....	22
<b>I.3.2. Où trouve t- on les nanoparticules?</b> .....	23
<b>I.3.3. Nanoparticules inorganiques</b> .....	23
I.3.3.1. Les métaux .....	23
I.3.3.2. Les oxydes métalliques .....	24
I.3.3.3. Les points quantiques .....	24
<b>I.3.4. Des propriétés nouvelles</b> .....	25
<b>I.3.5. Comment les nanoparticules sont-elles fabriquées ?</b> .....	26
I.3.5.1. Les procédés en phase gazeuse .....	27
I.3.5.2. La synthèse par dépôt de vapeurs.....	28
I.3.5.3. La formation de colloïdes .....	29
I.3.5.4. Les procédés mécaniques d'attrition .....	29
<b>I.3.6. Le mécanisme de Nucléation/Croissance, le contrôle de la taille et de la forme des particules</b> .....	31
<b>I.3.6.1. Nucléation et croissance</b> .....	32
<b>I.3.6.2. Condition d'obtention de particules mono dispersées</b> .....	33
I.3.6.2.a. Séparation des étapes de nucléation et de croissance.....	33
I.3.6.2.b. Influence des différents modes de croissance.....	34
<b>I.3.6.3. Forme des particules</b> .....	34
<b>I.3.7. Modes de stabilisation</b> .....	35
I.3.7.1. Stabilisation électrostatique .....	35
I.3.7.2. Stabilisation stérique .....	35
I.3.7.3. Stabilisation électro-stérique .....	37

<b>I.3.8. Quels domaines d'applications et quels enjeux? .....</b>	<b>37</b>
I.3.8.1. Enregistrement magnétique .....	37
I.3.8.2. Spectroscopie Raman.....	37
I.3.8.3. Template.....	38
I.3.8.4. Capteur chimique .....	38
I.3.8.5. Application dans la biotechnologie .....	38
<b>I.4. Conclusion .....</b>	<b>39</b>

---

**Chapitre II : Le procédé polyol et la technique électrospinning.**

---

<b>II.I. Synthèse de nanoparticules métalliques et d'oxydes métalliques par le procédé polyol .....</b>	<b>42</b>
<b>II.1.1. Présentation du procédé polyol .....</b>	<b>42</b>
<b>II.1.1.1. Le rôle multiple du diéthylène glycol .....</b>	<b>43</b>
II.1.1.1.1. Solvant.....	44
II.1.1.1.2. Agent contribuant à la stabilité des solutions colloïdales.....	44
<b>II.1.1.2. Mode opératoire pour les nanoparticules d'oxyde métallique.....</b>	<b>45</b>
<b>II.1.1.3. Réaction chimique attendue .....</b>	<b>46</b>
<b>II.1.1.4. Le mode opératoire pour les nanoparticules métalliques.....</b>	<b>47</b>
<b>II.1.1.5. Avantages du procédé polyol.....</b>	<b>48</b>
<b>II.2. Etudes antérieures sur les particules d'argent, d'oxyde de cuivre et d'oxyde de fer.....</b>	<b>49</b>
II.2.1.Nanoparticule d'Argent.....	49
II.2.2.Nanoparticules d'oxyde de cuivre.....	49
II.2.3.Nanoparticules d'oxyde de fer.....	55

<b>II.3. Production de fibres par l'électrofilage</b> .....	56
<b>II.3.1. Electrofilage</b> .....	56
<b>II.3.2. Effets des paramètres propres au montage</b> .....	59
II.3.2.1. Voltage appliqué .....	59
II.3.2.2. Taux d'injection .....	59
II.3.2.3. Distance entre le collecteur et le bout de l'aiguille.....	60
II.3.2.4. Effet du collecteur .....	60
II.3.2.5. Diamètre de l'aiguille .....	61
<b>II.3.3. Applications des fibres électrofilées</b> .....	61
<b>II.4. Conclusion</b> .....	62

## *Partie Expérimentale*

---

### **Chapitre III: partie expérimentale.**

---

<b>III.A. Quelques rappels : structure et propriétés des matériaux étudiés</b> .....	65
<b>III.A.1. L'hématite <math>\alpha</math>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> .....	65
<b>III.A.1.1. Introduction - les oxydes de fer</b> .....	65
III.A.1.1.a. Les oxydes de fer.....	65
III.A.1.1.b. L'hématite : $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	67
III.A.1.1.b.1. Historique de fabrication.....	67
III.A.1.1.b.2. Structure cristallographique.....	68
<b>III.A.2. Oxyde de cuivre</b> .....	68
III.A.2.1. Oxyde cuivreux (Cu <sub>2</sub> O).....	69
III.A. 2.2. Oxyde cuprique (CuO).....	71
<b>III.A.3. Argent</b> .....	72
<b>III.A.3.1. Propriétés électroniques de l'argent</b> .....	73
<b>III.A.3.2. Propriétés optiques d'argent à l'état confiné</b> .....	75
<b>III.B. Partie expérimentale</b> .....	77
<b>III.B.1. Synthèse de nanoparticules d'oxyde de fer, d'oxyde de cuivre et d'argent par le procédé polyol</b> .....	77

III.B.1.1. Montage expérimental utilisé.....	77
III.B.1.2.a. Nanoparticules d'hématite $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	79
III.B.1.2.b. Nanoparticules d'oxyde de cuivre.....	80
III.B.1.2.c. Nanoparticules d'argent.....	82
<b>III.B.2. Nanofibres à base de nanoparticules.....</b>	<b>83</b>
III.B.2.1. Montage d'électro-filage.....	83
III.B.2.2. Préparation du précurseur et processus d'électro-spinning.....	85
<b>III.C. Conclusion.....</b>	<b>86</b>

---

## **Chapitre IV: Résultats et Discussions**

---

<b>IV.A .Techniques d'analyse et caractérisations.....</b>	<b>89</b>
IV.A .1.Spectroscopie UV-Visible.....	89
IV.A .2.Diffractions des rayons X en incidence rasante (GIXRD).....	89
IV.A .3.Analyse calorimétrique différentielle (DSC).....	80
IV.A .4.Spectroscopie Infrarouge à transformée de fourier (FTIR).....	80
IV.A .5.Microscopie électronique à balayage (MEB).....	91
IV.A .6.Techniques électrochimiques.....	91
<b>IV.B. Résultats et discussion.....</b>	<b>93</b>
<b>IV.B. 1.Propriétés optiques des nanoparticules.....</b>	<b>93</b>
IV.B.1.1. Nanoparticules d'argent.....	93
IV.B.1.2. Nanoparticules de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	94
IV.B.1.3. Nanoparticules de Cu <sub>2</sub> O.....	96
<b>IV.B.2. Propriétés des nanofibres.....</b>	<b>98</b>
<b>IV.B.2.1. Analyse structurales par diffractions des rayons X en incident rasante (GIXRD).....</b>	<b>98</b>
<b>IV.B.2.2. Spectroscopie Infrarouge.....</b>	<b>99</b>
IV.B.2.2.1. Nanofibres d'Argent.....	101
IV.B.2.2. 2. Nanofibres de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	103
IV.B.2.2. 3. Nanofibres de Cu <sub>2</sub> O.....	104
<b>IV.B.2.3. Analyse calorimétrique différentielle (DSC).....</b>	<b>105</b>
IV.B.2.3.1. Les courbes DSC d'Argent.....	105

IV.B.2.3.2. Les courbes DSC de $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .....	106
IV.B.2.3.3. Les courbes DSC de $\text{Cu}_2\text{O}$ .....	107
<b>IV.B.2.4. Spectroscopie Infrarouge après séchage des nanofibres.....</b>	<b>109</b>
IV.B.2.4.1. Nanofibres de $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .....	110
IV.B.2.4.2. Nanofibres de $\text{Cu}_2\text{O}$ .....	111
<b>IV.B.2.5. Analyse morphologique.....</b>	<b>113</b>
<b>IV.B.2.6. Angle de contact.....</b>	<b>119</b>
<b>IV.B.2.7. Propriétés électrochimiques des nanofibres.....</b>	<b>122</b>
IV.B.2.7.1. Courbe de voltamétrie cyclique de nanofibres contenant Ag.....	123
IV.B.2.7.2. Courbe de voltamétrie cyclique de nanofibres contenant de l'hématite.....	125
IV.B.2.7.3. Courbe de voltamétrie cyclique de nanofibres contenant de $\text{Cu}_2\text{O}$ .....	126
<b>IV.C. Conclusion.....</b>	<b>127</b>
<i>Conclusion générale</i> .....	129
<i>Références bibliographiques</i> .....	132

*Introduction*

*Générale*

## ***Bienvenue dans le nano-monde !***

Ce monde fabuleux où se côtoient des surfaces autonettoyantes, de l'or rouge, des diodes émettant une lumière blanche à haut rendement ou des matériaux légers mais d'une dureté exceptionnelle.

Après l'informatique dans les années 80, l'interconnexion des réseaux et l'avènement d'Internet dans les années 90, les nanotechnologies et l'avènement du nanomonde sont la nouvelle révolution de demain. Nanotechnologies, nanosciences, nanomatériaux... Jamais sans doute le terme «nano», faisant référence au nanomètre (un milliardième de mètre), n'a fait autant parler de lui. A l'aube du 20<sup>ème</sup> siècle, les hommes inventaient la voiture, l'avion et le téléphone. En ces temps, ils travaillaient sur des objets dont la taille était celle de l'humain : un mètre pour un moteur de voiture et quelques centimètres pour un téléphone... Toutefois, au fil du siècle et grâce à la miniaturisation, la technologie s'est radicalement transformée et voilà que, depuis une trentaine d'années les chercheurs explorent le comportement de la matière à l'échelle nanométrique, aux frontières de l'échelle atomique (un atome mesure environ 0,1 nm). Un sujet d'étude touchant à la fois à la physique, à la chimie et à la biologie.

Un signe ne trompe pas : dans de nombreux pays, les financements gouvernementaux en faveur des nanotechnologies se sont envolés depuis quelques années. En 2001, ils étaient respectivement pour les États-Unis et le Japon de 469 et 461 M€. Le même engouement touche l'Europe, bien qu'il soit plus difficile d'estimer le financement total accordé, celui-ci étant une combinaison de programmes nationaux et communautaires en évolution constante. Ainsi la proposition récente du 6<sup>ème</sup> Programme Cadre de Recherche et Développement (PCRD) de l'union européenne, adoptée le 11 décembre 2001, souligne le rôle éminent que joueront les nanotechnologies dans les prochaines années, attribuant pour la période 2002-2006 de l'ordre de 300 M€ euros par an à ces recherches.

Dans ce nanomonde, où les seules briques d'assemblage sont des agrégats d'atomes et de molécules, les comportements de la matière nous apparaissent très différents de ceux qui régissent le monde « classique », et ce type de matériaux présente de nombreuses caractéristiques physico-chimiques originales. Ainsi, les niveaux d'énergie électroniques ne forment plus une série continue mais sont de nature discrète.

Une diminution de l'énergie de cohésion, un abaissement du point de fusion, des structures cristallographiques non classiques ou encore des propriétés magnétiques, catalytiques et optiques originales sont couramment observés. Par ailleurs, en diminuant la taille des particules jusqu'à l'échelle du nanomètre, des modifications de propriétés mécaniques apparaissent : des métaux traditionnellement mous et ductiles peuvent devenir durs et solides et des céramiques qui sont fragiles peuvent se déformer plastiquement à basse température. Une augmentation de la diffusion entre les nanograins permet une amélioration de la solubilité en phase solide, d'où l'accès à de nouvelles synthèses de phases théoriquement difficiles.

Deux raisons principales permettent généralement d'expliquer ces phénomènes: la diminution de la taille des entités en deçà de la grandeur caractéristique des phénomènes physiques impliqués et l'augmentation de la contribution des atomes de surface aux propriétés du matériau.

De nombreux domaines industriels tels la métallurgie (alliages à haute performance, composites céramique-métal), la catalyse, l'électronique, la photographie, l'agroalimentaire, la cosmétique, l'industrie des céramiques, des matériaux magnétiques, des peintures, utilisent ou désirent utiliser des matériaux nanocristallins de taille comprise entre quelques dizaines de nanomètres et un micron, qu'ils soient métalliques, semi-conducteurs, céramiques, polymères ou composites constitués de l'un ou l'autre des éléments cités. Si de nombreuses études ont également été menées sur des particules d'un ordre de grandeur plus petit (dans la gamme entre 1 et 10 nm), rares sont cependant les applications industrielles qui les exploitent. L'explication en est que de tels matériaux se heurtent encore à de grands problèmes liés aux difficultés d'élaboration, de manipulation et de conservation de ces poudres, soit pour éviter une détérioration de la composition chimique et de la structure des particules (hydroxydation, décomposition), ou pour simplement éviter une agglomération ou une croissance progressive des cristallites [1].

Les nanoparticules métalliques, et d'oxydes métalliques sont de grand intérêt parce qu'ils peuvent avoir des propriétés physiques et chimiques qui ne sont pas caractéristiques des atomes ou de leurs matériaux massifs.

Les propriétés des matériaux contenant une assemblée de particules dépendent des propriétés intrinsèques des particules, reliées à leur composition chimique, leur forme et leur structure, mais aussi de leur organisation au sein du matériau. Les synthèses de nanoparticules par voie chimique présentent deux intérêts majeurs qui sont d'une part la possibilité de contrôler précisément la morphologie des particules dans un intervalle de taille très large et d'autre part de permettre dans certains cas les conditions d'auto-assemblage de ces particules pour former des édifices 2D ou 3D. Dans ce domaine la voie organométallique montre une grande richesse. Par ailleurs le faible coût de production des méthodes chimiques constitue souvent un intérêt supplémentaire. La réduction de sels métalliques en milieu polyol liquide « méthode polyol » développée au laboratoire ITODYS présente les avantages de précurseurs simples et de rendements élevés. Dans un grand nombre de cas la maîtrise des étapes de nucléation et de croissance a permis l'obtention de particules mono-dispersées [2].

Des nano-composites de polymères ont été intensivement étudiés pour leur énorme potentiel d'application en raison de leur possibilité de traitement facile, la fabrication peu coûteuse et propriétés physico-chimiques uniques. Divers nanomatériaux ont été explorés pour la fabrication de nano-composites de polymères y compris des métaux de transition et des métaux nobles. Les fibres unidimensionnelles du nano-composite (1-D) ont attiré beaucoup d'intérêt en raison de leurs caractéristiques électriques, électroniques, optiques et chimiques énormes et leurs potentielles applications telles que : détecteurs de gaz, membranes de filtration, microélectronique, dispositifs photoniques, dispositifs biomédicaux et électronique.

Différentes approches ont été rapportées pour élaborer les nanofibres, tels que la méthode Template, la séparation de phase, l'auto-assemblage et l'électrospinning. Parmi eux, l'électro-spinning est la méthode la plus maniable, la moins coûteuse pour produire à grande vitesse des fibres de nano composite. L'électro-filage est un procédé permettant de préparer des fibres possédant un diamètre de l'ordre du micromètre ou de quelques centaines de nanomètres [3].

Ce travail s'inscrit dans le cadre de l'élaboration de colloïdes de nanoparticules d'argent, d'oxyde de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) et d'oxyde de cuivre ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) en solution par réduction chimique de la compréhension des propriétés qui en résultent et l'élaboration des nanofibres à partir de mélanges d'acétate de cellulose et des nanoparticules par électrofilage et leur caractérisation.

Ce mémoire est constitué de quatre chapitres et d'une conclusion générale.

*Le premier chapitre* est constitué d'une étude bibliographique, d'une introduction à la théorie générale des nanoparticules et des différents aspects et propriétés caractérisant ces nano particules par rapport aux matériaux massifs. Les différentes méthodes de synthèse et de stabilisation des nanoparticules. Quelques avantages et applications pratiques de ces nanoparticules dans l'industrie seront rapportés dans ce même chapitre.

Dans *le deuxième chapitre* nous présenterons d'abord la méthode de synthèse utilisée, le procédé polyol, et nous résumerons les études antérieures réalisées sur les particules d'argent, d'oxyde de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) et d'oxyde de cuivre ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ). Dans une deuxième partie nous présenterons la technique d'électrospinning que nous utiliserons pour produire des nanofibres ultra fines.

*Le troisième chapitre* est composé de deux parties, en premier lieu, une revue sur les propriétés essentielles des trois particules utilisées avec le protocole de leurs synthèses en milieu polyol. En dernier lieu, des fibres électrofilées à partir de mélanges de ces particules et l'acétate de cellulose ont été obtenues par la méthode d'électrofilage.

Dans *le quatrième chapitre*, en premier lieu, nous citons les différentes techniques utilisées pour la caractérisation de nos nanoparticules et nanofibres. Ensuite nous exposons et discutons, en détail, tous les résultats obtenus.

Nous terminerons ce manuscrit par une *conclusion générale* qui résume les résultats essentiels de ce travail.

# *CHAPITRE I*

*ETAT DE L'ART*  
*Nanoparticules : Présent et Avenir*

*“Nanoparticles” The small particles with a big future*

*Qui ? Quoi ? Où ? Comment ?*

*Pourquoi ?*

*Ce chapitre permet de répondre à ces  
différentes questions.*

*Ces réponses conditionnent la thèse,  
Son contenu mais également sa portée  
technique ou scientifique.*

*Faire toujours plus petit et le maître mot de nombreux scientifiques et industriels. Faire toujours plus petit pour mieux connaître et utiliser la matière, pour être plus rapide, pour être moins cher...*

*Ce qui rend les nano particules très intéressantes et les dotent de propriétés uniques, c'est que leurs tailles soient plus petites que les longueurs critiques qui caractérisent beaucoup de phénomènes physiques. Si les tailles des particules sont plus petites que ces longueurs caractéristiques, il est possible qu'il y ait lieu d'appliquer une nouvelle physique ou une nouvelle chimie [4].*

### **I.1. Vous avez dit "nano" ?**

Le nanomonde provoque depuis quelques années un véritable engouement chez les chercheurs, dans les entreprises, et même, de plus en plus, dans le grand public.

Le terme nano est un préfixe d'origine grec, employé pour désigner une taille extrêmement petite. Ainsi, un nanomètre (nm) correspond à un millionième de millimètre, soit approximativement  $1/50000$ <sup>ème</sup> du diamètre d'un cheveu humain. On considère généralement comme nanoparticule une structure dont 2 dimensions sont inférieures à 100 nm. En termes d'illustration, on utilise souvent l'image suivante : il y a autant de différence entre une orange et la terre qu'entre une orange et une nanoparticule.

Les effets des structures à l'échelle nanométrique (1 nanomètre = 1 nm =  $10^{-9}$  m) dans les matériaux sont connus depuis longtemps. Ainsi les propriétés mécaniques des fibres de nylon (diamètre 5µm) sont déterminées essentiellement par des structures supramoléculaires comme les cristallites (5 nm) et les fibrilles (50 nm) de dimensions "nano". On sait qu'à cette échelle, les matériaux présentent de nouvelles propriétés et de nouvelles fonctions qui débouchent d'ores et déjà sur des applications innovantes.

Alors pourquoi, depuis la fin des années 90, les nanotechnologies occupent-elles autant le devant de la scène scientifique et industrielle? L'impulsion a probablement été donnée par la mise au point du microscope à force atomique (AFM) qui a permis d'entrer au cœur du nanomonde. Sont intervenus aussi des outils permettant d'agir et de manipuler les matériaux presque atome par atome : épitaxie, lithographie, ...

Cette capacité de synthétiser des éléments de base à une nano échelle, avec un contrôle précis des dimensions, puis de les assembler en structures plus grandes va révolutionner des pans entiers de l'industrie [5].

## **I.2. Nanotechnologie, où en sommes-nous?**

La nanotechnologie est à la mode mais les modes sont dites passagères, en sera-t-il ainsi pour cette dernière ou est-elle là pour rester? N'oublions pas que la science-fiction d'hier, est déjà dans notre quotidien, nous n'avons qu'à penser aux téléphones cellulaires, à la micro-informatique, etc. [6].

Littéralement, les nanotechnologies constituent un champ de recherches et de développements technologiques impliquant la fabrication de structures, de dispositifs et de systèmes à partir de procédés permettant de structurer la matière au niveau atomique, moléculaire ou supramoléculaire à des échelles caractéristiques comprises approximativement entre 1 et 100 nanomètres. Pour autant, les nanotechnologies ne sont pas une simple étape vers la miniaturisation : elles se caractérisent souvent par la mise en œuvre au sein des dispositifs de nouvelles lois de comportement qui émergent et dominent le fonctionnement de l'objet produit. Cette discontinuité dans les principes de fonctionnement est une conséquence directe de l'échelle nanométrique à laquelle la matière est organisée, échelle à laquelle les dispositifs conventionnels connaissent souvent (et pour des raisons variées) des longueurs critiques en deçà desquelles leurs modes de fonctionnement et leurs performances deviennent caduques.

Les nouveaux comportements qui interviennent à l'échelle nanométrique font intervenir des effets quantiques, des effets de confinement, l'importance des surfaces d'échanges, la prédominance de rapports surface/volume ou d'autres effets ou phénomènes mésoscopiques. Ils résultent aussi souvent d'une hiérarchie d'architectures, à l'image de beaucoup de processus rencontrés dans les êtres vivants. En raison de l'apparition de ces comportements nouveaux, les nanotechnologies suscitent et utilisent le développement de champs scientifiques nouveaux qui explorent les phénomènes qui apparaissent à l'échelle nanométrique, ce sont les nanosciences.

Nanosciences et nanotechnologies s'intéressent donc à la même échelle, et par conséquent développent et partagent des outils communs. Elles n'en ont pas moins des finalités distinctes. Les nanosciences requièrent la manipulation et le contrôle de la matière-éventuellement jusqu'au niveau atomique et élaborent des objets de laboratoire permettant la mise en évidence et l'étude de phénomènes nouveaux. Les nanotechnologies visent à formaliser des concepts et des savoir-faire permettant d'élaborer des matériaux ou des systèmes dont la fonctionnalité répond à un besoin particulier, en vue d'une application identifiée. Elles se préoccupent des procédés de mise en œuvre pour la fabrication de masse, et de l'impact qu'aura le produit développé sur le marché. Il en découle que les enjeux, le mode d'organisation de la recherche, le rôle de l'état et des autres acteurs seront différents entre nanosciences et nanotechnologies.

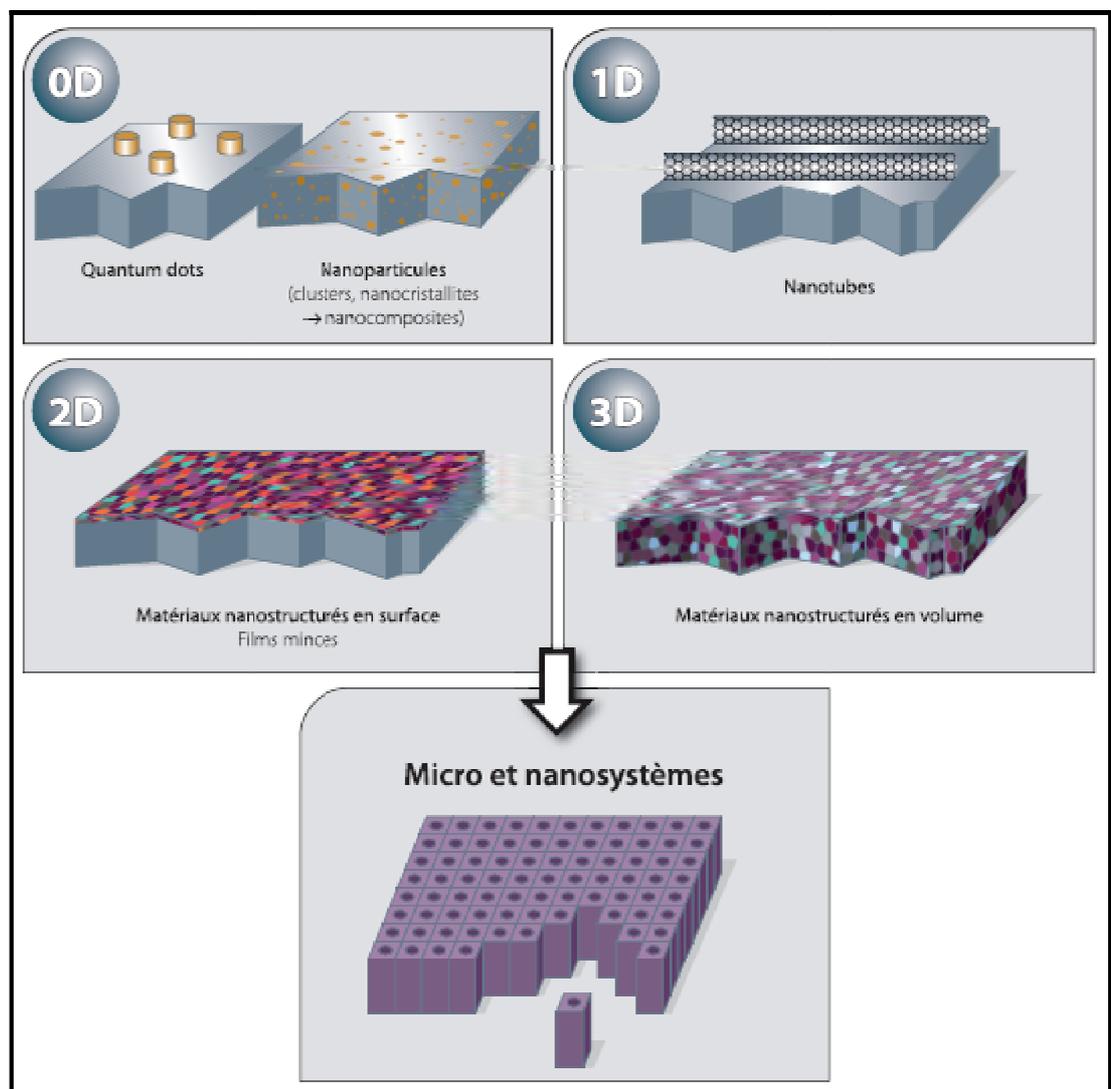
Plusieurs approches scientifiques et techniques permettent de concevoir et de fabriquer des matériaux, des dispositifs ou des systèmes présentant les comportements nouveaux recherchés. Schématiquement, on peut distinguer l'approche privilégiant la miniaturisation des procédés de micro fabrication déjà développés (approche dite de « haut en bas » ou « top-down »), et celle privilégiant la mise au point de techniques d'assemblage à l'échelle atomique ou moléculaire pour structurer la matière à partir de blocs constitutifs (approche dite de « bas en haut » ou « bottom-up »). Quel que soit le cas de figure, les nanotechnologies impliquent l'incorporation de ces structures à l'échelle nanométrique au sein de matériaux, de composants, de systèmes ou d'architectures plus ou moins complexes pour les amener à l'échelle des objets de tous les jours, dont les fonctions ou les propriétés découlent directement de la structuration ou de l'agencement réalisés à l'échelle nanométrique [7].

Le terme "nanotechnologies" recouvre donc les activités de conception, de fabrication et d'utilisation de structures d'une dimension inférieure à 100 nanomètres. Leur mise en œuvre nécessite le développement de matériaux spécifiques très variés selon les applications visées. On peut les classer selon leur dimensionnalité.

- ◆ **NANO-0D:** Agrégats, amas, nanoparticules, cristallites quantiques, nanocristaux, nanophases, poudres ultrafines, milieux hautement dispersés...
- ◆ **NANO-1D :** Nanotubes, nanofibres...
- ◆ **NANO-2D:** Couches minces, revêtements et membranes submicroniques nanostructurées, nanoargiles exfoliées (nano-clays),....

- ◆ **NANO-3D:** Polycristaux à grains submicroniques, matériaux nanostructurés, revêtements et membranes épaisses nanostructurés, solides nanoorganisés, nano-céramiques, nanocomposites....

Ces éléments de base peuvent aussi être utilisés dans la construction de micro et nano-systèmes (MEMS, NEMS) : il s'agit de systèmes intelligents multifonctionnels miniaturisés qui combinent des fonctions de détection, d'actionnement et de traitement. Ainsi, les détecteurs de gaz sont constitués de films sensibles ultraminces ou nano-structurés [5].

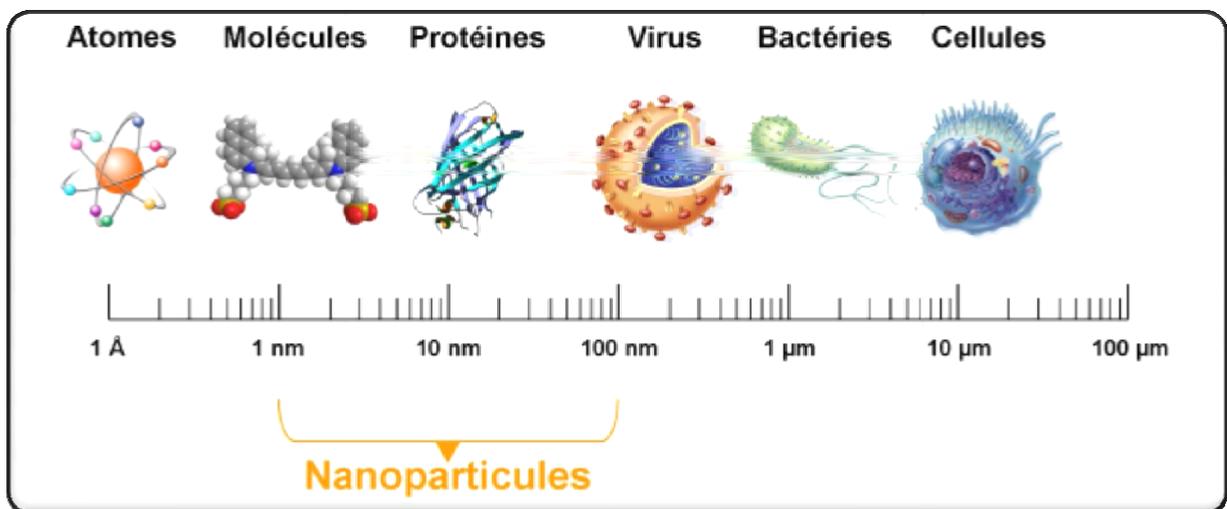


*Figure I.1. Classification des nanomatériaux [5].*

### I.3. Les Nanoparticules

#### I.3.1. Qu'est ce qu'une nanoparticule?

Une nanoparticule est un assemblage de quelques centaines à quelques milliers d'atomes, formant un objet dont au moins une dimension est comprise entre 1 et 100 nm. Cette définition exclut donc les objets dont la plus petite dimension est comprise entre 100 et 1000 nm. Ces particules, bien que de taille nanométrique, sont désignées comme sub-micrométriques. A titre de comparaison avec les structures organiques naturelles, les nanoparticules se situent principalement dans la gamme de taille correspondant aux protéines (Figure I.2) [8].



*Figure I.2. Gamme de tailles des nanoparticules comparée à celles des principales structures chimiques et biologiques [8].*

La plupart des matériaux à l'échelle du micromètre présentent les mêmes propriétés physiques que le matériau massif ; par contre à l'échelle du nanomètre ils peuvent posséder des propriétés physiques distinctement différentes du matériau massif. Pour les particules de plus petites tailles (<10 nm), les nano particules sont aussi nommées « molécules artificielles » ou points quantiques (quantum dots QD) quand elles manifestent un effet quantique, ou les nano cristaux quand elles ont une structure cristalline, ou encore les nano colloïdes quand ils sont dans les dispersions (quelles solide, liquide ou gazeuse) [9].

### I.3.2. Où trouve t-on les nanoparticules ?

Les nanoparticules, des particules nouvelles, oui mais pas toutes! En effet, certaines sont émises depuis longtemps même si nous ne le réalisons pas. Les particules de taille nanométriques constituent une grande partie de l'aérosol atmosphérique, elles sont le résultat de combustions naturelles comme les éruptions volcaniques, les incendies de forêt, mais aussi les aérosols marins. Elles peuvent aussi être générées par l'homme, on retrouve ces particules ultras fines principalement dans les fumées industrielles, la combustion de chauffage et les gaz d'échappement. Enfin elles peuvent provenir de nanomatériaux manufacturés qui sont fabriqués dans le cadre d'un processus industriel et qui font l'objet de nombreuses recherches technologiques. Une nanoparticule peut être organique ou inorganique. Pour résumer, il existe 4 types de nanoparticules :

- ◆ les « **naturelles** » (ex : résultant essentiellement des phénomènes de nucléation et de condensation des gaz et vapeurs dans l'atmosphère.
- ◆ les « **sous produits** » (ex : provenant d'une soudure ou de la combustion du diesel.
- ◆ les « **traditionnelles** » (ex : oxyde de titane, silice, noir de carbone...).
- ◆ les « **synthétiques** » (ex : les nanotubes, les fullerènes...) [7].

Les hommes sont exposés depuis toujours à des nanoparticules naturelles. Cependant, c'est seulement depuis la révolution industrielle que cette exposition est devenue élevée. Plus récemment, l'essor des nanotechnologies a entraîné la production de plus en plus importante de nanoparticules manufacturées auxquels les travailleurs peuvent être exposés mais aussi les populations en cas de dissémination dans l'environnement [10].

### I.3.3. Nanoparticules inorganiques

#### I.3.3.1. Les métaux

La majorité des métaux ont été ou peuvent être produits dans des dimensions nanométriques. Parmi ceux-ci, les nanoparticules d'or sont particulièrement étudiées et démontrent un spectre de résonance optique dans le visible qui est sensible aux conditions environnementales, à la taille et à la forme des nanoparticules. Leurs propriétés uniques permettent d'envisager une série d'applications, notamment comme marqueur optique pour le diagnostic médical ou comme agent de traitement contre le cancer. L'argent nanométrique est aussi produit en bonne quantité et est utilisé surtout pour ses propriétés antimicrobiennes.

Le platine, le palladium et le rhodium nanométriques sont utilisés dans les convertisseurs catalytiques, le fer, le nickel et le cobalt comme catalyseurs notamment pour la synthèse de nanomatériaux carbonés, l'aluminium comme combustible, le fer comme métal dopant et le cuivre en électronique. Des nanofils métalliques d'or, de cuivre, de silicium, de cobalt, capables d'être conducteurs ou semi-conducteurs électriques, ont également été mis au point et pourraient être utilisés pour le transport des électrons en nanoélectronique. Enfin, d'autres nanofils ont été élaborés à base de différents métaux, oxydes, sulfures et nitrures.

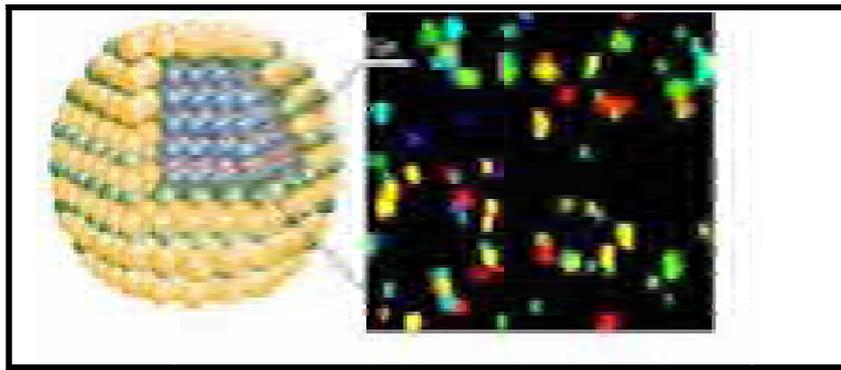
### **I.3.3.2. Les oxydes métalliques**

Plusieurs oxydes métalliques de dimensions nanométriques ont été créés mais les plus courants, car produits à grande échelle, sont probablement la silice, l'oxyde de titane et l'oxyde de zinc. Ils sont utilisés tels quels ou enrobés, principalement dans le domaine de la rhéologie, des plastiques et du caoutchouc en tant qu'agents actifs et d'additifs ( $\text{SiO}_2$ ), des crèmes solaires ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ) et de pigments pour la peinture ( $\text{TiO}_2$ ). Différents oxydes métalliques sont apparus sous formes variées : nanotubes, nano-tiges, nano-flocons, etc. En outre, certaines structures démontrent des propriétés intéressantes pour des applications virtuelles dans des domaines comme les senseurs, l'optoélectronique, les transducteurs, la médecine,... D'autres oxydes métalliques sont également produits dont les oxydes de cérium, de fer, de cuivre, de zirconium, d'aluminium, de nickel, d'antimoine, d'yttrium, de baryum, de manganèse de même que des nanoargiles.

### **I.3.3.3. Les points quantiques**

Important domaine de recherche depuis une quinzaine d'années, les points quantiques sont typiquement composés de combinaisons d'éléments des groupes II et IV ou des groupes III et V du tableau périodique. Ils ont été élaborés sous forme de semi-conducteurs, d'isolants, de métaux, de matériaux magnétiques ou d'oxydes métalliques. Le nombre d'atomes des points quantiques, qui peuvent varier de 1000 à 100 000, n'en font ni une structure solide étendue ni une entité moléculaire. Avec des dimensions plus petites que le rayon d'exciton de Bohr, ils démontrent des propriétés optiques et électroniques uniques à des dimensions d'environ un à dix nm de diamètre. À cause de leur confinement quantique, ils peuvent, par exemple, absorber la lumière blanche ou ultraviolette et la réémettre à une longueur d'onde spécifique quelques nanosecondes plus tard. En fonction de la composition et de la dimension du point quantique, la lumière émise pourra varier du bleu à proche l'infrarouge.

La flexibilité des points quantiques et les propriétés optiques associées permettent d'envisager des applications dans des domaines tel le codage optique multi-couleurs dans l'étude d'expression génétique, dans des écrans à haute résolution et à haute vitesse et en imagerie médicale. Leur important rapport surface/volume permet de les conjuguer aux anticorps, à des protéines et à des oligo-nucléides. Plusieurs points quantiques sont modifiés afin d'en produire des vecteurs de médicaments, des outils diagnostics ou des piles solaires non-organiques [11].



*Figure 1.3. Représentation schématique et visuelle d'un point quantique [11].*

#### **I.3.4. Des propriétés nouvelles**

Les particules dans le domaine nanométrique présentent des propriétés qui peuvent être radicalement différentes de celles des matériaux massifs. Deux effets sont à l'origine de cette différence. Le premier est lié à la forte proportion des atomes de surface. Pour les matériaux massifs, elle est négligeable. Pour les particules nanométriques, comme elles sont constituées de peu d'atomes, elles présentent des taux de surface élevés par rapport au volume. Ce taux peut atteindre jusqu'à 50% des atomes pour les particules métalliques de 2 nm. Avec des contraintes énergétiques différentes, il en résulte des changements dans leurs propriétés structurales. On observe alors selon la nature des interactions entre les plus proches voisins, des distances atomiques légèrement supérieures ou inférieures à celles des matériaux massifs. Les nanoparticules d'or ou d'argent de 5 nm voient par exemple une diminution de leurs paramètres cristallins de 2 à 4 %. Leur grande réactivité fait apparaître des structures cristallines inhabituelles quasi périodiques avec des symétries d'ordre 5 tels que des cristaux de formes décaèdres ou isosaèdre, et stabilise des phases métastables originales comme la phase  $\epsilon$ -Co du cobalt. Les nanoparticules présentent des énergies de surfaces élevées, il en résulte une grande activité catalytique et des changements de propriétés intrinsèques.

La température de fusion des nanoparticules d'or de moins de 10 nm est inférieure à celle de l'or massif. Les propriétés mécaniques sont aussi affectées par la présence plus importante de défauts dans la structure.

Le deuxième effet lié à la réduction de taille est dû au petit volume de matière. Le confinement des particules élémentaires (électrons, photons, magnons) sur des distances comparables à leur longueur d'onde quantique induit des comportements nouveaux, appelés effets quantiques de taille. Par exemple le confinement quantique des électrons fait disparaître la structure électronique en bandes d'énergie au profit de niveaux électroniques discrets et conduit ainsi à des propriétés électroniques et optiques différentes de celles connues pour les matériaux massifs. Les nanoparticules d'or et d'argent perdent leurs propriétés de conduction lorsqu'elles ont une taille inférieure à 5 nm [12].

### **I.3.5. Comment les nanoparticules sont-elles fabriquées ?**

Les nanoparticules peuvent être synthétisées selon différentes approches. Il convient de partager les nanoparticules produites selon la méthode ascendante ou la méthode descendante.

Par l'approche ascendante (*bottom-up*), les nanoparticules sont construites atome par atome ou molécule par molécule. Plusieurs stratégies sont possibles pour faire de tels matériaux : la synthèse chimique, l'auto-assemblage et l'assemblage par positionnement individuel en sont les principales. La synthèse chimique est bien connue et permet la production de nanoparticules en très grandes quantités alors que l'assemblage par positionnement individuel des atomes requiert des méthodologies de microscopie très peu productives. L'auto-assemblage réfère aux techniques de production dans lesquelles les atomes ou les molécules s'organisent elles-mêmes pour former une structure ordonnée à l'échelle nanométrique. La formation de cristaux à partir d'une solution sursaturée est un exemple d'auto-assemblage où une production de masse est envisageable.

Dans l'approche descendante (*top-down*), une grande structure est graduellement sous-dimensionnée jusqu'à atteindre des dimensions nanométriques. La gravure à l'eau forte, l'ingénierie de précision, la lithographie et le broyage sont des approches courantes. Plusieurs de ces techniques sont couramment utilisées en salle blanche dans l'industrie électronique où les conditions de production et de santé et sécurité du travail sont normalement bien contrôlées.

Quatre principales approches sont actuellement considérées pour la production à grande échelle de nanoparticules et sont basées sur les différents mécanismes qui sont responsables de leur formation:

- les procédés par condensation en phase gazeuse, qui regroupent la pyrolyse à la flamme, l'évaporation à haute température et la synthèse dans un plasma, impliquent des phénomènes de nucléation et d'évaporation (approche ascendante);
- la synthèse par évaporation puis déposition de vapeurs (approche ascendante);
- la formation de colloïdes par des réactions chimiques avec solvants en phase liquide ou colloïdale impliquant des phénomènes de précipitation contrôlée (approche ascendante);
- les procédés mécaniques par attrition (approche descendante).

#### ***1.3.5.1. Les procédés en phase gazeuse***

Les procédés en phase gazeuse sont basés sur des phénomènes d'évaporation et de nucléation. La nucléation implique la conversion d'une phase vapeur à une phase particulaire. Elle est observée principalement par condensation d'une vapeur sursaturée lors d'une détente adiabatique, lors d'une trempe rapide de l'écoulement gazeux contenant une vapeur et/ou lors de la réaction chimique de deux produits. Elle est dite homogène lorsque les particules formées sont composées entièrement du même matériau qui se trouvait en phase vapeur et hétérogène lorsque la condensation s'effectue sur des particules déjà existantes.

Suite à leur formation par nucléation, les particules peuvent continuer de croître suite à la condensation. La condensation et/ou nucléation provenant de procédés de combustion ou de métallurgie forment souvent des particules dont le diamètre peut varier entre 1 et 10 nm. Dans certaines situations, il est également possible de former des particules de plus grande taille dont le diamètre peut dépasser 100 nm.

Plusieurs procédés peuvent être utilisés pour la production de nanoparticules en phase gazeuse : la pyrolyse à la flamme, le plasma de micro-ondes, le plasma thermique, les réacteurs à haute température ou par four à écoulement, la pulvérisation, l'évaporation de gouttelettes de même que toute une série de méthodes impliquant le laser telles l'ablation au laser, la pyrolyse induite par laser et la vaporisation au laser.

Puisque ces méthodes de synthèse en phase gazeuse sont basées sur une nucléation de vapeur sursaturée suivie de la croissance d'une particule par condensation, coagulation et capture, il s'agit donc d'une méthode ascendante où la nanoparticule est construite atome par atome. Le choix du procédé sera souvent fonction du produit désiré. Dans ces procédés, la formation de vapeurs se produit en chauffant un précurseur solide, liquide ou gazeux dans un réacteur d'aérosols à haute température puis les vapeurs sont entraînées par un gaz-vecteur pour obtenir une vapeur sursaturée dans une zone plus froide pour permettre la condensation. Le refroidissement de la vapeur peut être obtenu par expansion rapide, par un mélange avec un gaz plus froid ou par réaction chimique. La méthode est particulièrement bien adaptée à la production de nanoparticules de métal. Cette approche permet également de contrôler la morphologie des particules ou encore de produire des oxydes en utilisant un gaz vecteur riche en oxygène ou des nitrures en utilisant un gaz riche en azote.

Le procédé de nucléation de la vapeur sursaturée s'initie par la formation d'un noyau solide très petit. Ce dernier croît en dimension par condensation hétérogène ou par réaction de surface, par collision et par coagulation. Les collisions entre de telles particules peuvent produire des agglomérats légèrement liés, se regroupant sous forme de chaînes. Le contrôle des conditions expérimentales permet de produire des nanoparticules démontrant des propriétés différentes. Plusieurs composés de dimensions nanométriques sont produits à partir de procédés en phase gazeuse. À titre d'exemples, des fumées de silice ( $\text{SiO}_2$ ) et des particules ultrafines de  $\text{TiO}_2$  sont produites par pyrolyse à la flamme à partir de l'oxydation de leurs chlorures dans une flamme d'oxygène et de méthane. La production de nanoparticules d'argent, de gallium et de galène (sulfure de plomb) a été réalisée au four à écoulement alors que des nanoparticules de silicium ont été préparées par pyrolyse au laser.

### ***1.3.5.2. La synthèse par déposition de vapeurs***

Ces méthodes sont couramment utilisées dans le domaine des semi-conducteurs. Sommairement, de la vapeur formée par pyrolyse, réduction, oxydation ou nitration est déposée sous forme de film d'épaisseur contrôlée sur la surface d'un disque semi-conducteur. Ces techniques peuvent être regroupées sous le nom de déposition en phase vapeur ou CVD (chemical vapor deposition). De plus, cette méthode de synthèse a également été utilisée pour la production de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$ , de ZnO et de SiC.

Des dépôts de dimension nanométrique peuvent également être obtenus par dépôt physique en phase vapeur ou PVD (physical vapor deposition) comme dans le cas de la pulvérisation cathodique. Avec cette technique, la couche déposée sur le substrat est formée d'atomes arrachés à une cathode par bombardement d'ions lourds provenant d'une décharge électrique dans un gaz rare, en général de l'argon. L'application la plus importante de cette méthode en nanotechnologie pourrait être la production de nanotubes de carbone. En effet, cette méthode est actuellement considérée comme étant très prometteuse et permettrait une production à grande échelle de nanotubes de carbone.

### ***1.3.5.3. La formation de colloïdes***

La première utilisation documentée de méthode colloïdale remonte à Faraday qui a préparé des colloïdes d'or dès 1857. Cette technique de synthèse très connue est utilisée de façon courante dans de nombreux procédés chimiques industriels. Sommairement, des particules présentant une charge électrique sont maintenues dispersées dans un liquide suite aux forces répulsives qui s'exercent entre elles. Les méthodes colloïdales permettent la préparation de grandes quantités de produits et sont adaptées à la production de nanoparticules. Les recherches actuelles visent donc à établir les conditions permettant la production de grandes quantités de nanoparticules de formes définies et dont la distribution de taille des particules est assez étroite.

Cette méthode est basée sur des principes assez simples bien qu'il puisse être difficile de contrôler certaines réactions de façon uniforme surtout pour les réacteurs de plus grande taille. Cette méthode présente également l'avantage d'être assez peu coûteuse à mettre à l'échelle et de nécessiter moins d'énergie que les autres procédés de synthèse de nanoparticules. Les nanoparticules produites incluent des métaux, des oxydes métalliques, des produits organiques et pharmaceutiques. Ces colloïdes peuvent demeurer en suspension liquide pour la distribution ou l'usage ou peuvent être filtrés ou séchés pour produire des poudres.

### ***1.3.5.4. Les procédés mécaniques d'attrition***

Seuls procédés d'approche descendante, les procédés mécaniques par broyage ou par attrition partent de larges particules et les fractionnent jusqu'à obtenir des dimensions nanométriques. L'attrition consiste donc en une réduction mécanique de la taille du matériau à l'aide de frottement et d'impacts à haute énergie.

La poudre à traiter est insérée à l'intérieur d'un récipient contenant des billes de plus grande taille servant d'agent de broyage. Par différents mécanismes, une grande énergie est fournie à ces billes et la poudre se trouvant prise entre deux de ces billes lors d'une collision entre celles-ci est successivement déformée plastiquement et élastiquement puis fracturée en plusieurs morceaux.

Le procédé mécanique d'attrition peut être utilisé pour plusieurs objectifs différents tels la réduction de la taille des particules, la transformation en une structure amorphe, la croissance de la taille des particules, la modification de la forme des particules, le mélange ou la formation d'alliage entre deux matériaux, l'agglomération entre des particules ou pour modifier ou changer les propriétés du matériau. Cependant, l'objectif principal de l'attrition est la réduction de la taille des particules. La réduction des dimensions des matériaux par broyage est un procédé industriel bien connu permettant de produire des matériaux de plus en plus fins avec des capacités de production relativement élevées. La production des particules les plus fines était connue sous l'appellation de micronisation. La production de particules de dimensions nanométriques est appelée broyage ultrafin ou nano dimensionnement et est normalement effectuée en voie humide.

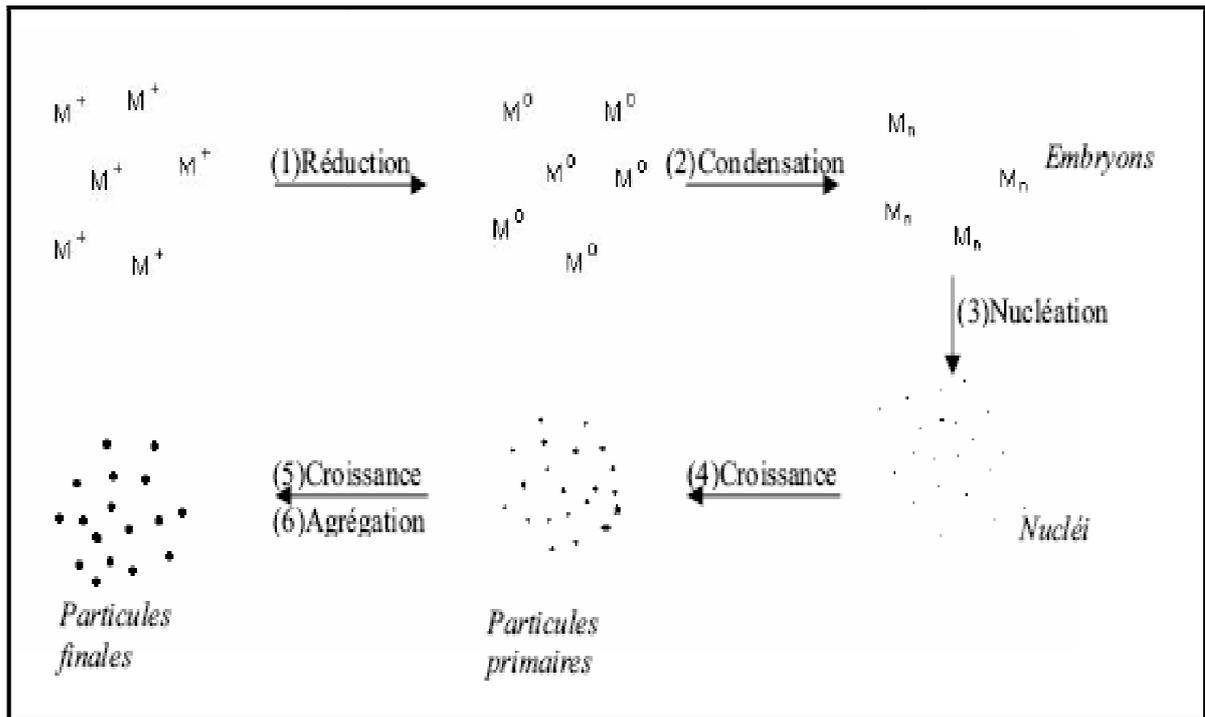
Les particules obtenues par broyage peuvent présenter des caractéristiques nanométriques à deux niveaux différents. Premièrement, les particules elles-mêmes peuvent être de taille nanométrique. Par contre, ceci n'est possible que dans certaines conditions particulières et pour certains matériaux spécifiques comme les céramiques très fragiles. Dans tous les cas, la distribution de taille des particules est relativement large comparativement à celles que l'on peut rencontrer dans les différentes approches ascendantes et les procédés mécaniques d'attrition ne sont généralement pas utilisés pour produire des nanoparticules.

Les poudres produites par les procédés mécaniques d'attrition sont surtout recherchées pour la structure cristalline des particules. Les particules produites par ce procédé présentent une structure hautement cristalline dont la taille des cristaux est souvent entre 1 et 10 nanomètres bien que la taille des particules soit encore de l'ordre de plusieurs microns. Les matériaux présentant une structure nanocristalline comportent des avantages importants au niveau de la dureté, de la résistance aux fractures et de la ductilité à basse température comparativement aux matériaux dont les cristaux sont de l'ordre du micron [13].

*Nous allons consacrer sur les méthodes colloïdales! Il y a deux façons générales de préparer des colloïdes. Une première méthode consiste à casser un bloc de matière jusqu'à obtenir la taille voulue. C'est la méthode 'physique dite de 'top down'. Elle nécessite un appareillage assez sophistiqué, mais l'un des avantages est la possibilité de produire de grandes quantités de particules. Malheureusement, les expériences montrent qu'il est très délicat d'obtenir des particules de taille calibrée. C'est pourquoi nous allons nous tourner vers la méthode dite 'chimique' ou 'bottom up', dans laquelle on part d'un précurseur moléculaire pour le faire ensuite nucléer, se condenser et éventuellement s'agréger, l'idée étant d'inhiber sa croissance une fois ses caractéristiques jugées satisfaisantes. Cette dernière méthode permet un bien meilleur contrôle de la taille de l'objet final. Le processus de formation peut se décomposer en deux étapes qui sont la nucléation, c'est-à-dire la formation d'un nucléi à partir d'un précurseur du métal, puis la croissance du germe. C'est à ce stade que va intervenir ce que l'on appelle l'agent stabilisant, qui va servir à limiter cette croissance.*

### **I.3.6. Le mécanisme de Nucléation/Croissance, le contrôle de la taille et de la forme des particules**

Il s'agit d'un processus très complexe de par les nombreux paramètres susceptibles d'intervenir, et, actuellement, il est difficile, voire impossible de prédire la taille, la distribution et la forme des particules synthétisées dans des conditions données. L'expérimentateur est donc obligé de passer par une phase fastidieuse de balayage des différents paramètres. On peut toutefois présenter les bases de la nucléation/croissance. On peut décomposer le processus de synthèse des nanoparticules en plusieurs étapes (**Figure I.4**).



**Figure I.4.** Méthode de synthèse par voie chimique de nanoparticules métalliques [14].

### I.3.6.1. Nucléation et croissance

La formation de particules solides à partir d'une phase liquide se réalise en diverses circonstances :

- ◆ précipitation d'une solution sursaturée,
- ◆ précipitation résultant de la réaction entre des espèces chimiques en solution,
- ◆ cristallisation par refroidissement.

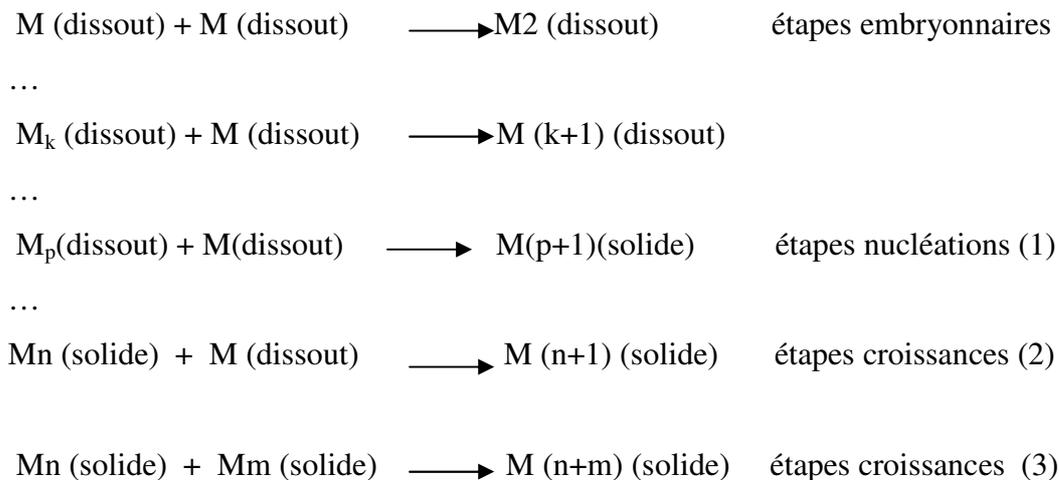
La précipitation/cristallisation de particules solides en solution sursaturée se déroule en deux étapes distinctes : la nucléation(1) et la croissance (2) et (3). [Voir schéma réactionnel suivant].

i) **La nucléation** consiste en la formation de germes (ou nucléis), particules solides élémentaires, à partir du monomère dissous. Cette étape constitue le changement de phase entre espèces dissoutes et phase solide.

On distinguera **nucléation homogène** lorsque les germes se forment spontanément dans la solution, et **nucléation hétérogène** quand au contraire ils se forment au contact d'impuretés présentes dans la solution, ou des parois du réacteur. Les germes doivent atteindre une certaine taille critique pour qu'ils puissent donner lieu à une croissance, sinon ils restent instables et ont tendance à se redissoudre.

ii) **La croissance** : lorsque les germes ont atteint leur taille critique la phase croissance peut avoir lieu. Celle-ci peut procéder soit par addition successive d'entités dissoutes (monomère) (2), les particules formées sont alors appelées particules primaires, soit par agrégation de particules primaires pour donner des particules secondaires (3).

Schéma réactionnel de la nucléation et la croissance de particules solides à partir d'un monomère M



(2) Croissance par addition successive de monomères, on obtient ainsi des particules primaires.

(3) Croissance par agrégation de particules primaires.

### **I.3.6.2. Condition d'obtention de particules monodispersées**

#### **I.3.6.2.a. Séparation des étapes de nucléation et de croissance**

La formation de particules polydispersées (qui présentent une large dispersion de taille) résulte le plus souvent d'une étape de nucléation qui s'étale sur une large période de temps. La croissance des premiers germes se superpose alors à la formation de nouveaux germes. Donc, pour préparer des particules avec une faible dispersion de taille (c'est-à-dire monodisperses), les étapes de nucléation et de croissance doivent être totalement séparées.

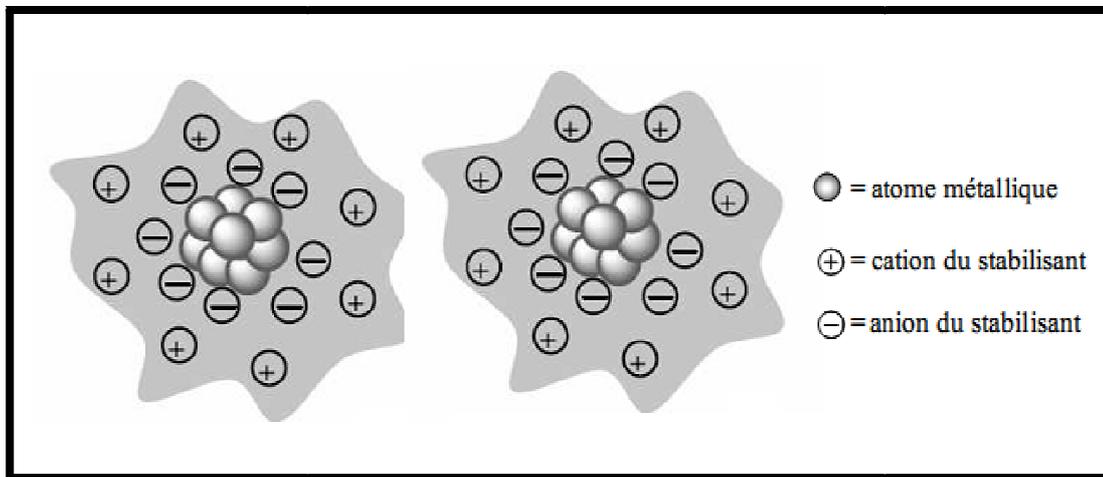


### I.3.7. Modes de stabilisation

La stabilité des particules en solution résulte d'un équilibre entre les forces attractives de Van der Waals et les forces électrostatiques répulsives. En l'absence de ces forces répulsives opposées aux forces de Van der Waals, les colloïdes s'agrègent pour donner le métal massif. Il existe trois types de stabilisation des nanoparticules: **1) la stabilisation électrostatique** par des anions et des cations adsorbés à la surface, **2) la stabilisation stérique** par de larges molécules encombrées comme les polymères ou les ligands et **3) la stabilisation électro-stérique** combinant les effets stériques et électrostatiques.

#### I.3.7.1. Stabilisation électrostatique

Des ions adsorbés à la surface métallique tels que les halogénures, les carboxylates ou les polyoxoanions en solution aqueuse et leurs contre-anions respectifs, forment une double couche ionique autour de la particule à l'origine d'une stabilisation électrostatique (Figure I.6). Il se crée ainsi une répulsion coulombienne entre les clusters métalliques. Si le potentiel électrique associé est suffisamment grand, alors la répulsion électrostatique empêche l'agglomération des particules. Cependant, ce mode de stabilisation est influencé par la force ionique ou thermique pouvant entraîner un changement de la double couche ionique.



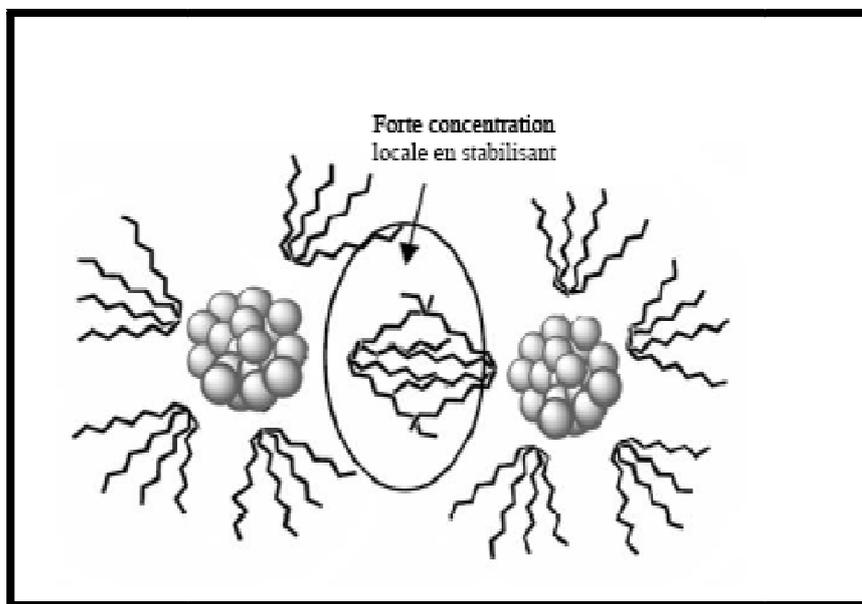
*Figure I.5. Représentation schématique de la stabilisation électrostatique de nanoparticules*

[16].

#### I.3.7.2. Stabilisation stérique

L'adsorption de macromolécules, comme les polymères, les oligomères ou les dendrimères, à la surface des particules forme une couche protectrice (Figure I.6).

Cette dernière empêche l'agglomération des particules de deux manières différentes: **1)** le mouvement est restreint dans l'espace inter-particule causant une diminution de l'entropie et une augmentation de l'énergie libre et **2)** la forte concentration d'agents stabilisants dans cet espace empêche les deux couches de s'interpénétrer.



*Figure I .6. Représentation schématique de la stabilisation stérique de nanoparticules [16].*

Les polymères fréquemment rencontrés et utilisés pour créer une barrière stérique entre les particules sont le poly (N-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP), le poly (vinylalcool) (PVA), le poly(vinyléther) (PVE) ou les cyclodextrines . Le terme de stabilisation stérique peut être également utilisé pour décrire la formation et la stabilisation de colloïdes métalliques par des ligands organiques du fait de leurs propriétés de coordination vis-à-vis des métaux. Les ligands couramment employés sont les phosphines, les thiols, les amines, les oxazolines ou plus récemment des dérivés du norbornène. Le choix du ligand dépend de l'application pour laquelle sont destinées les particules. Pour des applications catalytiques, les molécules organiques ne doivent pas être introduites en trop large excès afin de ne pas bloquer complètement les sites actifs de la surface métallique. Aussi, les ligands thiols, en raison de l'importante affinité du soufre avec les métaux de transition, en particulier avec les métaux de la droite du tableau périodique, peuvent devenir des poisons pour les systèmes catalytiques.

### **I.3.7.3. Stabilisation électro-stérique**

Cette approche permet de combiner les effets stériques et électrostatiques pour éviter l'agrégation des particules en solution. L'autre alternative est l'utilisation de surfactants ioniques ou tensioactifs. Ces molécules possèdent un groupement polaire générant une répulsion électrostatique et une longue chaîne latérale lipophile créant une stabilisation stérique. Les surfactants les plus reportés dans la littérature sont les halogénures de tétraalkylammonium, NR<sub>4</sub>X [16].

### **I.3.8. Quels domaines d'applications et quels enjeux?**

Les particules de morphologies variées sont principalement recherchées afin d'étudier leur comportement dans le domaine nanométrique. En effet les phénomènes à cette échelle sont encore dans une phase d'étude importante. Il est nécessaire d'affiner les concepts fondamentaux pour mieux comprendre les propriétés qui en résultent afin de viser des applications technologiques futures. Nous présenterons quelques unes des nombreuses possibilités d'utilisation des particules anisotropes.

#### **I.3.8.1. Enregistrement magnétique**

L'une des applications visées par la réduction de taille des particules métalliques est l'amélioration de la capacité de mémoire des disques durs. Une possibilité est de diminuer la taille des plots magnétiques pour augmenter la densité sans détériorer le rapport signal sur bruit. Cependant on se heurte au phénomène de super-paramagnétisme. Pour palier à cette difficulté, l'une des méthodes préconisées est l'utilisation de matériaux magnétiques plus durs, c'est-à-dire avec une constante d'anisotropie la plus élevée possible et une résistance à l'oxydation.

#### **I.3.8.2. Spectroscopie Raman**

Ces dernières années, des particules anisotropes d'or ou d'argent sont recherchées comme matériaux support pour mieux comprendre le phénomène S.E.R.S. (Surface Enhanced Raman Scattering). Cet effet d'exaltation (de 10<sup>3</sup> à 10<sup>6</sup>) de l'intensité des spectres Raman pour des molécules adsorbées sur une surface rugueuse d'argent a été mis en évidence et a donné lieu à un ensemble d'interprétations théoriques. De plus il est apparu que des exaltations géantes (10<sup>14</sup> à 10<sup>15</sup>) peuvent être obtenues en des points très localisés « points chaud » de certains substrats formés de particules d'argent de formes variées. La spectroscopie Raman offre d'intéressantes perspectives pour l'examen de phénomènes électrochimiques, de catalyse, ou de composés biologiques.

### **I.3.8.3. Template**

Les particules anisotropes peuvent elles-mêmes servir de template pour former d'autres types de morphologie. L'équipe de Xia montre la possibilité d'utiliser les nano-cubes d'argent pour former des cages d'or et les fils d'argent pour obtenir des câbles de silice.

### **I.3.8.4. Capteur chimique**

Grâce à un rapport surface sur volume élevé, les modifications de surface des nano-fils métalliques entraînent des variations de propriétés physiques importantes (conductivité,). Donc à partir des particularités de certains métaux, il est possible d'imaginer des systèmes servant de détecteurs chimiques. Par exemple, les fils de palladium sont sensibles à la présence d'hydrogène. Lorsque de l'hydrogène s'adsorbe à sa surface, sa conductivité augmente, alors qu'elle est très faible en l'absence d'hydrogène. Ceci a permis de mettre au point des systèmes de détection d'hydrogène. De même la conductivité des nano-fils de cuivre change en fonction de la nature des molécules adsorbées à leur surface. L'analyse du signal permettrait non seulement de détecter la molécule mais aussi d'établir sa nature.

### **I.3.8.5. Application dans la biotechnologie**

Les particules magnétiques jouent depuis quelques années un grand rôle dans la biologie. Ils sont utilisés dans des applications diagnostiques et thérapeutiques. Des études récentes ont montré que les nano-fils de nickel pouvaient être utilisés pour la séparation cellulaire. En effet ils sont compatibles avec les cellules vivantes et ne perturbent pas leur fonctionnement normal. Avec des interactions accepteur-récepteur adéquates, un tri cellulaire peut être mis en œuvre. Avec les nano-fils de nickel, les rendements atteignent 85% de séparation avec une pureté de 80%, soient des performances quatre fois plus élevées qu'en utilisant des billes magnétiques habituellement utilisées constituées de particules de ferrite enrobées dans un matrice polymère. De plus il apparaît avec les fils, que les performances sont reliées au rapport entre le diamètre des fils et la taille de la cellule. Ceci suggère la possibilité avec des nano-fils de diamètres contrôlés, des séparations de populations de cellules en fonction de leur taille. De nombreuses applications sont imaginées et parfois déjà réalisables dans tous les domaines de la science. Ils indiquent ainsi la richesse des réalisations futures [12].

#### **I.4. Conclusion**

*Nous venons de voir que la diminution de la taille des particules entraîne des modifications importantes de plusieurs propriétés par rapport à leurs homologues massifs à cause de la forte proportion des atomes à la surface et la réduction de taille. De nombreuses méthodes autant physiques que chimiques ont été mises en œuvre pour préparer les nanoparticules. Les synthèses chimiques présentent l'avantage d'être simples, souvent quantitatives et peu coûteuses. Cependant, la morphologie des particules est souvent moins bien maîtrisée et les réactions mises en jeu sont complexes.*

# *CHAPITRE II*

*Le procédé polyol et la technique  
électrospinning*

*Dans ce chapitre, nous présenterons d'abord la méthode de synthèse utilisée " Le procédé polyol " et nous récapitulerons les études antérieures menées sur les particules d'oxyde de fer, d'oxyde de cuivre et d'argent. Ensuite nous présenterons en détail la technique de production des nanofibres dite "Electrospinning"*

*De nombreuses méthodes d'élaboration physiques et chimiques de nanoparticules métalliques et d'oxydes métalliques ont été présentées. Les caractéristiques morphologiques des particules varient considérablement d'une méthode à l'autre. Une forme sphérique et une taille inférieure à 10 nm avec une distribution granulométrique étroite sont des caractéristiques qui restent exceptionnelles. Les conditions pour obtenir des particules dispersées, d'une façon homogène, au sein d'un solvant semblent particulièrement délicates à remplir. Les procédés de synthèse qui apparaissent les plus aptes à fournir des nanoparticules mono-dispersées et de taille contrôlable, sont les procédés par précipitation directe à partir d'une solution (les procédés de synthèse en milieu polyol) à condition de contrôler les étapes de nucléation et de croissance de la phase oxyde. En effet, plusieurs approches ont été mises au point pour créer des fibres à base de mélanges de nanoparticules et de polymères beaucoup plus petites, dans le domaine du nanomètre. Une des plus simples est l'électrofilage qui permet de produire de longues fibres ultrafines dans des conditions très douces.*

## **II.1. Synthèse de nanoparticules métalliques et d'oxydes métalliques par le procédé polyol**

### **II.1.1. Présentation du procédé polyol**

Cette technique de synthèse, développée depuis une vingtaine d'années, a été initialement proposée pour la préparation des particules métalliques. Notamment, pour les métaux nobles comme le palladium, l'argent et le platine ou moins noble comme le cuivre, ou encore pour des métaux situés plus bas dans la classification électrochimique tels que le plomb, le nickel ou le cobalt, tout en se servant des propriétés réductrices des polyols. Il y a quelques années, cette méthode a commencé à être utilisée pour l'élaboration de nanoparticules de différents types d'oxydes, nous pouvons ainsi citer ZnO-CoO,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> :Eu<sup>3+</sup>, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, LaPO<sub>4</sub> :Ce<sup>3+</sup>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (Ti<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>Nb<sub>z</sub>) O<sub>2</sub>, Cu (Fe, Cr) O<sub>4</sub> et ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Cette méthode consiste en une précipitation directe des particules métalliques ou des oxydes correspondants, au sein d'un polyalcool. Les synthèses sont réalisées à une température généralement entre 150 °C et 250 °C.

La particularité de ce processus réside d'une part dans le rôle joué par le milieu à la fois solvant et contrôleur de taille et par la basse température à laquelle la réaction a lieu.

D'autre part par la qualité des particules obtenues : morphologie souvent sphérique, absence d'agglomération dans le domaine nanométrique et une dispersion de taille très faible.

Les polyols liquides les plus couramment employés sont les  $\alpha$ -diols comme l'éthylène glycol EG (éthandiol-1,2) et le propylèneglycol PEG (propanediol-1,2) ou des composés issus de la déshydratation intermoléculaire comme le diéthylène glycol DEG (dihydroxydiéthyléther).

Ce procédé est réalisable sans qu'il soit nécessaire de prendre des mesures spéciales destinées à solubiliser au préalable le précurseur (acétate, chlorure...) ; celui-ci, même s'il est très peu soluble, se solubilise progressivement dans le polyol. Pour nos synthèses, nous avons choisi le diéthylène glycol comme solvant.

#### II.1.1.1. Le rôle multiple du diéthylène glycol

Grâce à ses propriétés physiques et chimiques (Tableau II.1), le diéthylène glycol, assure le rôle de solvant, de milieu de croissance, de modificateur de surface et de milieu de conservation des nanoparticules. Dans le cas d'élaboration des particules métalliques, il assure en plus le rôle d'agent réducteur.

Nom	Formule	Mm	BP (°C)	d (cp)	$\eta$	$\epsilon$
Diéthylène glycol	DEG	106	245	1.12	35.7	32
Dihydroxydiéthyl éther	HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH					

**Tableau II.1.** Caractéristiques physiques et chimiques de diéthylène glycol ;

Masse molaire en  $\text{g.mol}^{-1}$ , le point d'ébullition **BP**, la densité **d**, la viscosité  $\eta$  (en centipoise) et la constante diélectrique  $\epsilon$  [1].

#### II.1.1.1.1. Solvant

Les polyols sont en général des solvants polaires. Le moment dipolaire du diéthylène glycol en phase gazeuse est de 2,28 Debye, ceux de l'eau et de l'éthanol sont respectivement 1,85 et 1,69 Debye. En phase liquide, la permittivité relative  $\epsilon_r$  du diéthylène glycol est de 32 soit entre celles du méthanol (33) et de l'éthanol (24), mais nettement inférieure à celle de l'eau (78,5). Cette permittivité est cependant suffisante pour permettre la dissolution de nombreux composés ioniques notamment les chlorures, mais la dissolution n'est que partielle pour les oxydes et les hydroxydes. La température d'ébullition du diéthylène glycol est de 245 °C, ce qui permet d'atteindre des températures relativement élevées, indispensables à la formation des oxydes.

#### II.1.1.1.2. Agent contribuant à la stabilité des solutions colloïdales

Les particules d'oxyde formées par précipitation ou coprécipitation à partir de solutions sont en général de taille colloïdale : au moins une de leurs dimensions est de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines d'angströms. La tendance naturelle des suspensions colloïdales est l'agrégation, du fait de l'existence des interactions attractives de Van der Waals. La stabilité de la suspension colloïdale exige des forces répulsives entre les particules afin qu'une barrière énergétique cinétique limite leur rapprochement.

Il existe deux forces répulsives qui peuvent être exploitées pour s'opposer aux forces attractives et permettent ainsi de stabiliser une solution colloïdale :

✚ **La répulsion électrostatique** qui est due à l'existence d'une charge nette à la surface des particules. Cette charge peut provenir soit de l'adsorption préférentielle d'ions chargés sur la surface, soit de la dissociation ou de l'ionisation de groupements de surface (par exemple, ionisation de groupements hydroxyles à la surface d'oxydes).

Les conditions pour lesquelles la stabilisation de la solution colloïdale est favorisée sont alors les suivantes :

- ◆ Une charge ionique de milieu faible.
- ◆ Une charge de surface des particules élevée.

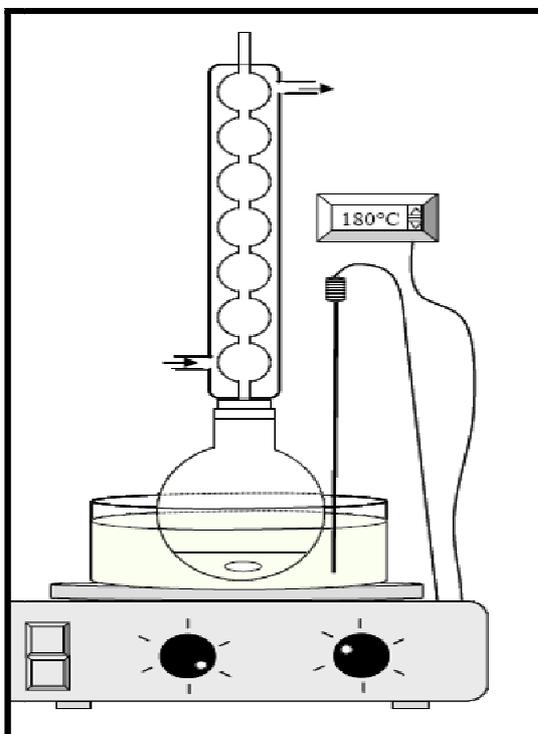
✚ **La répulsion stérique** due à la présence des molécules de diéthylène glycol adsorbées ou chimiquement liées à la surface des particules est une deuxième voie de stabilisation des solutions synthétisées. Cette couche organique permet de limiter la distance d'approche entre les particules jusqu'à rendre négligeables les forces attractives de Van der Waals.

En effet, les alcools sont des ligands labiles mais la présence de deux fonctions alcools en position terminale de la molécule du diéthylène glycol et l'effet chélate qui en résulte favorisent la formation de complexes des ions des métaux avec les polyols.

Ces composés sont généralement solubles, mais ce type de liaison se rétablit entre la surface des particules synthétisées et le DEG qui agit en tant qu'agent chélatant. Ainsi, la faible cinétique de redissolution de ce complexe empêche l'agglomération des particules. Par conséquent la croissance des grains est limitée. A ce fait, nous pouvons ajouter la contribution de la grande viscosité du DEG (39 cp) à la stabilité des solutions colloïdales dans le temps.

### II.1.1.2. Mode opératoire pour les nanoparticules d'oxydes métalliques

Le mode opératoire que nous proposons d'explorer est globalement le même quelque soit l'élément considéré : des précurseurs des différents métaux, des chlorures par exemple  $MCl_n$  (M: Fe, Cu, Mn) sont dispersés dans le diéthylène glycol. Après agitation, un certain volume d'eau au moins nécessaire pour la formation de l'oxyde ou éventuellement d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, est ajouté. Le mélange est alors chauffé dans un bain d'huile silicone pour homogénéiser les réactifs. Après dissolution complète des composés présents, la solution est portée au moins à 180 °C, sous agitation vigoureuse.



*Figure II.1. Montage expérimental utilisé pour la synthèse de nanoparticules [1].*

### II.1.1.3. Réaction chimique attendue

D'après les données de littérature, la synthèse des oxydes nanométriques, par le procédé polyol, peut être considérée comme la succession de plusieurs étapes :

✚ La première étape correspond à une dissolution préalable du précurseur dans le polyol,



✚ Cette étape est suivie d'une réaction chimique entre les espèces présentes en solution.

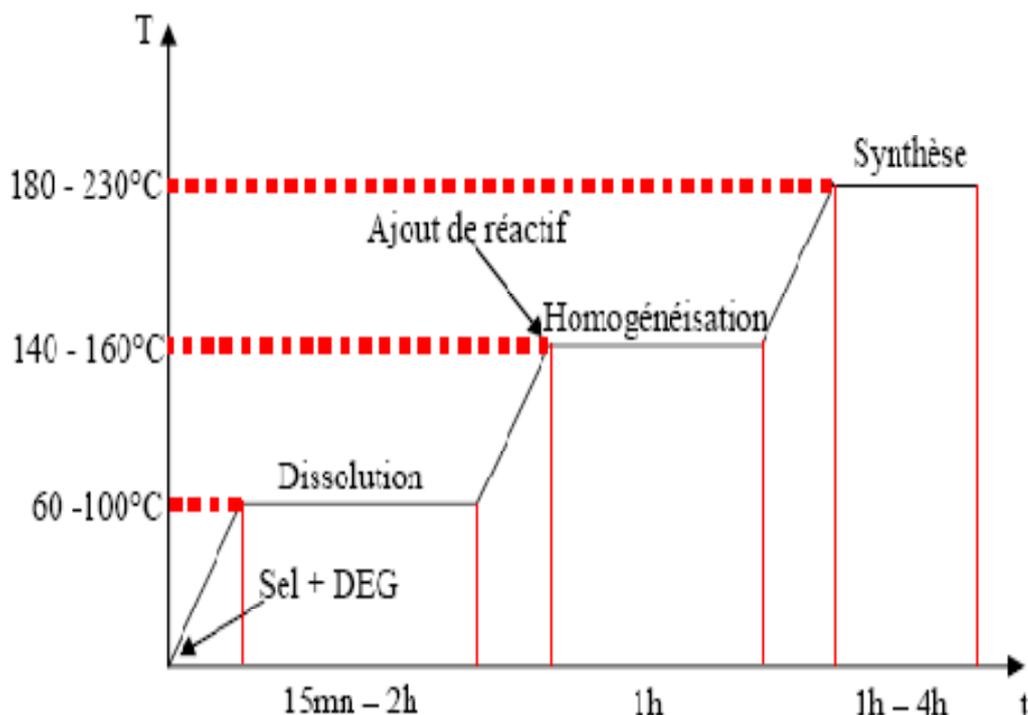


Il faut également noter la possibilité d'une réaction concurrente qui devient cependant négligeable à haute température, celle de précipitation d'hydroxyde.



✚ Ensuite une précipitation/ cristallisation de particules, que nous pouvons considérer comme la somme de deux étapes : la nucléation de la phase solide d'une part et la croissance des cristaux d'autre part.

La température et la durée nécessaires pour la réalisation de chaque étape, dépendent de la nature et de la composition du matériau à synthétiser. La figure II.2 résume les données de la littérature concernant ces deux paramètres [1].



*Figure II.2. Paliers de chauffage lors de la synthèse d'oxydes nanométriques par le procédé polyol [1].*

#### II.1.1.4. Le mode opératoire pour les nanoparticules métalliques

L'obtention des métaux ultrafins en milieu liquide peut être réalisée en phase aqueuse ou organique faisant intervenir les principaux réactifs du schéma réactionnel suivant :



*Le sel* est le précurseur contenant le métal à obtenir.

*Le solvant* peut être l'eau ou un milieu organique (un polyol par exemple), et doit être polaire (possède un moment dipolaire élevé) pour pouvoir rompre les liaisons du sel pour le dissoudre.

*Le réducteur* doit être choisi pour réduire les espèces métalliques dissoutes (cations) pour qu'ils précipitent en particules métalliques.

*Le surfactant* est un agent protecteur des particules métalliques obtenues, il se greffe à la surface pour éviter que les particules s'oxydent (réagissent avec l'oxygène de l'eau), et/ou s'agglomèrent.

De nombreux métaux peuvent être obtenus sous forme finement divisée, à partir d'un précurseur convenablement choisi par réduction et précipitation en milieu polyol liquide. Ces métaux sont les métaux nobles comme l'argent, le palladium, le platine, ou moins nobles comme le cuivre, ou encore des métaux situés plus bas dans la classification électrochimique comme le plomb, le nickel ou le cobalt. Le précurseur utilisé peut être un sel, un oxyde métallique ou un hydroxyde métallique et doit être au moins soluble partiellement dans le polyol choisi.

***Mode opératoire:***

- Le précurseur est dispersé dans le polyol,
- le mélange est agité mécaniquement et chauffé à une température pouvant aller jusqu'à l'ébullition du polyol, au bout d'un certain temps, le métal précipite sous forme pulvérulente dans le milieu réactionnel,
- la poudre est séparée de la phase liquide par centrifugation,
- la poudre est lavée à l'alcool pour éliminer les traces de polyol et séchée à l'étuve.

**II.1.1.5. Avantages du procédé polyol**

Les attraits de cette méthode sont :

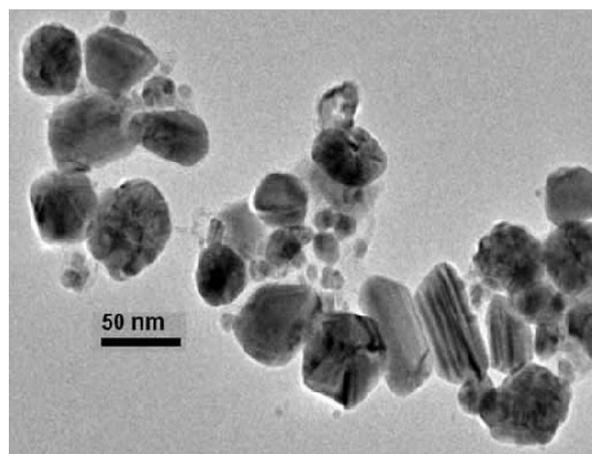
- ◆ Le rôle multiple du polyol : solvant, réducteur, et surfactant.
- ◆ La simplicité du procédé expérimental,
- ◆ La facilité de transport vers l'échelle industrielle,
- ◆ Le coût relativement modéré [15].

## II.2. Etudes antérieures sur les nanoparticules d'argent, d'oxyde de cuivre et d'oxyde de fer.

### II.2.1. Nanoparticule d'Argent

La réduction chimique de sel d'argent est la méthode la plus utilisée pour la préparation de nanoparticules d'argent. Les réducteurs souvent utilisés sont les borohydrides, les citrates et les ascorbates. La réduction des ions argent ( $\text{Ag}^+$ ) dans une solution aqueuse produit généralement une dispersion colloïdale d'argent avec des diamètres de quelques nanomètres. Ainsi, la réduction des différents complexes d'ions  $\text{Ag}^+$  conduit à la formation d'atomes d'argent puis à leur agglomération en clusters. Ces clusters conduisent éventuellement à la formation de nanoparticules d'argent. Quand les particules colloïdales sont beaucoup plus petites que la longueur d'onde de la lumière, les solutions ont une couleur jaune avec une bande d'absorption intense dans la gamme de 380-400 nm. Cette bande est attribuée à l'excitation collective du gaz d'électrons dans les particules, avec un changement périodique de densité d'électrons à la surface. Des études antérieures ont montré que l'utilisation d'un réducteur, tel que le citrate, pouvait donner lieu à des petites particules qui ne sont que très partiellement mono dispersées et à des composés non toxiques dans l'eau.

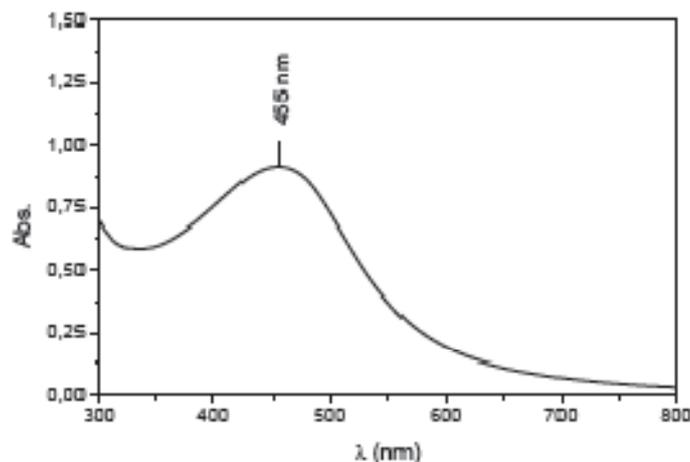
Tahereh Makiabadi a formé des colloïdes d'argent de taille moyenne de 35 nanomètres, en réduisant le nitrate d'argent par le citrate de sodium (agent stabilisant) en milieu d'eau distillée à 100 °C pendant 20 minutes. Il a obtenu une solution de couleur gris-vert de nanoparticules de diamètre environ 35 nanomètres [17].



*Figure II.3. Image par microscopie électronique à transmission(TEM) des nanoparticules d'argent [17].*

L'équipe de Murphy a aussi utilisé cette méthode pour former des fils d'argent en ajoutant l'hydroxyde de sodium (NaOH) dans la solution de croissance. On procède par mélange à ébullition de deux solutions de nitrate d'argent de concentrations différentes. Des fils de plusieurs micromètres de longueur et de 35 nm de diamètre peuvent être obtenus ainsi en quantité abondante. La concentration des ions hydroxydes est déterminante pour la morphologie des particules, en quantité trop élevée la croissance anisotrope est inhibée. Les ions citrates ont un double rôle, ils réduisent l'argent à température élevée mais stabilisent aussi les particules à température ambiante. Il est probable qu'en élevant la température, on modifie les énergies de liaison entre les citrates avec les particules d'argent entraînant une perte sélective des citrates sur certaines faces cristallines. Ceci pourrait alors permettre la croissance le long d'un axe. En ce qui concerne le rôle des ions hydroxydes, ils pourraient former des complexes avec les ions argent et engendrer ainsi une compétition avec le citrate et interférer la réduction.

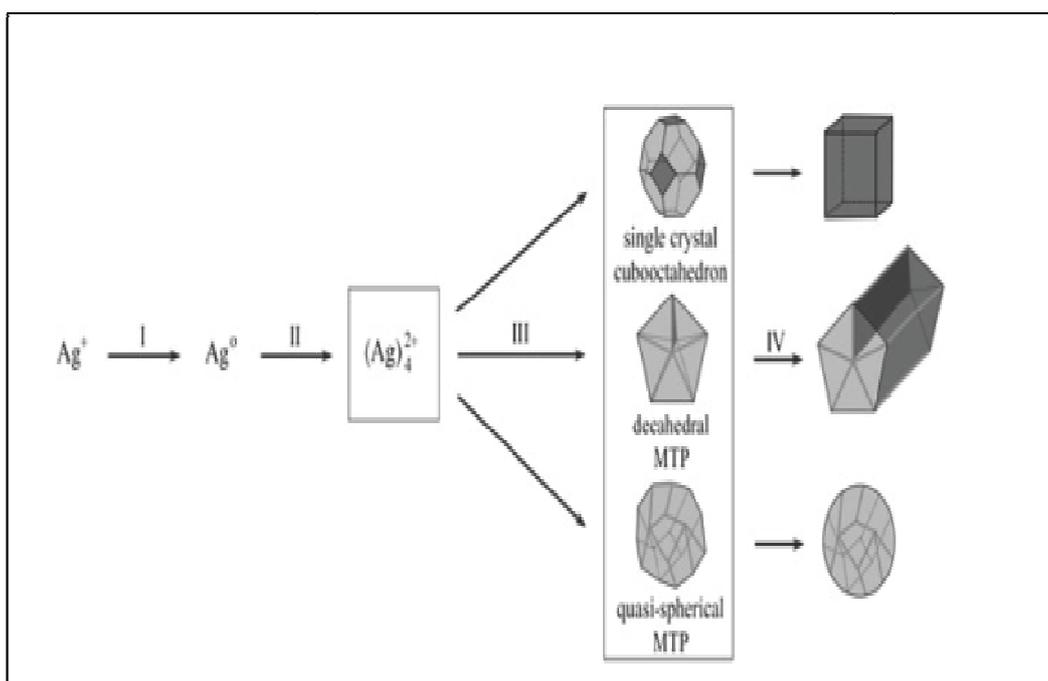
Diane Ung a formé des fils d'argent de diamètre moyen de 5 nm en milieu contenant 1,2 propanediol /toluène, le nitrate d'argent et le dodécane-thiol avec un réducteur puissant qui est l'acétate de sodium ( $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ ), et en présence d'un stabilisant qui est l'acide acétique ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) à 110 °C pendant une heure sous reflux et sous agitation. Elle a observé la précipitation d'une phase solide à l'interface des phases toluène et 1,2 propanediol. Elle a observé que le polyol est incolore et la phase toluène présente une coloration marron-rouge. Le spectre UV-visible de la solution toluène présente une bande à 455 nm correspondant à la résonance plasmon de nanoparticules d'argent métallique de forme sphérique (Figure II.4). La phase solide récupérée à l'interface constituée de thiolate d'argent montre une bande d'absorption située vers 420 nm. Ceci indique la présence de nanoparticules d'argent métallique [12].



**Figure II.4.** Spectre UV-vis de la solution colloïdale dans le toluène [12].

Chang Chen et al ont synthétisé des nano fils d'argent de 100 nanomètres, ils ont réduit le nitrate d'argent par l'ethylene glycol EG en présence de PVP comme agent stabilisant à 160 °C pendant une heure [18].

Figlarz et al ont obtenu des bâtonnets d'argent dans le domaine micronique. L'équipe de Xia a réussi à améliorer cette méthode pour obtenir des fils de diamètres nanométriques. En contrôlant l'injection du nitrate d'argent et du PVP à une température donnée dans une solution d'éthylène glycol contenant des germes de platine. Ils ont montré la possibilité d'obtention de fils d'argent très homogènes de diamètre 30-40 nm et de longueurs microniques. Cette équipe a aussi obtenu des nanocubes d'argent métallique d'une centaine de nanomètres en modifiant légèrement les conditions expérimentales. Les auteurs montrent qu'il est possible de contrôler la morphologie des particules avec le rapport entre la quantité de PVP et de sels d'argent (Figure II.5). En effet la concentration du surfactant par rapport à celle de l'argent va influencer la morphologie des germes d'argent formés et leur croissance. Avec un rapport élevé, les germes se présentent majoritairement dans une symétrie cubo-octaédrique. Le PVP va se lier aux faces (100) et diminuer leur énergie de surface pour les stabiliser. L'adsorption des atomes a lieu principalement sur les faces (111) et entraîne le développement des faces (100) et ainsi la formation de cubes à partir des germes cubo-octaédriques. Pour les fils, le rapport est moins élevé et les germes déca-édriques se forment majoritairement. Le PVP s'absorberait chimiquement sur les faces (100), provoquant l'adhésion des atomes sur les faces (111) et est à l'origine de la formation de fils de section pentagonale [12].



**Figure II.5.** Mécanisme à l'origine des multiples formes de particules d'argent selon Xia et al [12].

S. Komarneni et A. S. Bhalla ont synthétisé des nanoparticules uniformes d'argent de diamètre de l'ordre de 10 nm dans un milieu contenant l'AgNO<sub>3</sub>, le dodecylthiol, le toluène et l'éthylène-glycol, dans des conditions de micro-onde à 160 °C pendant 3 heures. Ils ont obtenu des phases hexagonales étroites et deux rapports optiques différents [19].

Hongyan Liang et al ont utilisé le polyéthylène glycol (PEG) comme agent réducteur et comme solvant, en présence de la polyvinylpyrrolidone (PVP) qui agit en tant qu'agent d'encapsulation pour synthétiser des nanoparticules d'argent mono disperses. Ils ont obtenu des nanosphères uniformes avec un diamètre moyen de 54 nanomètre. Ils ont montré que la morphologie et les dimensions des nanoparticules d'argent peuvent être facilement modulées par la température de synthèse et le rapport molaire PVP / AgNO<sub>3</sub> [20].

## II.2.2. Nanoparticules d'oxyde de cuivre

La synthèse des nanostructures d'oxydes métalliques est d'intérêt considérable en raison de leurs propriétés fondamentales et des applications technologiques importantes. En raison de la variété et de la stabilité structurale des oxydes métalliques, elles sont actuellement considérées comme les meilleurs soutiens des catalyseurs hétérogènes. En outre, les états d'oxydation multiples des composants en métal prêtent les propriétés catalytiques intrigues aux réactions redox. L'oxyde cuivreux ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) et l'oxyde cuprique ( $\text{CuO}$ ) sont des semi-conducteurs de type p. Ils sont utilisés comme des catalyseurs, des détecteurs de gaz, à l'oxydation de CO et comme divers catalyseurs hétérogènes, dû à leur basse bande interdite et leur activité catalytique élevée, aussi bien que leur nature non-toxique et prix accessible. En 2001, la méthode de polyol a été premièrement employée pour préparer des nanoparticules de  $\text{Cu}_2\text{O}$  avec succès [21].

Pendant ces dernières années, la recherche intensive s'est concentrée sur le contrôle de la forme des nanoparticules de  $\text{Cu}_2\text{O}$  et de  $\text{CuO}$ . Murphy et al ont rapporté la synthèse de solution des nanocubes mono disperses du  $\text{Cu}_2\text{O}$  par la réduction des sels du cuivre (II) avec l'eau. Zeng et al ont produit des nanosphères creuses de  $\text{Cu}_2\text{O}$  par la conversion réductrice des nano-cristallites agrégés de  $\text{CuO}$  [22].

Ji Chan Park et al et Jee Young Kim et al ont synthétisé des nanocubes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  fortement mono disperses, avec une taille moyenne de 53 nanomètres. En utilisant un processus de polyol en milieu contenant le cuivre (II) acétylacétonate, le 1,5-pentanediol (PD) et en présence de poly (pyrrolidone de vinyle) (PVP) à une température de 240 °C. Ils ont observé pendant la réaction, une première solution vert-foncé graduellement tournée pour verdier et jaunir, indiquant la formation de la phase  $\text{Cu}_2\text{O}$  [21,23].

Lei Huang et al ont mis au point deux méthodes de synthèse de nanoparticules d'oxyde de cuivre. Dans une première méthode, ils ont employé l'éthylène-glycol comme solvant et agent réducteur de  $\text{CuSO}_4$  pour préparer des nanoparticules de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Ils ont observé une solution de poudres noires graduellement tournées de rouge foncé au jaune foncé puis au jaune lumineux indiquant la formation des nanoparticules de  $\text{Cu}_2\text{O}$  avec une taille moyenne de 85 nanomètre. Dans une deuxième méthode, ils ont réduit le  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  par le glucose en présence de l'éthanol et l'hydroxyde de sodium NaOH à 60 °C.

Ils ont obtenu des précipités jaune-clair contenant des nanoparticules de diamètre moyen de 96 nanomètres possédant une bande interdite de 1.95 eV [24].

Xiaoyan Liua et al ont synthétisé des nano fils d'oxyde de cuivre de diamètre 30 nm en réduisant le Cu (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> par l'éthylène-glycol à 160 °C pendant 18 heures sans aide d'un agent extérieur. Ils ont observé que les produits préparés sont constitués de cristallites comme biscuit. Ces biscuits sont composés de nanofils de 30 nanomètre de diamètre et de 300 nanomètre de longueur. Ils ont constaté que la composition de la phase et la morphologie du produit sont influencées considérablement par la température de réaction et les solvants [25].

Une architecture de fleurs de Cu<sub>2</sub>O a été synthétisée par Lili Maa et al via le processus de polyol. Ils ont utilisé un milieu contenant l'acétamide, l'acétate de cuivre Cu (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> .H<sub>2</sub>O et le diéthylène glycol (DEG) à 180 °C pendant certain temps. Ils ont observé que ce genre d'architecture en fleurs est composé de nanofeuilles minces avec l'épaisseur de 15 nanomètres, qui a été assemblé par des nanocristallites de 5-6 nanomètres. Ils ont aussi synthétisée des nanocubes de Cu<sub>2</sub>O, en remplaçant l'acétamide par de l'eau distillée. Ils ont obtenu des cubes Cu<sub>2</sub>O de taille uniforme, cependant ils n'étaient pas purs et il y avait un peu de CuO à l'intérieur. Ils ont montré que la largeur de la bande interdite correspondante aux fleurs et aux cubes étaient 2.25 eV et 2.16 eV respectivement, indiquant que la taille et la morphologie de Cu<sub>2</sub>O sont deux facteurs principaux à la largeur de la bande interdite [26].

Lei Huang et al ont formé des Nanobates, nano-cubes et nano-sphères d'oxydes cuivreux. Ils ont réduit le Cu (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> .H<sub>2</sub>O par l'éthylène-glycol avec différentes concentrations de poly (pyrrolidone de vinyle), sous reflux à 180 °C. Ils ont obtenu une solution colloïdale jaune-claire. Ils ont montré que la température et le temps de réaction sont deux facteurs importants. Les nanoparticules pures de la phase Cu<sub>2</sub>O peuvent être préparées à la température de réaction de 180-185 °C et par des temps de 30-45 mn. Quand la température est plus basse ou le temps plus court, il est difficile de ramener l'acétate cuprique à l'oxyde cuivreux complètement. Lorsque la température est trop haute ou le temps de réaction trop long, il est facile d'obtenir le cuivre plutôt que l'oxyde cuivreux. Les nanoparticules préparées sans PVP sont des nanobates avec une taille moyenne de 100 nanomètres. Cependant les nanoparticules préparées avec des concentrations en PVP de 1.0 - 2.0 millimètre sont de tailles uniformes et révèlent des nano-cubes et des nano-sphères [27].

Yuan Tao Chen et al ont rapporté une nouvelle synthèse des particules de  $\text{Cu}_2\text{O}$  en forme de disque avec des épaisseurs de 60 nanomètres et de diamètres autour de 2  $\mu\text{m}$ . En utilisant le processus de polyol développé par Fievet et al pour produire des particules colloïdales de métaux. Ils ont utilisé l'éthylène-glycol comme solvant et réducteur, le chlorure de cuivre anhydre comme précurseur et en présence de polyvinyle pyrrolidone (PVP) et l'hydroxyde de sodium  $\text{NaOH}$ , sous reflux ( $\sim 197^\circ\text{C}$ ) durant une heure. Ils ont constaté que le rapport molaire du chlorure de cuivre à l'hydroxyde de sodium a joué un rôle important dans la formation des nano disques de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Si le rapport molaire est inférieur à 2, seuls des nano cristaux sphériques ont été formés. Quand le rapport molaire est supérieur à 2 et moins de 4, les particules sont sphériques. Ils ont montré aussi que le PVP a agi en tant que contrôleur du processus de croissance et il empêche également l'agglomération des nano disques de  $\text{Cu}_2\text{O}$  [28].

### **II.2.3. Nanoparticules d'oxyde de fer**

Les nanoparticules d'hématite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  antiferromagnétiques ont attiré beaucoup d'intérêt en raison de leurs applications potentielles dans beaucoup de secteurs, tels que les colorants, les détecteurs de gaz et dans les systèmes d'optique non linéaire. En outre, la petite bande interdite ( $\sim 2.1\text{ eV}$ ), la résistance à la corrosion et le coût bas rendent les nanoparticules d'oxyde de fer appropriées à servir de photo-électrodes dans la conversion de l'énergie solaire.

Diverses méthodes synthétiques ont été développées pour la préparation des nanoparticules d'hématite y compris la précipitation chimique, la réaction hydro thermique, la méthode sol-gel, la méthode solvothermale et la technique de microémulsion. Les oxydes de fer ont des propriétés magnétiques fortes et ils se sont agglomérés spontanément, ayant pour résultat des nanoparticules avec une distribution de taille large. Afin d'empêcher l'agglomération des nanoparticules, divers agents tensio-actifs, polymères, ou agents d'accouplement ont employés. Mais les solvants organiques, les bases, et la plupart des agents tensio-actifs sont nocifs par l'environnement et chers.

Zhanhu Guo et al ont préparé des nanoparticules d'hématite en utilisant l'alcool polyvinyle et le chlorure de sodium pour empêcher l'agglomération de nanoparticules et le nitrite de fer comme précurseur du fer. Le chlorure de sodium joue effectivement un rôle important pour disperser le sel et pour empêcher l'agglomération des nanoparticules d'oxyde de fer.

Ils ont observé l'augmentation de la taille des nanoparticules avec l'augmentation du rapport du nitrate de fer au chlorure de sodium. Aussi la présence de PVA dans la solution limite la dimension particulaire et favorise des particules plus uniformes et dispersées [29].

Des nanoparticules de l'hématite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ont été synthétisées par Xiong Wan et al en utilisant le chlorure de fer ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) et l'eau distillée [30]. Claus Feldmann a aussi préparé des particules sphériques d'hématite de diamètre moyen de 50-100 nanomètres par la méthode de polyol à des températures comprises entre 180 et 240 °C [31].

### **II.3. Production de fibres par l'électrofilage**

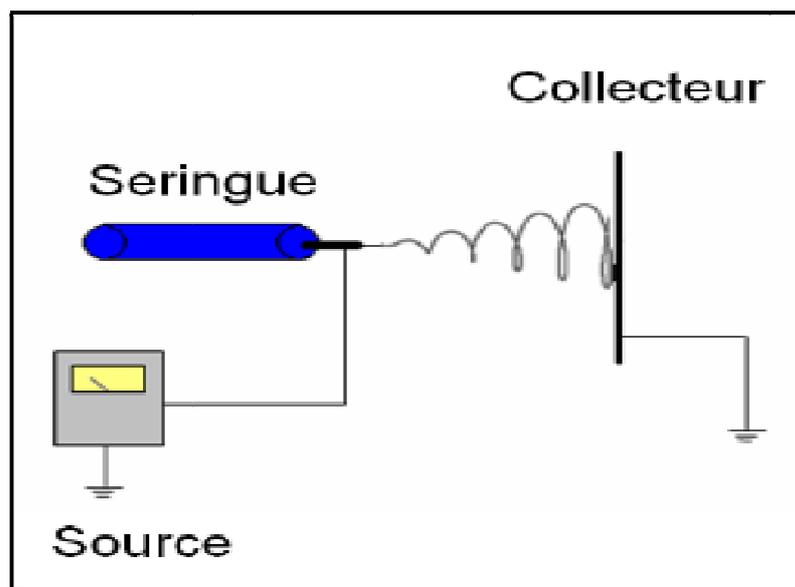
Le terme « fibre » désigne une particule allongée dont la longueur est au moins trois fois supérieure au diamètre [32]. Au cours des années, des méthodes ont été mises au point pour créer des fibres beaucoup plus petites, dans le domaine du nanomètre. Une des plus simples consiste à poser une micropipette sur une goutte de solution de polymère, à la faire glisser en surface et à la tirer pour produire une nano-fibre. La fibre ainsi produite atteint des diamètres de 2 à 100 nm mais ne s'allonge que de quelques centaines de micromètres seulement. Une autre méthode exploite l'incompatibilité physique entre un solvant et un polymère qui permet une séparation de phases. Il est alors possible de former une structure poreuse constituée de nano-fibres dont le diamètre varie entre 50 et 500 nm. Il suffit de mettre en solution un polymère et d'en extraire le solvant au moyen d'un second solvant incompatible avec le polymère. Le désavantage de cette technique est qu'il n'est pas possible d'isoler ou de séparer les fibres. Depuis une dizaine d'années, l'électro-filage permet de produire de longues fibres ultrafines dans des conditions beaucoup plus douces que les précédentes.

#### **II.3.1. Electrofilage**

L'électrofilage ou électrospinning est une méthode simple et peu coûteuse qui exploite les forces coulombiennes pour produire des micro ou nano-fibres polymères. Elle consiste à appliquer un champ électrique intense sur l'aiguille d'une seringue contenant une solution concentrée de polymère afin d'en faire jaillir un jet continu de polymère. En appliquant un champ suffisamment élevé, l'énergie de surface ainsi que la viscoélasticité de la solution sont supplantées par la répulsion électrostatique.

Un jet de polymère chargé est alors projeté du bout de l'aiguille vers un collecteur neutre ou de charge opposée. Lors de l'envolée du jet, le solvant s'évapore et on peut ainsi récupérer sur le collecteur des fibres ultrafines ayant des diamètres allant de quelques nanomètres à quelques micromètres.

La Figure II.6 montre le schéma d'un montage typique d'électro-filage. L'électro-filage est une variante de l'électronébulisation, ou électrospraying, qui fonctionne selon le même principe mais où des particules sont recueillies au lieu de fibres. Tel qu'expliqué plus loin, la différence entre ces deux techniques est la concentration du polymère, plus précisément la quantité d'enchevêtrements. En effet, un nombre minimal d'enchevêtrements est requis en électrofilage pour que le jet soit continu. Plusieurs paramètres influencent directement la productivité et la morphologie des fibres.



*Figure II.6. Schéma d'un montage d'électrofilage [33].*

Déjà au 18<sup>e</sup> siècle, on retrace des études qui ont favorisé le développement de l'électro-filage. En effet, en 1745, Bose a réussi à créer un aérosol en appliquant un fort potentiel électrique sur un liquide au bout d'un capillaire de verre. Vers la fin du 19<sup>e</sup> siècle, Lord Rayleigh a quantifié le nombre de charges requises pour surmonter la tension de surface d'une gouttelette. Par la suite, en 1902, Cooley et Morton ont breveté les premiers montages pour électronébuliser des liquides en appliquant un courant dans une solution. Ce n'est qu'en 1934 que Formhals a déposé un premier brevet pour un montage servant à l'électrofilage de filaments de polymères.

Il était ainsi capable de produire des toiles de fibres entrelacées de différents polymères. Taylor a étudié, durant les années 1960, l'instabilité d'une goutte soumise à un potentiel électrique. Il a démontré que la goutte devait, pour rester à l'équilibre, prendre la forme d'un cône ayant un angle de  $49,3^\circ$ . Par la suite, il a déterminé que, pour une goutte de polymère au bout d'une aiguille soumise à un champ électrique, des jets de polymères sont propulsés du sommet de ce cône. Maintenant, la littérature se réfère à cette forme conique de la goutte sous l'appellation de «cône de Taylor».

Les premiers travaux académiques sur l'électrofilage datent du tout début des années 1980. C'est à Montréal que Larrondo et St-John Manley de l'Université McGill ont décrit l'électrofilage de fibres à partir de fondus de polyéthylène et de polypropylène. Le jet éjecté du cône de Taylor était continu et les fibres obtenues avaient un diamètre de plusieurs micromètres. De plus, ils ont observé une légère biréfringence causée par une faible désorientation des chaînes polymères le long de l'axe de la fibre. En effet, lorsque la fibre est éjectée, elle est étirée le long de son axe principal, permettant ainsi une certaine organisation des chaînes.

Ce n'est qu'une dizaine d'années plus tard que l'électrofilage a connu son vrai coup d'envoi grâce au groupe de Reneker de l'Université d'Akron. Ce groupe a tout d'abord orienté ses travaux sur des solutions de poly (oxyde d'éthylène) (PEO). Ils ont étudié certains paramètres expérimentaux et leurs effets sur le diamètre des fibres. Parmi ces paramètres, on retrouve la concentration de la solution, le potentiel appliqué sur la seringue et la distance entre l'aiguille et le collecteur (distance de travail). Ils ont démontré que le diamètre diminue lorsque la distance entre le bout de l'aiguille et le collecteur augmente. Lorsque la concentration augmente, le diamètre augmente aussi. Ils ont aussi démontré que le diamètre des fibres diminue lorsque le potentiel appliqué augmente, mais qu'il y a une limite à cette diminution de diamètre.

Ils ont par la suite poussé leurs recherches sur la stabilité et la vitesse du jet tout en rapportant la possibilité de produire des fibres électrofilées de plusieurs polymères et biopolymères différents. Ils ont montré que le jet, lorsqu'il quitte le bout de l'aiguille, est projeté selon une trajectoire de forme spirale. De plus, le jet subit une force d'étirement grâce à un mouvement de fouet induit par les forces électrostatiques. Ils ont ainsi décortiqué la formation du jet électrofilé, de sa sortie du cône de Taylor jusqu'à son immobilisation sur le collecteur.

### **II.3.2. Effets des paramètres propres au montage**

Les principaux paramètres se rapportant au montage sont la tension appliquée, la vitesse d'injection, le diamètre de l'aiguille et la distance entre le bout de l'aiguille et le collecteur. Tous ces paramètres influencent directement la production des fibres. En changeant un paramètre, le diamètre des fibres peut varier ou il est possible d'éliminer les billes sur les fibres.

#### **II.3.2.1. Voltage appliqué**

Le voltage appliqué est le paramètre le plus important à régler lors de l'électrofilage parce qu'il a une conséquence directe sur la morphologie des fibres. En effet, il guide l'accélération et l'étirement de la fibre vers le collecteur. Un voltage critique doit être atteint afin de générer le nombre de charges requises pour supplanter les forces viscoélastiques et la tension de surface de la solution et, ainsi, amorcer le procédé de l'électrofilage. Un voltage trop faible, en dessous de la limite critique, engendre de l'électronébulisation puisqu'il n'y a pas assez de charges pour combattre l'instabilité causée par la tension de surface.

Le voltage peut aussi affecter la morphologie des fibres. Comme mentionné plus tôt, la grande quantité de charges accumulées sur le jet permet d'obtenir une instabilité de répulsion, ce qui provoque les mouvements de fouets. Ceux-ci permettent l'étirement du jet et, par conséquent, permettent la réduction du diamètre. Une fibre bien étirée possède une surface lisse. Il peut arriver que la quantité de charges sur le jet soit suffisante pour amorcer l'électrofilage mais insuffisante pour obtenir la répulsion. Cette situation limite l'étirement et favorise la création de billes. Les solutions de faible conductivité sont donc sujettes à la formation de billes sur les fibres.

#### **II.3.2.2. Taux d'injection**

Le taux d'injection de la solution, c'est-à-dire la quantité de solution poussée vers la sortie de la seringue, doit être ajusté. Si la quantité de matière électrofilée sortante est plus importante que l'apport de solution par la seringue, le cône de Taylor se retire vers l'intérieur de l'aiguille. Le taux d'injection de la solution doit être assez grand pour fournir le système de façon constante afin de garder le cône de Taylor en équilibre au bout de l'aiguille. Vers l'autre extrême, si le taux d'injection est supérieur à la capacité d'électrofilage, la solution coule au bout de l'aiguille, perturbant le processus. De plus, un taux d'injection trop élevé génère plus de matière et les fibres résultantes ont un plus grand diamètre.

### II.3.2.3. Distance entre le collecteur et le bout de l'aiguille

L'amplitude du champ électrique ( $E$ ) généré entre le collecteur et le bout de l'aiguille est déterminée selon la formule:

$$E = V/D \quad (II.4)$$

, où  $V$  est le voltage appliqué en kilovolts et  $D$  la distance en centimètres entre le bout de l'aiguille et le collecteur, aussi appelée distance de travail.

La force attractive  $F$  du champ électrique peut être calculée selon:

$$F = qE \quad (II.5)$$

Où  $q$  est la charge (positive ou négative) et  $E$  est le champ électrique. Pour un voltage constant, plus le collecteur est rapproché, plus le champ est intense. La force attractive sur le jet chargé est donc plus grande et, par conséquent, l'accélération l'est aussi. La distance du collecteur guide donc le temps de vol de la fibre.

Une distance de travail trop courte laisse moins de temps à l'évaporation du solvant. Si le solvant est en trop grande quantité dans les fibres, celles-ci vont fusionner sur le collecteur. Aussi, comme pour un voltage appliqué trop élevé, une trop petite distance de travail génère un champ électrique élevé, ce qui cause une instabilité du jet et peut provoquer l'apparition de billes. D'un autre côté, un collecteur trop éloigné induit un faible champ et n'exerce pas assez de forces pour attirer le jet chargé. Pour avoir les fibres les plus fines possibles, un équilibre doit se faire entre le voltage appliqué, le taux d'injection et la distance de travail. Ceci permet de réguler l'énergie nécessaire à l'amorçage et à l'attraction du jet, avec une distance assez grande pour laisser le temps au jet de bien s'étirer et au solvant de s'évaporer.

### II.3.2.4. Effet du collecteur

En plus de récolter les fibres, le collecteur a pour rôle de fermer le circuit électrique du montage d'électrofilage. Il existe des collecteurs permettant de récolter les fibres de plusieurs façons. Le plus simple consiste à raccorder à la terre un morceau de papier d'aluminium. Cependant, pour optimiser la récolte, il est préférable d'appliquer sur le collecteur un voltage de polarité opposée à celui de la seringue. Cette situation permet d'obtenir des fibres plus fines en plus grande quantité car l'attraction favorise un étirement supplémentaire. De plus, cela évite que les fibres ne se déposent sur d'autres surfaces métalliques à proximité du montage.

Sur une feuille d'aluminium, les fibres électrofilées s'accumulent de façon aléatoire. Il est idéal d'utiliser ce genre de collection pour récupérer un tissu de fibres. Pour obtenir des fibres alignées, on peut employer un cylindre rotatif dont l'axe principal est parallèle au sol et dont le centre est constitué d'un anneau de métal chargé. Il suffit alors de faire tourner le cylindre rapidement pour que le jet chargé soit attiré sur l'anneau, qui récupère ainsi des fibres parallèles. De plus, il semble que la grande vitesse linéaire du cylindre rotatif permette d'étirer davantage le jet, réduisant ainsi son diamètre. Sous l'effet de cet étirement, les chaînes polymères s'orientent. Plus la vitesse linéaire du cylindre augmente, plus les fibres sont étirées, augmentant leur orientation moléculaire.

#### **II.3.2.5. Diamètre de l'aiguille**

Comme dans le cas d'une injection trop forte, l'accumulation de solution en bout d'aiguille ne permet pas au cône de Taylor de se former correctement. Si la solution qui est fournie au bout de l'aiguille n'est pas électrofilée, elle s'assèche et bloque l'aiguille ou s'écoule, selon la volatilité du solvant. La taille de l'aiguille doit donc être choisie en fonction du système qui doit être électrofilé. Le taux d'injection est, par conséquent, ajusté en fonction du diamètre de l'aiguille, car plus ce dernier est petit, moins la surface de la gouttelette de la solution exposée à l'air est grande. De plus, si la solution est très visqueuse, un diamètre trop petit risque d'apporter des problèmes. En effet, la pression engendrée dans un tel cas pour pousser la solution au travers de l'aiguille serait trop grande et expulserait la solution sans qu'elle ne soit électrofilée.

#### **II.3.3. Applications des fibres électrofilées**

À ce jour, des fibres électrofilées de polymères, nanofibres inorganiques et nanofibres composées ont été exploitées dans plusieurs applications innovatrices. Par exemple, un des avantages des nanofibres est le grand rapport entre la surface et le volume, qui est une caractéristique exploitée en filtration. Ce domaine est très convoité pour étudier les solutions aux problèmes de pollution des grandes villes. En plus d'une grande efficacité de filtration, un bon filtre doit posséder une faible résistance à l'air ou au fluide qui le traverse. Les nanofibres peuvent être enchevêtrées et former une structure de toile qui laisse bien passer l'air. En effet il est possible d'obtenir des fibres avec des pores de différentes tailles en contrôlant les paramètres de l'électrofilage. La présence de pores augmente encore plus le rapport entre la surface et le volume et, par conséquent, l'efficacité de filtration.

On trouve de plus en plus d'utilité aux nanofibres dans le secteur biomédical. Il est possible, entre autres, de fabriquer un réseau de fibres à partir de protéines ou de polymères biocompatibles et de l'utiliser comme matrice tridimensionnelle pour procéder à une culture cellulaire. Les réseaux de fibres électrofilées sont interconnectés et offrent une grande variété de surfaces chimiques ainsi que des possibilités d'attachement de groupements fonctionnels. Grâce à ces capacités, les biochimistes sont capables de recréer le plus fidèlement possible une matrice extra-cellulaire propice à la culture. Dans le domaine pharmaceutique, les fibres électrofilées sont utilisées pour encapsuler, transporter et relarguer les médicaments de manière contrôlée.

Les nanofibres sont aussi employées pour renforcer les matériaux composites. Grâce à leur grand rapport surface/volume, l'interaction des nanofibres avec la matrice est fortement augmentée. De plus, dû à leur petit diamètre, les nanofibres diffusent très peu la lumière, ce qui est idéal pour conserver la transparence des matériaux. Finalement, puisque l'effet de renforcement est déterminé par le rapport diamètre sur longueur, une nanofibre dont le diamètre est de 100 nm peut être 1000 fois plus courte qu'une fibre dont le diamètre est de 100  $\mu\text{m}$ .

Les nanofibres trouvent aussi leur utilité en chimie catalytique. Il est possible de fixer des nanoparticules métalliques sur les nanofibres et ainsi créer un système catalytique souvent utilisé dans les réactions d'hydrogénation. L'avantage de ces systèmes est qu'il est facile de le retirer suite à la réaction. De plus, il est possible de réutiliser maintes fois le système avant qu'il ne perde son pouvoir catalytique [33].

## **II.4. Conclusion**

*L'objectif de ce travail est de mettre au point un mode opératoire reproductible permettant la synthèse des nanoparticules d'oxydes métalliques et des nanoparticules des métaux nobles, de composition et de taille bien contrôlées et dispersées au sein d'un solvant. Atteindre cet objectif, par le procédé polyol, passe par une modification du mode opératoire classique développé dans la littérature et par une amélioration significative de la reproductibilité et du rendement des synthèses. L'objectif principal de la préparation de ces nanoparticules est de leurs électrofilages avec un polymère par la technique d'électrospinning. Pour débiter les synthèses, nous avons opté l'oxyde de fer, l'oxyde de cuivre et l'argent, comme des produits témoins. Les raisons de cette décision, ainsi que les étapes d'optimisation de la synthèse seront présentées dans le chapitre suivant.*

# *CHAPITRE III*

*Partie expérimentale*

*Ce chapitre expose  
en premier lieu, une revue sur  
les propriétés essentielles des particules  
utilisées, en dernier lieu, nous décrivons  
les différents étapes expérimentales  
suivies.*

*D'après certains résultats de recherche, les méthodes mettant en jeu à la formation de particules métalliques et d'oxydes métalliques à partir d'une solution sont les plus aptes à fournir des particules de morphologie contrôlée. La méthode de synthèse en milieu polyol a été utilisée pour l'élaboration de poudres monodisperses et de formes sphériques, ce qui nous amène à utiliser ce procédé pour obtenir des nanoparticules de  $Fe_2O_3$ ,  $Cu_2O$  et Ag répondant à nos critères et qui présente en outre, d'autres avantages : simplicité de la procédure expérimentale facilement transposable à l'échelle industrielle et d'un coût modéré. L'électrofilage est une méthode simple pour préparer des monodimensionnelle nanostructure comprenant des nanofibres de polymère, nanofibres inorganiques et nanofibres composées. Ici, nous rapportons une approche simple pour fabriquer des nanoparticules de  $Fe_2O_3$ ,  $Cu_2O$  et Ag via le procédé polyol et la production des nanofibres à partir de mélanges d'acétate de cellulose et de ces nanoparticules par la technique d'électrospinning. Nous présenterons d'abord les matériaux étudiés.*

### **III.A. Quelques rappels : structures et propriétés des matériaux étudiés**

#### **III.A.1. Hématite $\alpha$ - $Fe_2O_3$**

##### **III.A.1.1. Introduction - les oxydes de fer**

###### **III.A.1.1.a. Les oxydes de fer**

Les oxydes de fer sont très répandus dans la nature. On les trouve dans la croûte terrestre (roche, minerai), dans l'eau (érosion par l'eau, rivières ...) et dans les organismes biologiques (corps humain, animaux, plantes). Ils ont été utilisés très tôt par l'homme : déjà, au temps de la préhistoire, les peintures rupestres contenaient des pigments d'oxydes de fer. Ensuite, ils ont été utilisés dans bien d'autres domaines (physique-chimie-biologie). Les composés du fer ont beaucoup d'applications. Les pigments contenant de l'oxyde de fer sont employés dans les enduits et comme colorants dans la céramique, le verre, les plastiques, le caoutchouc etc. Il existe 16 oxydes de fer que l'on peut classer en deux catégories : les hydroxydes et les oxydes. Nous ne parlerons que de cette dernière catégorie. Nous présentons les principales propriétés qu'ils possèdent. Le Tableau III.1, ci-dessous, propose une synthèse de l'ensemble de ces informations.

Noms	Formules chimiques	Structure cristallographique	Propriétés électroniques
Hématite	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Hexagonal (rhomboédrique) $R\bar{3}c$ (corindon)  $\text{Fe}^{3+}$ en sites octaédriques	Semi-conducteur(n)  Gap = 2.2 eV
Magnétite	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	Cubique $Fd3m$ (spinelle inverse)  Sites tétra-édriques ( $\text{Fe}^{3+}$ ) et octaédriques ( $\text{Fe}^{2+}$ et $\text{Fe}^{3+}$ )	Semi conducteur (n ou p)  Gap = 0.1 eV (demi-métal)
Maghémite	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Cubique ou tétragonal $Fd3m$  $\text{Fe}^{3+}$ en sites octaédriques et tétraédriques	Semi-conducteu (n)  Gap = 2.01eV
Wüstite	$\text{Fe}_{1-x}\text{O}$	Cubique $Fm3m$	Semi-conducteur (p) Gap = 2.3 eV

*Tableau III.1. Quelques propriétés des oxydes de fer [34].*

Le diagramme de phases du système fer-oxygène est représenté sur la Figure III.1. Les domaines de stabilité précisés sur ce diagramme sont valables en volume à l'équilibre thermodynamique.

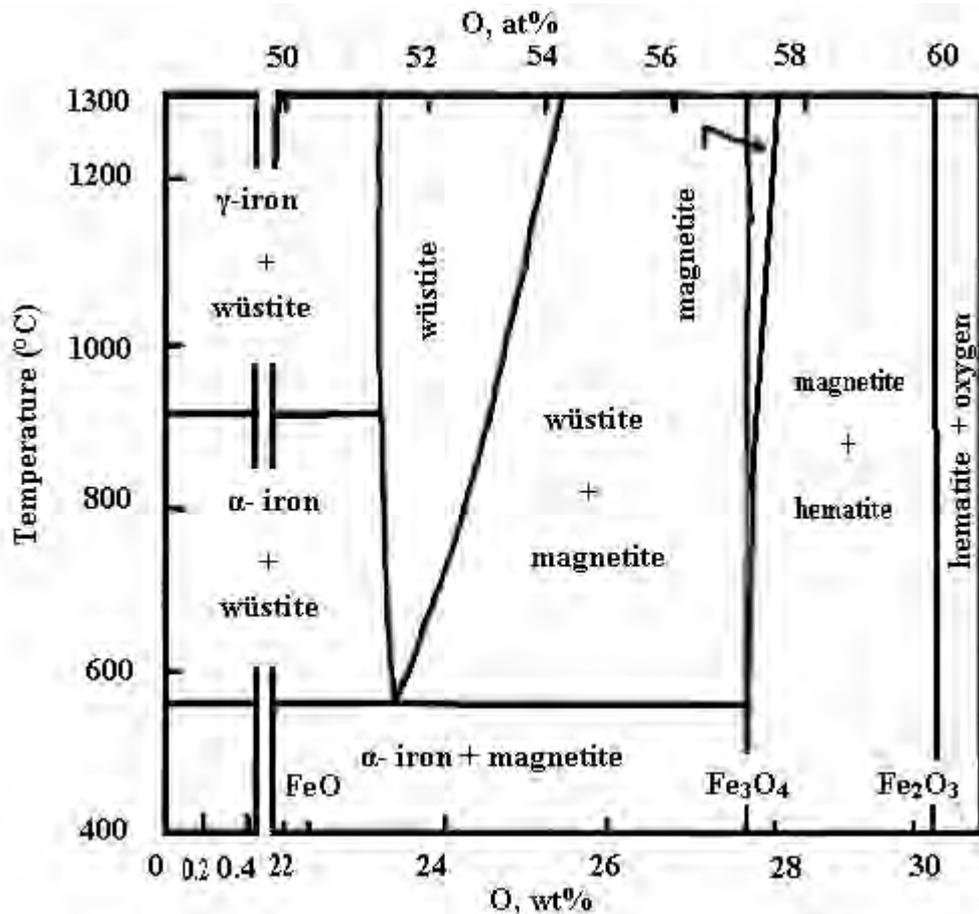


Figure III.1. Diagramme de phases du fer et de ses oxydes [34].

### III.A.1.1.b. L'hématite : $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

L'hématite est la forme la plus stable (car la plus oxydée) des oxydes de fer. Le nom de l'hématite est emprunté au latin haematites, lui-même emprunté du grec  $\alpha\mu\alpha\tau\iota\eta\zeta$ , dérivé de  $\alpha\mu\alpha$  qui signifie "sang". Cela fait référence à la couleur rouge sang d'une poudre d'hématite. L'hématite a suscité beaucoup d'intérêt en raison de son large champ d'applications : synthèse de ferrites, catalyseurs, colorants, protection contre la corrosion, etc...

#### III.A.1.1.b.1. Historique de fabrication

Des monocristaux naturels d'hématite existent dans la nature et ont été recueillis dans différentes parties du monde (Brésil, Japon, Canada, etc...). Ces cristaux contiennent des impuretés et dans le but d'étudier des surfaces de très grande pureté, plusieurs équipes, dans les années 1960, se sont intéressées à la croissance de monocristaux synthétiques d'hématite pure ou dopée. Notons que dans les conditions usuelles (pression et température ambiante) l'oxygène moléculaire n'est pas suffisamment oxydant pour que l'hématite puisse se former.

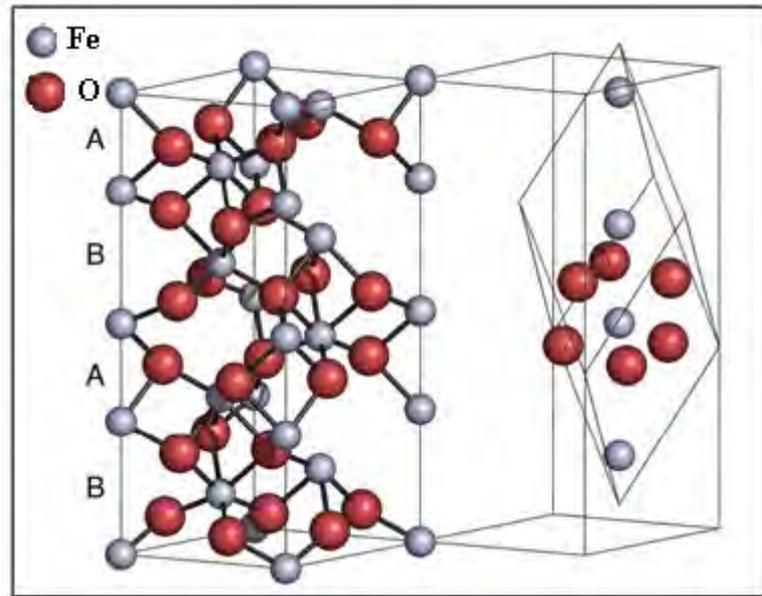
### III.A.1.1.b.2. Structure cristallographique

L'hématite cristallise dans le réseau de structure corindon comme l'alumine  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (groupe d'espace  $R\bar{3}c$ ). On peut choisir de l'indexer aussi bien dans le système rhomboédrique que dans le système hexagonal (Figure III.2). La structure hexagonale de l'hématite consiste en un empilement hexagonal compact d'oxygènes  $\text{O}^{2-}$  le long de l'axe  $C \equiv [0001]$ . Les cations  $\text{Fe}^{3+}$  viennent remplir 2/3 des sites octaédriques qui sont légèrement distordus. La position des atomes ainsi que les paramètres de maille dans le système hexagonal sont [34] :

$$a = b = 5.038 \text{ \AA} \text{ et } c = 13.772 \text{ \AA} \quad (\text{III.1})$$

Et dans le système rhomboédrique :

$$a = 5.4279 \text{ \AA} \text{ et } \alpha = 55^\circ 16' \quad (\text{III.2})$$



**Figure III.2.** Maille élémentaire de l'hématite dans le système hexagonal (à gauche) et dans le système rhomboédrique (à droite). Les petites sphères bleues (resp. grandes rouges) représentent les atomes de fer (resp. oxygène). Cette figure met en évidence deux types d'atomes de fer selon [111], ceux notés A ayant une distance Fe-Fe plus courte que les B.

[34].

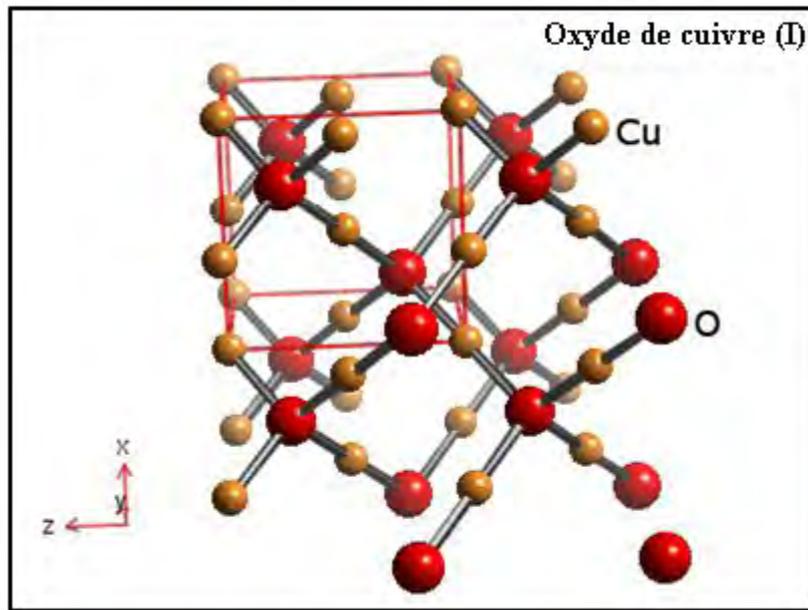
### III.A.2. Oxyde de cuivre

Les oxydes cuivreux ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) et cupriques ( $\text{CuO}$ ) (cuprite et tenorite, respectivement) sont les deux composés stœchiométrique les plus importants dans le système du cuivre-oxygène (Cu-O).

Les deux matériaux sont des semiconducteurs de type p avec une bande interdite (2.1 eV pour  $\text{Cu}_2\text{O}$ , 1.2 eV pour  $\text{CuO}$ ) et présentent une série de propriétés intéressantes qui peuvent être entièrement exploitées dans plusieurs champs. Des applications ont été envisagées en cellules solaires, supraconducteurs, systèmes de stockage magnétique, détecteurs de gaz, photothermiques et systèmes photoconducteurs. Les changements de la structure électronique de ces semi-conducteurs à l'échelle du nanomètre influencent de manière significative leurs propriétés dues aux effets de confinement quantique.

### III.A.2.1. Oxyde cuivreux ( $\text{Cu}_2\text{O}$ )

La structure fortement symétrique du réseau cristallin d'oxyde cuivreux  $\text{Cu}_2\text{O}$  (cubique, le groupe d'espace  $pn\bar{3}m$ ,  $a = 4.267\text{\AA}$ , la Figure III.3) consiste en des ions Cu situés sur la maille conventionnelle FCC à la position  $(1/4, 1/4, 1/4)$  et des ions  $\text{O}^{2-}$  situés sur la maille CC à la position  $(3/4, 3/4, 3/4)$ . Dans cette structure, les ions de cuivre sont linéairement coordonnés (deux fois) et les ions de l'oxygène sont situés au centre (quatre fois) du tétraèdre idéal coordonné avec les ions Cu.



**Figure III.3.** Représentation schématique de la maille élémentaire de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Les atomes de Cu (sont les petites sphères jaunes), et les atomes d'oxygène (sont les grandes sphères rouges) [35].

Les propriétés physiques de Cu<sub>2</sub>O sont montrées dans le Tableau III.2. C'est un simple semi-conducteur de type-p, d'une bande interdite directe. En outre, elle présente des propriétés intéressantes telles qu'une structure excitonique riche avec une grande énergie de liaison excitonique de 140 meV qui permettent l'observation d'une série bien définie des transitions excitoniques dans les spectre d'absorptions et de photoluminescences .

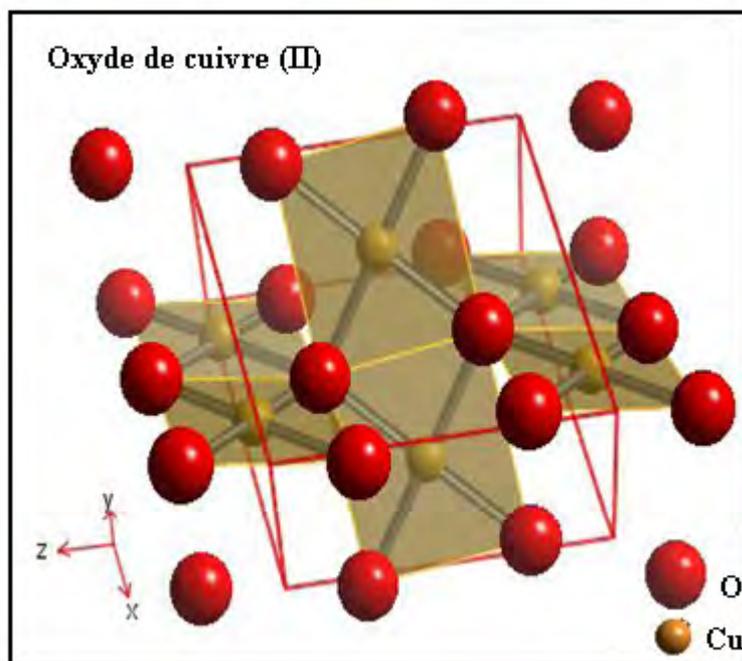
<b>Densité</b>	<b>6.10 g/cm<sup>3</sup></b>
<b>Masse moléculaire</b>	<b>143.092 g/mol</b>
<b>Constante de la maille à la température ambiante</b>	<b>4.27 Å</b>
<b>Point de fusion</b>	<b>1235 °C</b>
<b>Constante diélectrique relative</b>	<b>7.5</b>
<b>Masse d'électron de la bande de conduction</b>	<b>0.98 m<sub>e</sub></b>
<b>Masse du trou de la bande de valence</b>	<b>0.58 m<sub>e</sub></b>
<b>Longueur de la liaison Cu-O</b>	<b>1.85 Å</b>
<b>Longueur de la liaison O-O</b>	<b>3.68 Å</b>
<b>Longueur de la liaison Cu-Cu</b>	<b>3.02 Å</b>
<b>Largueur de la Bande interdite à la température ambiante (E<sub>g</sub>)</b>	<b>2.09 eV</b>
<b>Capacité de chaleur spécifique (C<sub>p</sub>)</b>	<b>70 J/ (K mol)</b>
<b>Conductivité thermique (k)</b>	<b>4.5 W/ (Km)</b>
<b>Diffusivité thermique (α)</b>	<b>0.015 cm<sup>2</sup>/s</b>

*Tableau III.2. Propriétés physiques de Cu<sub>2</sub>O [35].*

Une autre propriété importante de  $\text{Cu}_2\text{O}$  est qu'il est capable d'absorber et d'adsorber relativement un grand nombre d'atomes d'oxygène en volume et en surface. Cet oxygène excessif sur la surface ou dans le volume confère au semi-conducteur le comportement de type p et les propriétés uniques de catalyse d'oxydation de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Quand  $\text{Cu}_2\text{O}$  est irradié par la lumière visible dans des milieux aqueux, ces espèces excessives de l'oxygène sont libérées faisant de lui un matériel unique pour la division photocatalytique de  $\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{H}_2$  et  $\text{O}_2$ .

### III.A.2.2. Oxyde cuprique (CuO)

Des études sur le tenorite ( $\text{CuO}$ ) ont été effectuées depuis la première décennie du siècle dernier. L'oxyde cuprique ( $\text{CuO}$ ) est un semi-conducteur étroit de type p du bande interdite (1.2 - 1.85 eV), avec la structure cristalline monoclinique  $C2/c$ . La maille élémentaire de  $\text{CuO}$  ( $a = 4.6837 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.4226 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.1288 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 99.54^\circ$ ), comporte des ions  $\text{Cu}^{2+}$  coordonnés par quatre (4) ions  $\text{O}^{2-}$  dans une configuration planaire approximativement carrée (la Figure III.4).



**Figure III.4.** Structure cristalline de  $\text{CuO}$ . Les atomes d'oxygène (grandes sphères rouges) et les atomes de Cu (petites sphères jaunes) [35].

Certains des propriétés physiques de  $\text{CuO}$  sont représentées dans le Tableau III.3.

Densité	$\rho = 6.32 \text{ g/cm}^3$
Masse moléculaire	79.55 g/mol
Constantes de la maille à la température ambiante	$a = 4.69 \text{ \AA}$ , $b = 3.42 \text{ \AA}$ , $c = 5.13 \text{ \AA}$ , $\beta = 99.54^\circ$
Point de fusion	1134°C
Constante diélectrique relative	12.0
Masse d'électron de la bande de conduction	0.16-0.46 $m_e$
Masse du trou de la bande de valence	0.54-3.7 $m_e$
Longueur de la liaison Cu-O	1.95 Å
Longueur de la liaison O-O	2.62 Å
Longueur de la liaison Cu-Cu	2.90 Å
Largeur de la Bande interdite à la température ambiante ( $E_g$ )	1.2 eV

*Tableau III.3. Propriétés physiques de CuO [35].*

### III.A.3. Argent

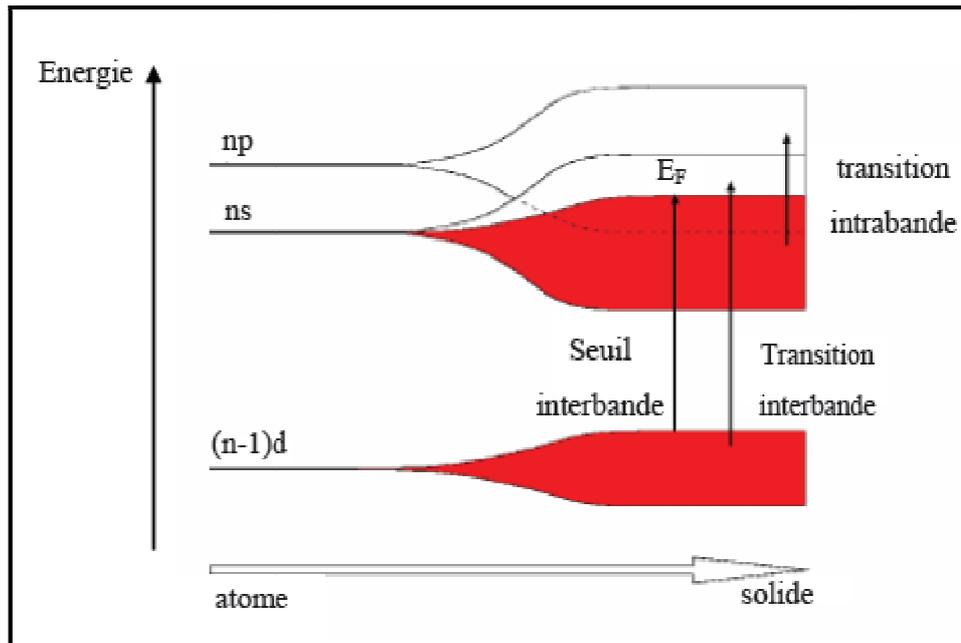
En 1897 le médecin allemand Brenno Crede, mit en évidence que l'argent sous la forme de solution colloïdale, tue facilement et à faible dose de très nombreuses bactéries et qu'en plus, dans les conditions normales d'application, il serait très peu toxique pour l'Homme. A forte dose, des atteintes inflammatoires des poumons et du foie ont été décrites, ainsi qu'un dépôt gris bleu sous la peau, dans la conjonctive et dans les muqueuses. L'Argent colloïdal peut être pris oralement ou mis dans un bandage et appliqué directement sur les coupures, les égratignures, les brûlures, les plaies ouvertes, utilisé contre l'acné, l'eczéma et autres irritations de la peau. Il peut être gargarisé, mis dans les yeux ou les oreilles, vaporisé ou inhalé dans le nez ou les poumons.

Il serait efficace contre le rhume, l'herpès, les verrues, l'otite, la gastrite, l'angine, la grippe, la sinusite, etc. » En un mot, un remède universel !! Encore faut-il être certain de son innocuité, surtout en cas de surdosage. C'est un produit miracle qui se retrouve aujourd'hui comme additif pour les textiles (ex : chaussettes et vêtements bactéricides et anti odeur), pour les cosmétiques, les déodorants, les sprays etc., un marché des plus attractifs [36].

L'argent est le deuxième élément du premier groupe secondaire (IB) du tableau périodique. Le nom scientifique "argent" vient du latin "argentum" qui dérive du mot grec "arguros" qui signifie "blanc étincelant" ou "blanc clair". L'argent est un métal noble de numéro atomique 47 et de configuration électronique  $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^1$  qui cristallise sous la forme cubique à faces centrées et dont le paramètre de maille vaut  $4,085 \text{ \AA}$  à  $T = 298,15 \text{ K}$  [37].

### III.A.3.1. Propriétés électroniques de l'argent

La Figure III.5 représente très schématiquement l'évolution de la structure électronique depuis les niveaux d'énergie discrets de l'atome vers les bandes d'énergie du solide massif. Les métaux nobles se distinguent des métaux alcalins par la présence d'une première bande de valence (bande d'énergie des électrons d) peu éloignée énergétiquement de la bande sp de conduction, résultat de l'hybridation des bandes s et p. Des transitions inter-bandes des niveaux de cœur peu profonds appartenant à la bande d vers des niveaux de la bande de conduction situés au-dessus du niveau de Fermi sont alors mises en jeu à partir d'un seuil d'énergie suffisamment bas pour être atteint avec des photons, du domaine visible ou du proche UV. En marge de ces transitions inter-bandes, les transitions induites entre deux niveaux de la bande sp, situées dans le domaine IR, sont qualifiées de transitions intra-bandes.



**Figure III.5.** Schéma représentant l'évolution de la structure électronique caractéristique des métaux nobles, en allant des niveaux d'énergie de l'atome vers les bandes d'énergie du solide à l'état massif. Les deux types de transitions reportés (intra-bande et inter-bande) peuvent correspondre à des énergies de photons appartenant au domaine du visible au proche UV [38].

La structure électronique de l'argent massif ainsi que les valeurs respectives de la densité d'électrons de conduction  $n_c$ , de la masse effective  $m_{eff}$  des électrons de conduction, de l'énergie et de la vitesse de Fermi sont rappelées dans le Tableau III.4.

Métal	Structure électronique	$n_c$ ( $\times 10^{28} \text{m}^{-3}$ )	$m_{eff} / m_e$	$E_F$ (e V)	$v_F$ (nm/fs)
Ag	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup>	5.86	0.96	5.49	1.39

**Tableau III.4.** Propriétés électroniques de l'argent [38].

### III.A.3.2. Propriétés optiques de l'argent à l'état confiné

Pour les métaux, la présence de résonances plasmon de surface caractérise les propriétés optiques à l'échelle nanométrique. Elle se manifeste par une bande d'absorption dont la largeur et la position dépendent des caractéristiques du métal, du milieu environnant, de la taille et de la forme de la particule. Pour l'argent cette absorption se situe dans le visible et est à l'origine des colorations des solutions colloïdales. Cette propriété est appliquée depuis l'antiquité, notamment pour la coloration des verres et les céramiques. Le phénomène provient d'une polarisation des particules métalliques de tailles nanométriques sous une onde électromagnétique telle que la lumière. Elle entraîne des oscillations collectives des électrons de la bande de conduction, qui sont à l'origine de la résonance plasmon. La fréquence de résonance, c'est-à-dire la position de l'absorption en énergie, dépend de plusieurs facteurs dont la forme de la particule et le milieu extérieur. En ce qui concerne la dépendance géométrique de la résonance plasmon, elle est régie par un facteur de dépolarisation  $\mathbf{L}$ .

Pour les formes ellipsoïdales, la polarisabilité de la particule de constante diélectrique  $\epsilon_1$  dans un milieu de constant diélectrique  $\epsilon_m$  est donnée par l'équation (III.3) [12].

$$\alpha_i = \frac{\epsilon_1 - \epsilon_m}{3[\epsilon_m + (\epsilon_1 - \epsilon_m)L_i]} \quad \text{avec } i=x, y, z \text{ suivant les axes} \quad (\text{III.3})$$

● Pour une sphère les facteurs de dépolarisation  $L_i$  dans les trois directions de l'espace sont tous égaux à 1/3. La condition de résonance est (III.4) :

$$\epsilon_1 + 2\epsilon_m = 0 \quad (\text{III.4})$$

Il n'y a donc qu'une seule bande plasmon.

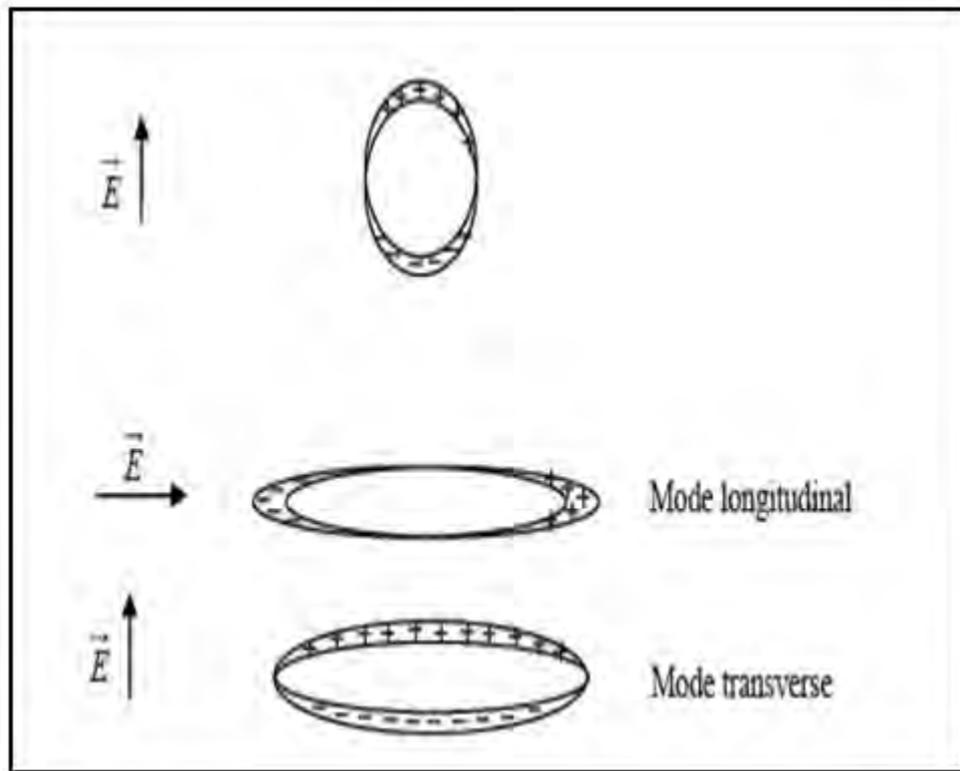
● Pour un cylindre (ellipsoïde allongé) ou un disque (ellipsoïde aplati), les facteurs de dépolarisation prennent deux valeurs. Elles sont liées aux rapports d'aspect  $c/a$  des ellipsoïdes. Ceci entraîne l'apparition de deux modes de résonance appelés longitudinal et transverse suivant que le champ électrique appliqué soit orienté selon le grand ou le petit axe de l'ellipsoïde (Figure III.6).

Les positions en énergie de ces deux modes sont déplacées l'un vers les hautes énergies et l'autre vers les basses énergies par rapport à la résonance de la sphère isolée.

• Pour toutes les autres formes, seule une résolution numérique permet d'évaluer l'influence de la forme sur les résonances plasmon.

Dans tous les cas la position des bandes dépend explicitement de la morphologie. De plus pour des tailles supérieures à la longueur d'onde de la lumière, le champ électrique appliqué à la particule n'est plus homogène spatialement. La polarisation induite ne peut plus être représentée uniquement par un dipôle, des ordres multipolaires plus élevés sont nécessaires (quadripôle, octupôle).

Les calculs numériques montrent ainsi l'apparition de plusieurs modes de résonances plasmon en fonction la taille et de la forme des particules : trois modes pour un cube parfait, quatre pour un triangle aplati ou tronqué. Les résultats observés montrent l'importance de la forme sur les propriétés optiques des nanoparticules [12].



*Figure III.6. Les différents modes de résonance plasmon en fonction du champ électrique appliqué  $E$  [12].*

## III.B. Partie expérimentale

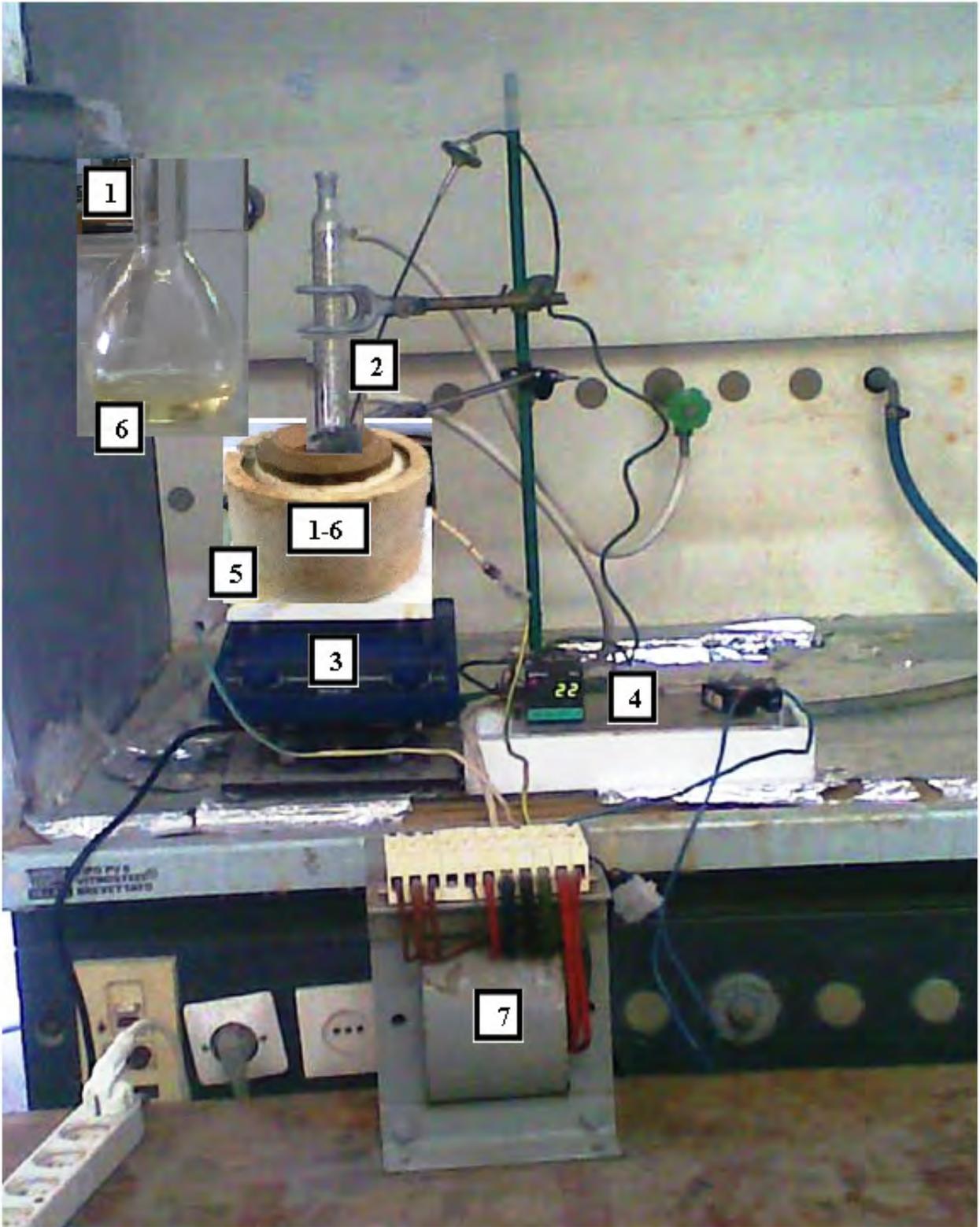
### III.B.1. Synthèse de nanoparticules d'oxyde de fer, d'oxyde de cuivre et d'argent par le procédé polyol

Le choix de l'hématite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , de l'argent et de l'oxyde de cuivre  $\text{Cu}_2\text{O}$  dans nos élaborations dépend de la simplicité de leurs synthèses et l'abondance de leurs précurseurs, ainsi que de leurs applications potentielles dans beaucoup de secteurs. Nous avons choisi l'hématite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pour son énorme application dans les colorants, les détecteurs de gaz et dans les systèmes d'optique non linéaire. Nous avons élaboré l'argent en raison de son application dans le secteur biomédical et de leur propriétés plasmoniques et l'oxyde de cuivre  $\text{Cu}_2\text{O}$  du fait de ces propriétés optiques et catalytiques.

#### III.B.1.1. Montage expérimental utilisé

Un des avantages du procédé polyol est la simplicité de son montage. Celui utilisé dans cette étude est un bâti réalisé au **laboratoire de céramiques de l'université Mentouri de Constantine**. Il a été placé dans une hotte chimique par mesure de sécurité. Le montage est présenté à la Figure III.7 qui montre les différentes pièces d'équipement nécessaires. Il s'agit de:

- Un ballon mono col servant de réacteur.
- Une colonne réfrigérante permettant de condenser les vapeurs de l'eau et du solvant et de travailler à reflux.
- Une plaque chauffante munie d'une agitation magnétique.
- Un régulateur de température lié à un thermocouple connecté à un afficheur permettant d'ajuster la température du milieu réactionnel.
- Un four cylindrique pour maintenir à température constante le milieu réactionnel et favoriser la reproductibilité des synthèses.
- Un barreau aimant.
- Un transformateur.

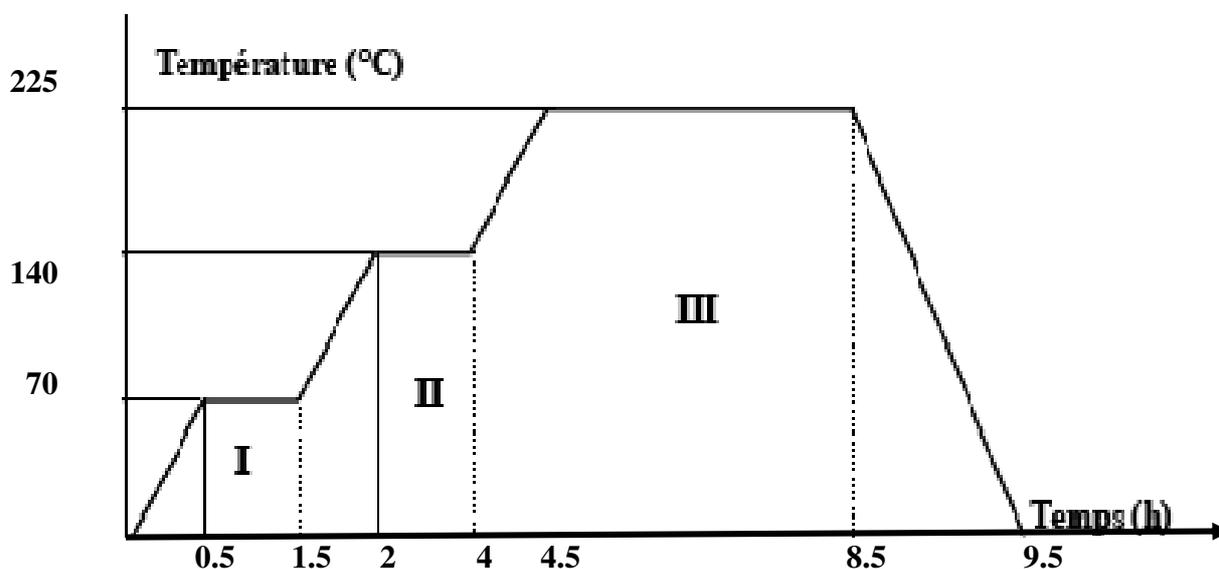


*Figure III.7. Montage expérimental utilisé.*

### III.B.1.2.a. Nanoparticules d'hématite $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### ◆ *Protocole de synthèse*

Dans un ballon mono col muni d'un réfrigérant 0,811 g de FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O sont préalablement dissouts dans 20 ml de diéthylène glycol (DEG). Le mélange est chauffé à 70 °C durant une heure (Figure III.8), **Zone I**. Après agitation, 1ml d'eau a été ajouté au milieu réactionnel. La solution est ensuite portée à une température de 140 °C et maintenue pendant deux heures (précipitation des germes, Figure III.8 ou simple homogénéisation et formation d'intermédiaires complexes, **zone II**). Après certains temps une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium NaOH à une concentration 1 M, est ajoutée. Après dissolution complète des composés présents, la solution est portée à 225 °C et maintenue pendant 4 heures sous agitation vigoureuse pour favoriser la croissance des particules (Figure III.8, **zone III**). Le polyalcol agit comme un stabilisant, limite la croissance des particules et minimise l'agglomération. La première observation frappante est la coloration rouge foncé de la solution obtenue à la fin de la réaction (Figure III.9).



**Figure III.8.** Etapes de synthèse utilisées lors de la précipitation de nanoparticules  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en milieu « polyol » : - Etape I : dissolution des sels – Etape II : apparition des germes, Etape III : précipitation des particules.



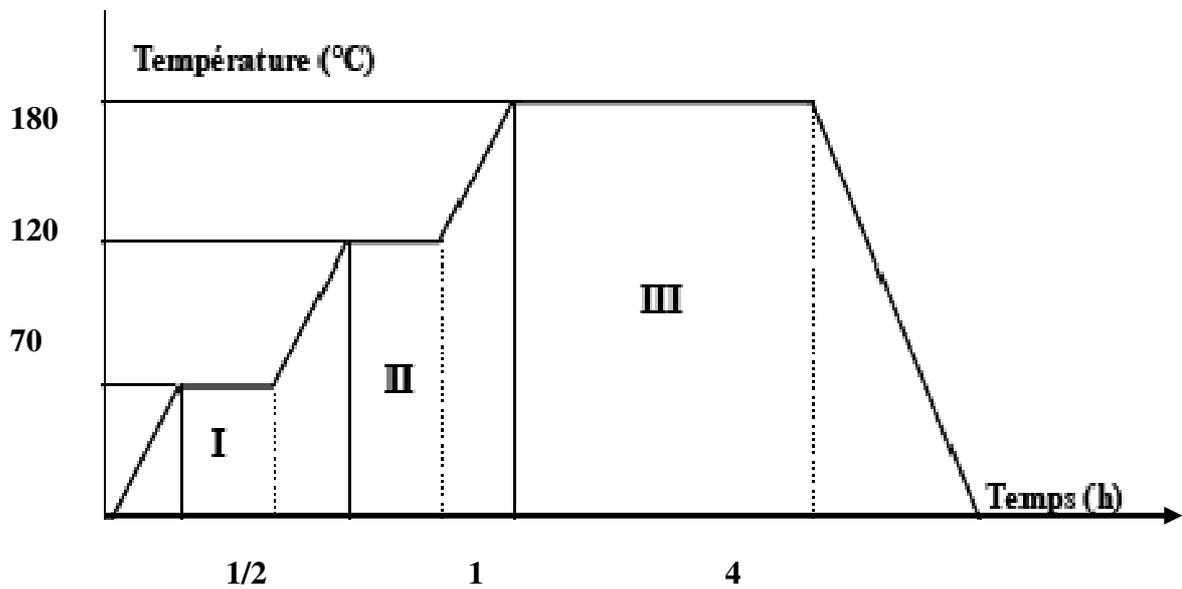
*Figure III.9. Image de la solution de nanoparticules de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.*

### **III.B.1.2.b. Nanoparticules d'oxyde de cuivre**

#### **◆ *Protocole de synthèse***

Les conditions de synthèse sont proches de celles décrites dans la partie précédente (Figure III.10).

0.68 g de chlorure de cuivre (II)  $\text{Cl}_2\text{Cu}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sont dissouts à la température ambiante dans le diéthylène glycol puis chauffé à 70 °C pendant une demi-heure. La solution est portée à une température de 120 °C, sous agitation. Dès que la température dépasse 100 °C, 1 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ , est ajouté. Après une heure de chauffage, la solution est limpide et le système est porté à 180 °C, sous agitation durant 4 heures. Au cours du chauffage le diéthylène glycol joue le rôle d'agent de surface et limite la croissance (Figure III.10).



*Figure III.10. Paliers de chauffage lors de la synthèse de l'oxyde de cuivre  $\text{Cu}_2\text{O}$  par le procédé polyol.*

A la fin de la réaction, une coloration beige claire est observée (Figure III.11).

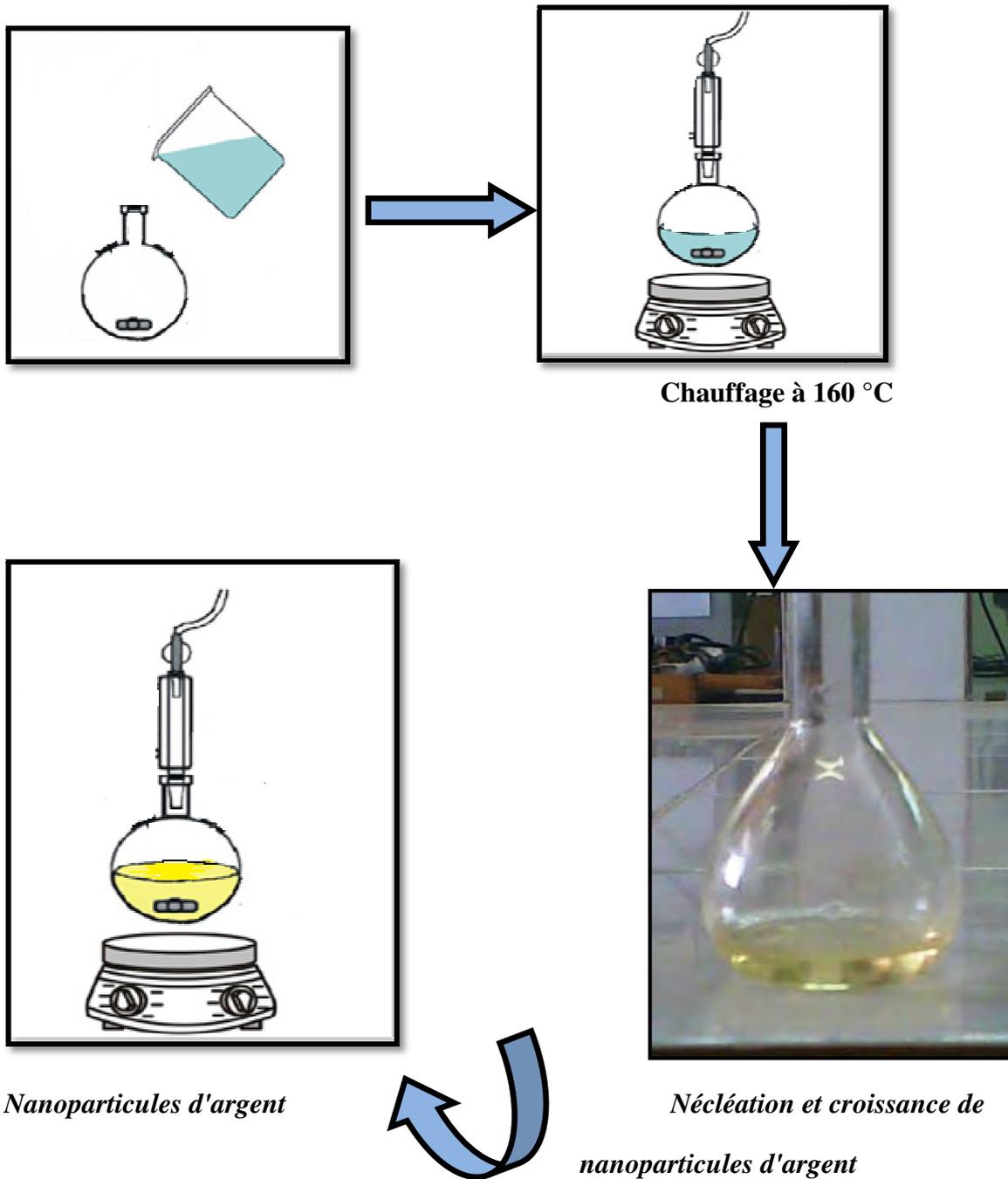


*Figure III.11. Image de la solution de nanoparticules de  $\text{Cu}_2\text{O}$ .*

### III.B.1.2.c. Nanoparticules d'argent

#### ◆ *Protocole de synthèse*

Dans un ballon monocol, on mélange 20 ml diethylene glycol (DEG), 5g polyvinylpyrrolidon (PVP) k 30 (  $M_w = 4000$  g/mol) et 0.425 g  $AgNO_3$  sous agitation. Après dissolution complète des composés présents, la solution est portée à 160 °C pendant une demi-heure. À la fin de la réaction nous avons obtenu une solution jaune (Figure III.12).



*Figure III.12. Image du protocole de synthèse de nanoparticules d'argent.*

*L'adaptation de la méthode « polyol » permet d'obtenir des solutions colloïdales stables, métalliques et d'oxydes métalliques. Des nanoparticules d'oxyde de fer et d'oxyde de cuivre sont facilement obtenues par précipitation, à des températures 225 et 180 °C respectivement dans le diéthylène glycol. Des nanoparticules d'argent ont été obtenues à la température de 160 °C. Les nanoparticules obtenues par cette méthode ont généralement une taille de quelques nm et sont hautement dispersées, ce qui permet d'envisager la suite de l'étude concernant l'utilisation de ces nanoparticules pour le développement de nanofibres.*

### **III.B.2. Nanofibres à base de nanoparticules**

L'objectif principal de la présente étude est d'électrofiler des nanofibres à partir de mélanges de nanoparticules / acétate de cellulose à l'aide d'un solvant qui est le N-N-Diméthyle-formamide.

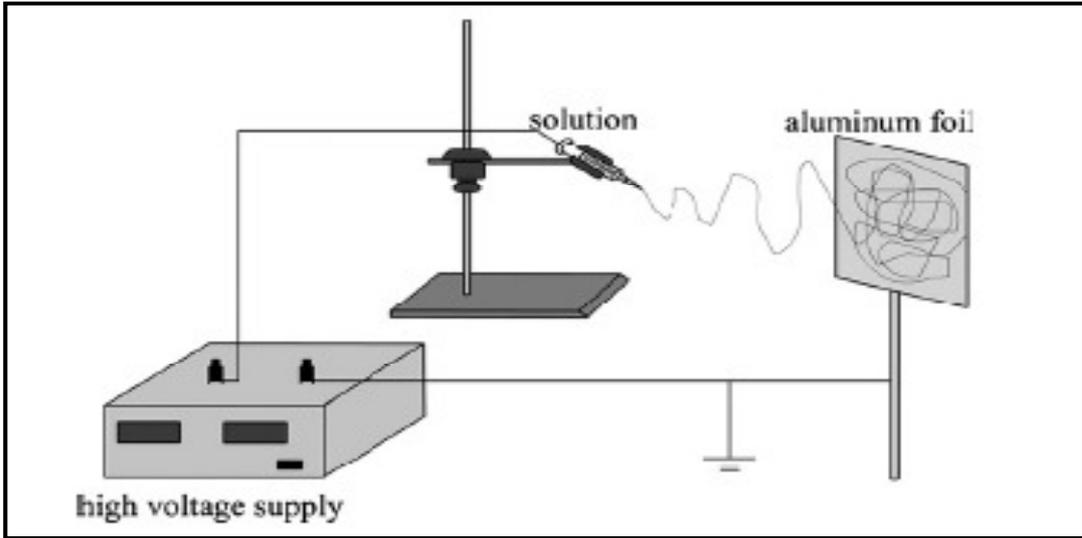
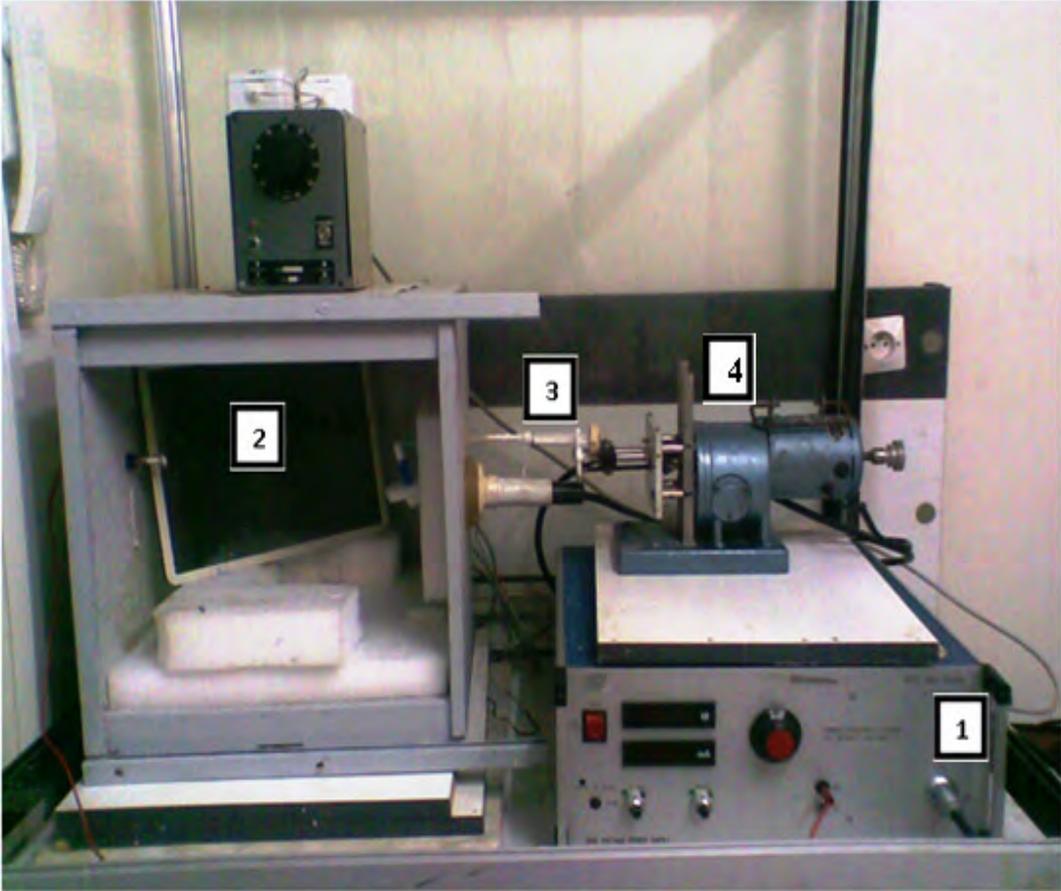
#### **III.B.2.1. Montage d'électro-filage**

Le montage expérimental est une confection réalisée au **laboratoire de céramique de l'Université Mentouri de Constantine**. Le montage est présenté à la Figure III.13 qui montre les différentes pièces d'équipement nécessaires. Il se compose de quatre éléments : une source de haute tension, une seringue avec un système d'injection et un collecteur.

● (1) La source de haute tension est un générateur de haute tension (dans la gamme 1-35 kilovolts). La tension appliquée est le paramètre le plus important à régler lors de l'électrofilage parce qu'il a une conséquence directe sur la morphologie des fibres. En effet, il guide l'accélération et l'étirement de la fibre vers le collecteur.

● (2) Le collecteur est une feuille de papier en aluminium. Le collecteur a pour rôle de fermer le circuit électrique du montage d'électro-filage. Nous avons utilisé le papier aluminium pour que les fibres électro-filées ne s'accumulent pas sur les autres pièces de l'appareil. Il est idéal pour ce genre de collection afin de récupérer un tissu fibreux.

● (3) La seringue en plastique utilisée possède un volume de 5 ml et est équipée d'une aiguille métallique de 0,5 mm de diamètre interne. La taille de l'aiguille doit être choisie en fonction du système qui à électro filer. Le collecteur est placé à 20 cm du bout de l'aiguille de la seringue. La solution polymère est injectée à très faible flux à l'aide d'un système de déplacement (4) longitudinal dont la vitesse est réglable.



*Figure III.13. Montage d'électrospinning.*

### III.B.2.2. Préparation du précurseur et processus d'électrospinning

Le polymère utilisé dans ce travail est l'acétate de cellulose d'une masse molaire 29.000 g/mol. L'acétate de cellulose est une matière plastique inventée en 1865. C'est l'ester acétate de cellulose. Sous forme de fibres (fil textile, autrefois appelée acétole), ce produit a été vendu sous le nom de rayonne, soie artificielle, viscose, etc. L'acétate de cellulose est l'une des toutes premières fibres synthétiques inventées par l'homme. À cette époque, la cellulose était extraite du coton ou de la pulpe d'arbre, c'est un polymère naturel. Ces « fibres cellulosiques » ont été dépassées par des produits pétroliers bien moins coûteux tels que le nylon et le polyester [39].

Des fibres ultra fines de l'acétate de cellulose ont été préparées par électro-spining. Les solvants les plus appropriés pour la production des fibres d'acétate de cellulose étaient : acétone /diméthyle-acétamide, acétone/eau, acétone/diméthyle formamide/ trifluoroéthylène [40]. Nous avons choisi le N-N-Diméthyle-formamide ( $C_3H_7NO$ ) pour nos élaborations. Toutes les solutions utilisées dans nos expériences ont la même concentration en acétate de cellulose. Trois solutions ont été préparées en faisant varier la concentration des solutions des nanoparticules (1, 2 et 3 ml). Le procédé pour la préparation des solutions était comme suit:

1,4 g de l'acétate de cellulose est dissout dans 5ml de diméthyle-formamide (DFM) sous agitation continue, le mélange est légèrement chauffé pour accélérer la dissolution jusqu'à ce qu'une solution claire soit formée. Après cela, la solution de nanoparticules est ajoutée dans le milieu. Le mélange est mis dans un bain marin durant une heure à 100 °C pour favoriser l'homogénéisation de la solution. La même procédure est effectuée pour les trois solutions de nanoparticules avec les trois concentrations.

La solution obtenue est chargée dans une seringue en plastique dont le diamètre interne de la tête d'épingle est de 0.5 millimètre. L'aiguille est reliée à une source de haute tension qui est capable de produire des tensions à courant continu jusqu'à 35 kilovolts.

Dans notre expérience, une tension de 25 kilovolts était appliquée pour les solutions de  $Fe_2O_3$  et  $Cu_2O$ , tandis que pour l'argent une tension de 28 kilovolts a été appliquée. Un papier d'aluminium a servi de contre électrode, et la distance entre l'aiguille et l'électrode est de 20 cm.

Le mécanisme de production des fibres peut s'expliquer comme suit:

Lorsque le potentiel élevé est appliqué sur la solution, une accumulation de charges se produit dans la solution. La présence d'ions provenant de l'air, d'impuretés dans le solvant ou de réactions d'oxydoréduction aide à la circulation du courant. En appliquant un voltage positif, les charges négatives sont attirées vers l'électrode et provoquent une accumulation de charges positives au sein de la solution. L'application d'un potentiel opposé sur le collecteur, crée une force électrostatique qui attire les charges positives concentrées dans la goutte du bout de l'aiguille. À ce moment, la goutte chargée subit deux types de forces électrostatiques: la répulsion entre les charges de même signe dans la solution, ainsi que l'attraction coulombienne que le champ électrique exerce. Pour atteindre un équilibre entre toutes ces forces, la goutte prend la forme du cône de Taylor.

Selon Taylor, pour qu'un liquide visqueux soumis à un champ électrique reste à l'équilibre statique, il doit adopter une forme conique d'un angle semi-vertical de  $49,3^\circ$ . Lors de l'électro-filage, cet équilibre est rompu et l'angle du cône est d'environ  $30^\circ$ . L'énergie de surface est plus petite pour une goutte de liquide que pour son équivalent en volume sous forme de jet. Lorsque la force du champ électrique supplante la tension de surface, la goutte s'étire et est accélérée vers le collecteur. Ceci forme un petit jet qui continue de s'étirer et de s'amincir sous l'effet des forces coulombiennes. La formation du jet se produit donc lorsque la tension de surface du liquide ne peut plus compenser le stress provenant du champ électrique. Ainsi, plus il y a de charge sur le jet, plus il va être accéléré rapidement vers le collecteur.

### **III.C. Conclusion**

*La réduction en milieu liquide, dans une solution de diéthylène glycol, a permis d'obtenir des nanoparticules d'Ag, de  $Fe_2O_3$  et de  $Cu_2O$  de diamètre homogène de quelques nanomètres, mono-disperses et homogènes en forme. Après cette étape nous avons préparé des nano composites constitués de nanoparticules d'Ag,  $Fe_2O_3$ , et  $Cu_2O$  incorporés par dispersion dans une matrice d'acétate de cellulose pour élaborer des nanofibres apportant des nouvelles fonctionnalités via la technique d'électrospinning.*

# *CHAPITRE IV*

## *Résultats et discussions*

*Dans ce chapitre, on intéressera  
d'abord à la caractérisation  
des nanoparticules synthétisées en  
milieu liquide puis à la caracté-  
risation des nanofibres électrofilées  
par différentes techniques  
de synthèses*

*Ce travail est consacré d'abord à l'élaboration des nanoparticules d'Ag, de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de Cu<sub>2</sub>O (en solutions colloïdales) stabilisées par des polymères via la méthode polyol. Puis il est dirigé à l'électrofilage des nanofibres à partir de mélanges de ces nanoparticules et d'acétate de cellulose.*

*L'objet de ce chapitre est de présenter les résultats obtenus dans ce travail, il se scinde en trois parties. En premier partie nous rappelons brièvement les diverses méthodes de caractérisation et instruments utilisées. En second partie, on s'intéressera aux propriétés optiques des nanoparticules synthétisées en milieu liquide. Enfin nous étudions l'influence de la concentration des nanoparticules sur les caractéristiques structurelles, thermiques, chimiques, morphologiques et électrochimiques des trois types de nanofibres élaborées.*

## **IV.A. Techniques d'analyse et de caractérisation**

### **IV.A.1. Spectroscopie UV-Visible**

Les techniques spectroscopiques reposent sur l'interaction des radiations lumineuses et de la matière dans le domaine s'étendant du proche ultraviolet au très proche infrarouge, domaine qualifié d'UV-Visible. Tout au long de cette étude, les spectres UV-Visible de nos nanoparticules sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau de marque **SHIMADZU (UV 3101 PC)** à l'Université Mentouri de Constantine. Nous avons tracé des courbes représentant la variation de l'absorption en fonction de la longueur d'onde dans le domaine UV- Visible et proche infrarouge (200-600 nm). Le traitement des spectres s'effectue à l'aide du logiciel UVPC.

### **IV.A.2. Diffraction des Rayons X en Incidence Rasante (GIXRD)**

Le principe de la méthode consiste à envoyer sur l'échantillon un faisceau de rayons X monochromatique et parallèle sous une incidence rasante, et à enregistrer les variations d'intensité du faisceau réfléchi lorsque l'angle d'incidence varie. L'angle d'incidence doit être inférieur à l'angle critique de réflexion totale de façon à exalter le signal de l'échantillon et à minimiser celui de la surface. L'intensité et le profil des pics dans le diagramme de diffraction donnent de nombreuses informations sur la microstructure de l'échantillon : la nature et la proportion des phases cristallines en présence, les tailles des cristallites suivant les différentes directions cristallographiques et le taux des défauts de structure.

La structure de nos nanofibres a été étudiée par la diffraction des rayons X en incidence rasante (GIXRD) sur diffractomètre de type **X-Pert Philips** équipé d'une chambre de diffraction à chaud (HTK1200 de Anton Paar) au niveau de centre de recherche Ain oussara. La tension d'accélération et le courant appliqués sont respectivement 45 KV et 40 mA. L'angle d'incidence des rayons X est  $\alpha = 4^\circ$ .

#### **IV.A.3. Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC)**

L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) est basée sur l'étude de l'énergie dégagée ou absorbée par le matériau lors des transformations physiques ou chimiques au cours d'un cycle thermique. Les valeurs obtenues sont issues de l'évolution des paramètres de l'échantillon comparativement à celle d'une référence étalon inerte sous atmosphère contrôlée. L'appareil employé est une DSC à flux de chaleur dans laquelle l'échantillon et la référence sont placés dans une même enceinte. Une différence de température est mesurée entre l'échantillon et la référence à l'aide de thermocouples. Elle permet de remonter à une différence de flux de chaleur,  $\Delta Q$ , par calibration de l'appareil. Lors d'une réaction exothermique (formation d'une phase), la DSC enregistre un pic au-dessus de la ligne de base et pour une réaction endothermique (dissolution d'une phase), elle enregistre un pic au-dessous de la ligne de base.

Les essais anisothermes ont été réalisés sur un appareil de type **SETARAM DSC 131** au sein du laboratoire de Transformation de Phase à l'Université Mentouri de Constantine. Les échantillons, d'environ 10 mg, ont été préparés dans des capsules d'aluminium standard et le cycle thermique se compose d'une montée en température jusqu'à 500 °C, à une vitesse de 10°C/min et un maintien de 10 minutes, puis d'un refroidissement. L'argon est utilisé comme gaz neutre. Cette analyse a été effectuée dans le but de déterminer l'influence de la concentration des nanoparticules sur le comportement thermique des nano fibres.

#### **IV.A .4. La Spectroscopie Infrarouge à Transformer de Fourier (FTIR)**

Nous avons utilisé un Spectromètre Infrarouge à Transformer de Fourier (ou FTIR : Fourier Transforme InfraRed Spectroscopy) de type **Thermonicolet** disponible au laboratoire Microstructures et Défauts dans les Matériaux (LMDM) de l'Université Mentouri - Constantine. Il est piloté par un micro-ordinateur, et sa gamme de travail est de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ .

Cette technique est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Le domaine infrarouge entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Les pastilles de nanofibres à analyser sont formées de 0,01% en masse de nanofibres broyées et dispersées dans du KBr. Les pastilles ont été compactées sous une pression de 10 tonnes par  $\text{cm}^2$  (10 k bars) pendant 15 minutes, de façon à obtenir des pastilles translucides de 13 mm de diamètre.

#### **IV.A.5. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)**

La Microscopie Electronique à Balayage est un moyen d'investigation incontournable pour l'étude locale des évolutions microstructurales d'un matériau. Cette technique est basée sur l'interaction forte entre les électrons et la matière. En microscopie électronique à balayage, ce sont les électrons secondaires ou rétrodiffusés qui permettent de reconstituer l'image de l'objet. Les tensions de travail (entre 5 et 30 kV) sont généralement plus faibles que pour un microscope électronique en transmission (100 kV et plus) qui à permet d'avoir une résolution plus grande, presque à l'échelle atomique pour les microscopes haute résolution.

Les caractérisations morphologiques des nanofibres ont été réalisées par microscopie électronique à balayage, à l'aide d'un appareil de type **TESCAN VEGA TS 5130 MM**, du Laboratoire Microstructures et Défauts dans les Matériaux (LMDM) à l'Université Mentouri-Constantine.

#### **IV.A.6. Les techniques électrochimiques**

L'électrochimie est l'étude des phénomènes et des transformations qui ont lieu à l'interface lorsque l'on met en contact deux milieux, l'un solide (métal, semi-conducteur...) et l'autre liquide (électrolyte). Le solide, qu'il soit métal ou semi-conducteur est caractérisé par des électrons relativement libres, l'électrolyte, lui, dispose d'ions moins mobiles. Lorsqu'ils sont en contact, ces deux milieux subissent des transformations à l'interface par rapport à leurs propriétés lorsqu'ils sont pris séparément. Ceci conduit à un équilibre thermodynamique.

L'interface peut être le lieu de passage d'un courant lorsqu'elle est polarisée (soumise à un champ électrique extérieur). On a alors dissociation des substances ioniques dans le solvant, des processus de corrosion et des transferts de charges à travers l'interface. Les techniques électrochimiques permettent d'avoir accès aux transports de charges et de particules entre une électrode et une solution. Elles peuvent être utilisées aussi bien pour rechercher des données thermodynamiques sur une réaction, que pour la conception d'un nouveau générateur d'énergie électrique.

**La voltamétrie cyclique** : cette méthode consiste en un balayage en potentiel d'un domaine donné avec une vitesse imposée. On mesure alors le courant qui traverse le système en fonction du potentiel, ce qui permet d'identifier les réactions électrochimiques se produisant à l'interface électrode-électrolyte. Par convention, lorsqu'un courant négatif traverse la solution on parle de courant cathodique et de courant anodique lorsque celui-ci est positif.

A l'aide du montage à trois électrodes et d'un programme "**Corr**", les caractéristiques sont simplement obtenues en enregistrant sur une table (X, Y), le courant (voie Y) qui circule entre l'électrode de travail et la contre électrode en fonction de la polarisation V (voie X) imposée à l'électrode de travail par rapport à la référence. Les courbes  $I = f(V)$  sont donc déterminées en appliquant un potentiel entre une électrode de travail et une électrode de référence, un courant stationnaire s'établit après un certain temps et il est mesuré entre l'électrode de travail et une contre électrode. Le pilote délivre une tension qui varie comme des balayages aller-retour afin d'observer l'évolution de cette caractéristique.

Afin de proposer un protocole simple et reproductible, nous avons travaillé sur l'influence du potentiel d'oxydation et de réduction imposé aux nanofibres d'Ag, de  $Fe_2O_3$  et de  $Cu_2O$ . Toutes les expériences ont été réalisées par la Voltamétrie Cyclique à l'aide d'un appareil de type **PGP 201 Potentiostat / Galvanostat** au sein du Laboratoire de Chimie de L'Environnement et Moléculaires Structurales (CHEMS) à l'Université Mentouri-Constantine et dans une configuration dite potentiostatique (à trois électrodes).

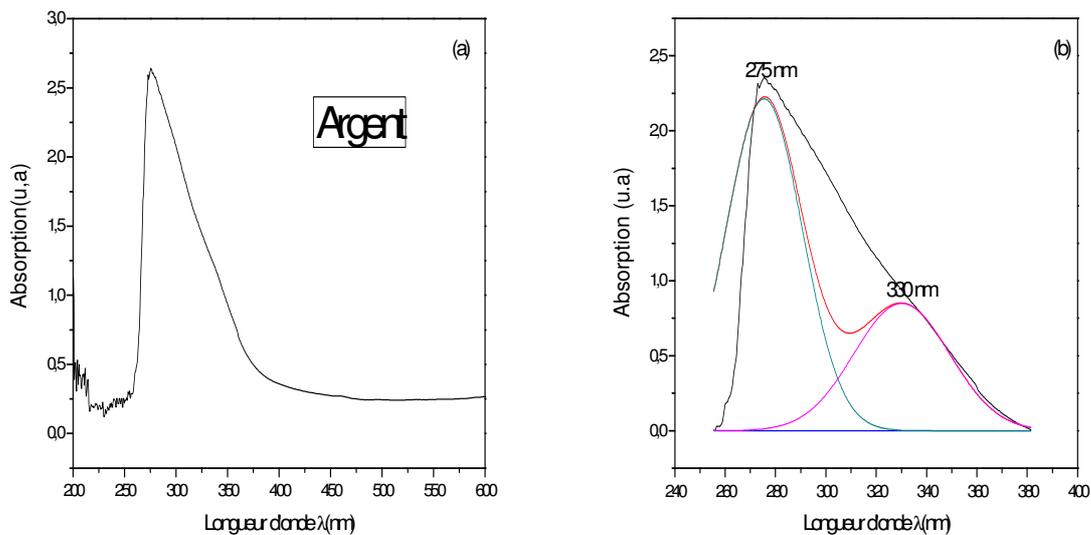
## IV.B. Résultats et discussions

### IV.B.1. Propriétés optiques des nanoparticules

Nous avons réalisé les premières observations des solutions colloïdales par la spectroscopie UV-visible, pour avoir une idée sur la taille des nanoparticules et afin d'estimer la largeur de la bande interdite de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Pour l'étude des solutions, des cuves de quartz de  $1 \times 1 \times 3 \text{ cm}^3$  de dimension ont été utilisées. La solution de référence est le diéthylène glycol. Nous avons tracé des courbes représentant la variation de l'absorbance des nanoparticules en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  (nm) dans le domaine de l'UV- Visible et proche infrarouge (200-600 nm).

#### IV.B.1.1. Nanoparticules d'argent

La figure IV.1 présente le spectre d'absorption des colloïdes d'argent dans la gamme de 200 à 600 nm.



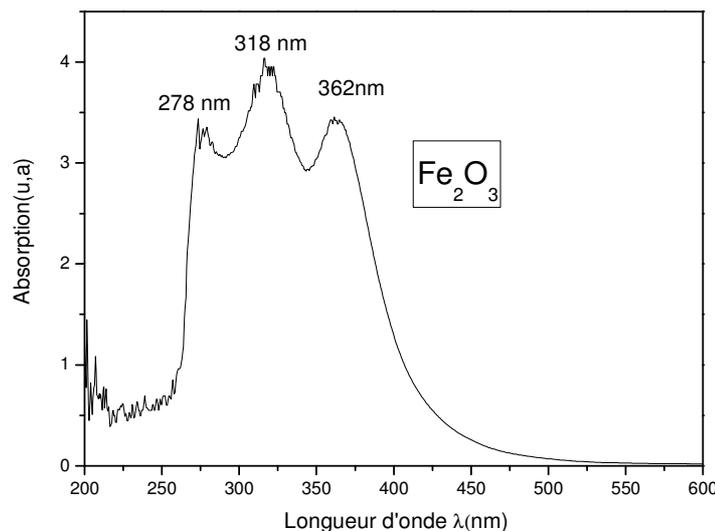
*Figure IV.1. Spectre d'absorption des nanoparticules d'argent (a : avant, b : après déconvolution).*

La coloration jaune de la solution de nanoparticules d'argent dont on a parlé dans le chapitre III (Figure III.12) est caractéristique de la présence de nanoparticules d'argent métalliques qui sont plus petites que la longueur d'onde de la lumière.

A partir de la déconvolution du spectre d'absorption, les colloïdes d'argent présentent une bande d'absorption située à 330 nm correspondant à la résonance de plasmons de surface de nanoparticules d'argent métallique (excitation collective du gaz d'électrons dans les particules, avec un changement périodique de densité d'électrons à la surface). Ce déplacement vers les hautes énergies est attribué à la réduction de la taille moyenne des nanoparticules, de leurs formes, aux espèces adsorbées sur sa surface et à des fonctions diélectriques des matériaux liquides. La bande d'absorption observée à 275 nm correspond à un artifice de l'appareil.

#### IV.B.1.2. Nanoparticules de $Fe_2O_3$

La figure IV.2 présente le résultat d'enregistrement du spectre global d'absorption (200 - 600 nm) de la solution colloïdale contenant les nanoparticules d'oxyde de fer et diluée par addition de diéthylène glycol à température ambiante.



*Figure IV.2. Spectre d'absorption des nanoparticules de  $Fe_2O_3$ .*

Ce spectre présente trois bandes clairement différentes : une bande centrée à 278 nm correspondant à un artifice de l'appareil, une deuxième bande localisée à 318 nm et une troisième bande centrée à 362 nm confirmant l'existence de deux centres lumineux dans les colloïdes d'oxyde de fer. Les causes de l'apparition de ces deux bandes d'absorption ne sont pas clairement identifiées et peuvent être dues à plusieurs phénomènes :

➤ Elles peuvent être dues à la structure de bande de l'hématite.

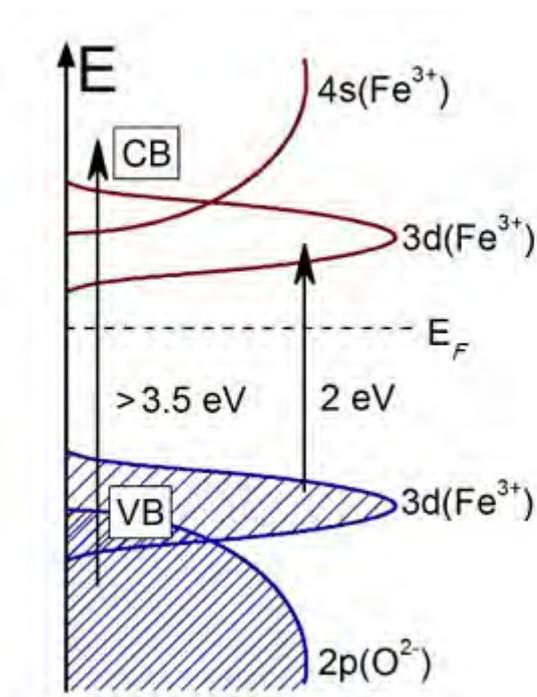
On rappelle que les structures électroniques de bande de l'oxygène et du fer sont :

O :  $1S^2 2S^2 2P^4$ .

Fe :  $1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6 3d^6 4S^2$ .

Les ions  $Fe^{3+}$  ont 5 électrons dans leur couche externe d qui est  $3d^5$  et les couches internes sont toutes remplies.

La figure IV.3 illustre l'allure de la structure de bande du  $Fe_2O_3$ . Il existe deux orbitales  $e_g$  et  $t_{2g}$  résultantes des états  $3d$  du fer. Les états  $4s$  de Fe et l'orbitale vide  $e_g$  constituent la bande de conduction. La bande de valence est composée par l'orbitale  $t_{2g}$  et les états  $2P$  de l'oxygène. La complexité de la structure de bande entraîne deux modèles de transition bande à bande dans l'hématite [41].



**Figure IV.3.** Structure de bande de l'hématite [41].

Le spectre de nos particules comprend essentiellement deux bandes, la bande la plus intense centrée vers 318 nm peut être attribuée à une transition 3d-3d entre les ions  $Fe^{3+}$  (transfert des électrons entre  $e_g$  et  $t_{2g}$ ). La dernière bande centrée à 362 nm peut être due à un transfert entre l'ion  $O^{2-}$  et l'ion  $Fe^{3+}$ .

➤ Ou bien l'apparition de ces trois bandes d'absorption pourrait s'expliquer par le fait que les nanoparticules présentent deux familles de taille qui résulte le plus souvent d'une étape de nucléation qui s'étale sur une large période de temps. La croissance des premiers germes se superpose alors à la formation de nouveaux germes. Ces distributions en taille compliquent l'étude et l'interprétation des propriétés optiques, car les mesure sont le résultat d'une convolution entre le signal propre d'une particule et la distribution des paramètres qui influencent les propriétés optiques.

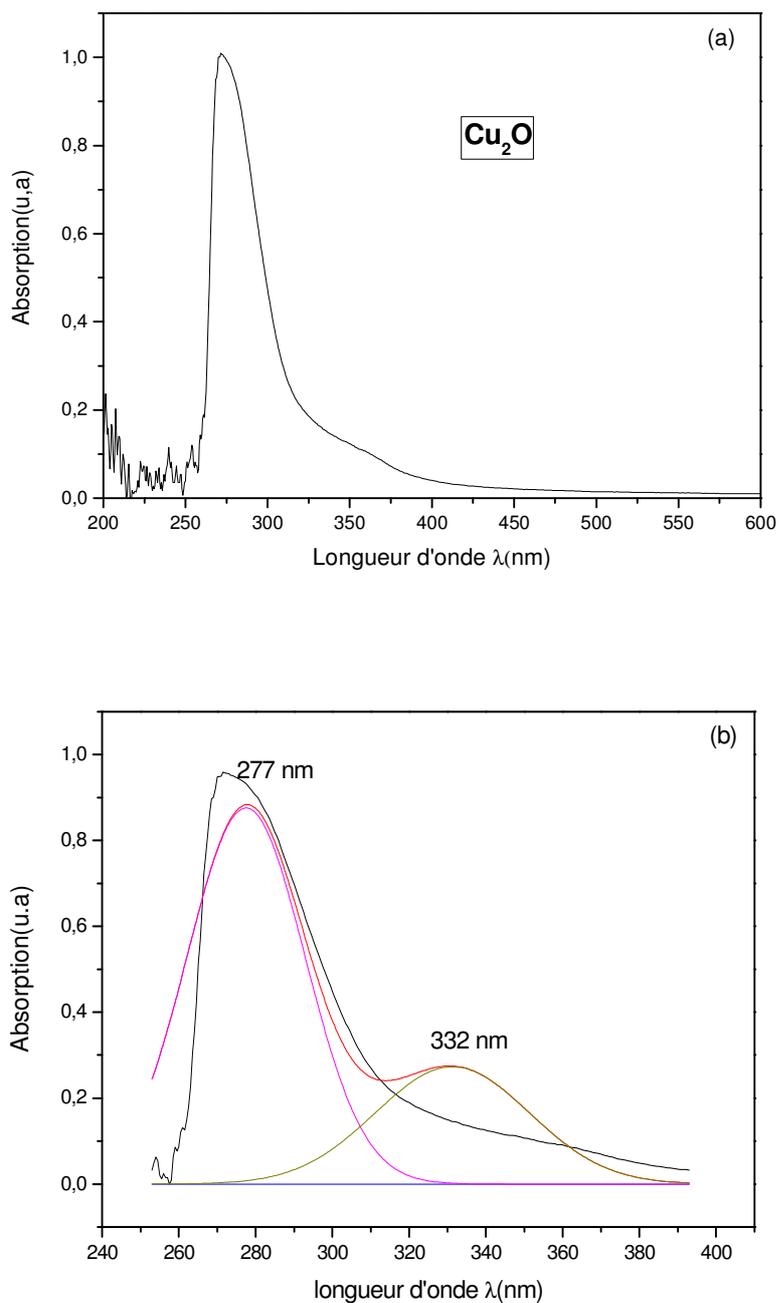
Nous avons considéré la position du sommet du spectre d'absorption ( $\lambda_{max}$ ) comme l'énergie du gap du matériau en eV calculée à partir de la formule suivante:

$$\mathbf{E (eV)} = \frac{\mathbf{1240(eV.nm)}}{\lambda_{max}(nm)} \quad \mathbf{(IV.1)}$$

L'estimation du gap donne deux valeurs du gap qui sont 3.43 et 3.90 eV pour les longueurs d'ondes 362 et 318 nm respectivement. L'absorption montre un shift bleu par rapport à celle de l'hématite à l'état massif  $E_g = 2$  et 3.1~3.5 eV [41]. Ces valeurs sont en bon accord avec les valeurs données au diagramme de la figure IV.3 Les différences observées entre les propriétés optiques de l'oxyde de fer nanoparticulaire et massif sont une conséquence directe de la mécanique quantique : les niveaux électroniques sont confinés dans un puits de potentiel dont la taille est proche des longueurs d'onde typiques des électrons. En diminuant suffisamment la taille des particules de semi-conducteurs, le seuil d'absorption est décalé vers les plus hautes énergies.

#### **IV.B.1.3. Nanoparticules de Cu<sub>2</sub>O**

Le spectre d'absorption des nanoparticules de Cu<sub>2</sub>O dispersées dans le diéthylène glycol (solution diluée), enregistré à température ambiante, est présenté sur la figure IV.4.



**Figure IV.4.** Spectre d'absorption de nanoparticules de  $\text{Cu}_2\text{O}$  (a : avant, b : après déconvolution).

A partir de la déconvolution du spectre d'absorption, on observe une bande d'absorption située à environ 277 nm due à l'artifice de l'appareil suivie par une bande d'absorption des nanoparticules de  $\text{Cu}_2\text{O}$  centrée à 332 nm. Les transitions excitoniques dans  $\text{Cu}_2\text{O}$  caractérisent l'absorption autour du son gap.

Comme l'oxyde cuivreux  $\text{Cu}_2\text{O}$  est un matériau connu par la forte énergie des excitons (140 m eV) qui dépasse 5 fois l'énergie thermique fournie par le milieu à température ambiante soit 25 m eV on doit prendre en considération l'effet des excitons dans le matériau. Les excitons sont stables a température ambiante et par conséquent, absorbent ou émettent de la lumière. Dans un semi conducteur le niveau des excitons existe juste en bas de la bande de conduction, d'une énergie égale a l'énergie de liaison de ces derniers. Lorsque l'énergie des photons incidents dépasse l'énergie du gap réel du matériau, les excitons commencerons à absorber de la lumière, et donneront lieu à une absorption qui commence juste en dessous du minimum de la bande de conduction.

A partir de sommet de la bande d'absorption la valeur du gap est  $E_g(\text{Cu}_2\text{O}) = 3.73$  eV. Cette valeur est supérieure à la valeur rapportée dans la littérature qui vaut 2.17 eV pour l'oxyde cuivreux massif. Une différence de 1.56 eV dans le gap est enregistrée. Cette différence est probablement liée à la réduction de la taille moyenne des particules qui est de l'ordre de quelques nanomètres. Comme nous l'avons vu, lorsque la taille du matériau diminue et atteint des valeurs inférieures à 10 nm, le passage dans un état dit de « confinement quantique » (confinement quantique de la transition excitonique) s'effectue. Cette transition a pour conséquence d'accroître l'écart entre BV et BC.

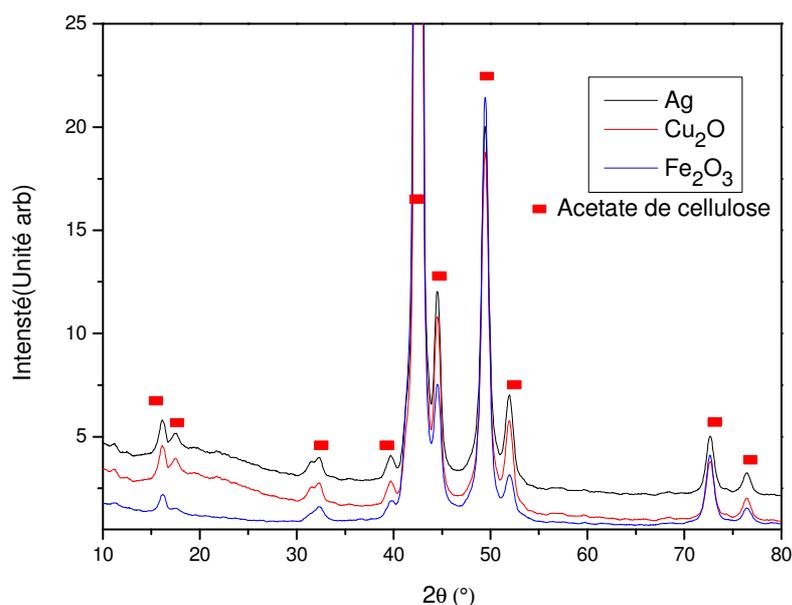
*Nous avons vu dans cette partie que les propriétés optiques des nanoparticules d'argent, d'oxyde de fer et d'oxyde de cuivre vont dépendre de la taille et de la morphologie, paramètres qui dépendent de la méthode de synthèse.*

#### **IV.B.2. Propriétés des nanofibres**

Nous avons étudié les propriétés structurales, thermiques, chimiques, morphologiques et électrochimiques des nanofibres électrofilées.

##### **IV.B.2.1. Analyse structurales par Diffractions des Rayons X en Incidence Rasante (GIXRD)**

Les diagrammes de diffraction des rayons X en incidence rasante des nanofibres d'argent, d'oxyde de fer et d'oxyde de cuivre obtenus à partir d'un mélange de 3 ml de solutions des nanoparticules et 5 ml de l'acétate de cellulose sont montrés sur la figure IV.5.



**Figure IV.5.** Spectres de diffractions des rayons X en incident rasante des nanofibres d'argent, d'oxyde de cuivre et d'oxyde de fer.

Nous constatons que l'allure générale des spectres de diffraction est identique. La matrice commune entre les trois types de nano fibres est l'acétate de cellulose. Comme l'indiquent les diagrammes de diffractions, tous les pics de diffractions sont assimilés à la structure cristalline de l'acétate de cellulose.

Aucun pic correspondant aux nanoparticules d'argent, de l'oxyde de cuivre ou de l'oxyde de fer n'apparaît dans les spectres de diffraction malgré l'utilisation d'un faible angle d'incidence  $\alpha = 4^\circ$ . L'absence des pics de diffraction liés aux trois nanoparticules pourrait s'expliquer par le fait que les nanoparticules étaient présentes en très faibles quantités à l'intérieur de la matrice de polymère.

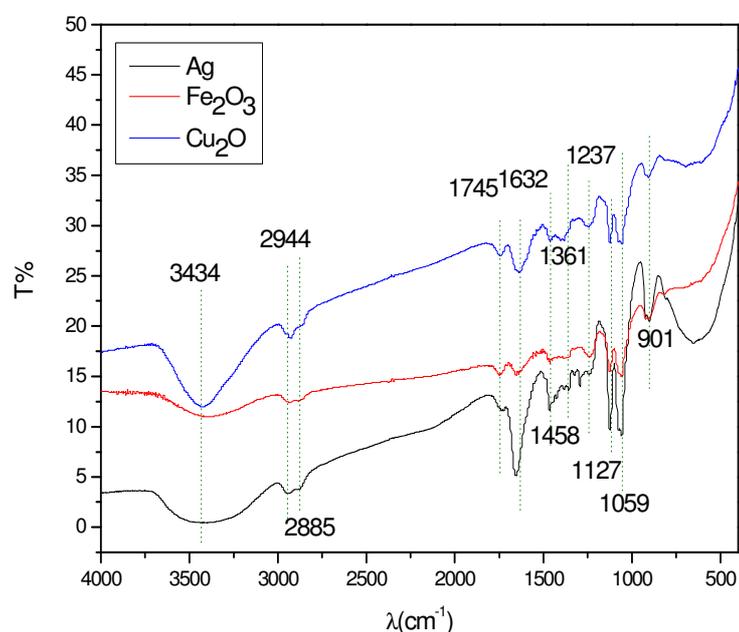
Donc nous avons eu recours à l'utilisation de la Spectroscopie Infrarouge afin d'identifier les phases cristallines existant dans les nanofibres.

#### IV.B.2.2. La Spectroscopie Infrarouge

La Spectroscopie Infrarouge (IR) permet de caractériser les matériaux polymères très rapidement avec peu de préparation d'échantillons. L'énergie du domaine de l'infrarouge peut être absorbée par les liaisons covalentes et groupements fonctionnels des molécules.

Il en résulte des bandes d'absorption bien définies correspondant aux modes de vibration des molécules. Ainsi, chaque molécule possède un spectre infrarouge qui lui est unique et qui révèle également des informations sur son environnement.

Cette technique a été utilisée pour identifier les phases cristallines et amorphes en donnant des informations sur les groupes moléculaires des différentes phases existant dans le produit analysé. L'étude FTIR des nanofibres d'Ag, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Cu<sub>2</sub>O a été effectuée dans la gamme de fréquence 4000-400 cm<sup>-1</sup>. Tout d'abord nous avons comparé les spectres FTIR de trois nanofibres.



**Figure IV.6.** Spectres FTIR des nanofibres d'argent, d'oxyde de fer et d'oxyde de cuivre.

A partir de ces spectres, nous constatons que les trois nanofibres présentent les mêmes bandes de vibrations dans l'intervalle de fréquence [4000 – 901 cm<sup>-1</sup>]. Indiquant que ces fréquences sont liées à des vibrations des molécules de l'acétate de cellulose. Il faut remarquer que toutes les vibrations de diéthylène glycol sont confondues avec celles de l'acétate de cellulose.

Aucune fréquence correspondant aux liaisons entre les nanoparticules et l'acétate de cellulose ne peuvent être détectée. Ce qui peut être expliqué par le fait que les molécules de diéthylène glycol agissent comme couche protectrice des nanoparticules qui les empêche d'une interaction entre les nanoparticules et l'acétate de cellulose. Les bandes de vibration des nanoparticules sont situées aux fréquences inférieure à  $901\text{cm}^{-1}$ .

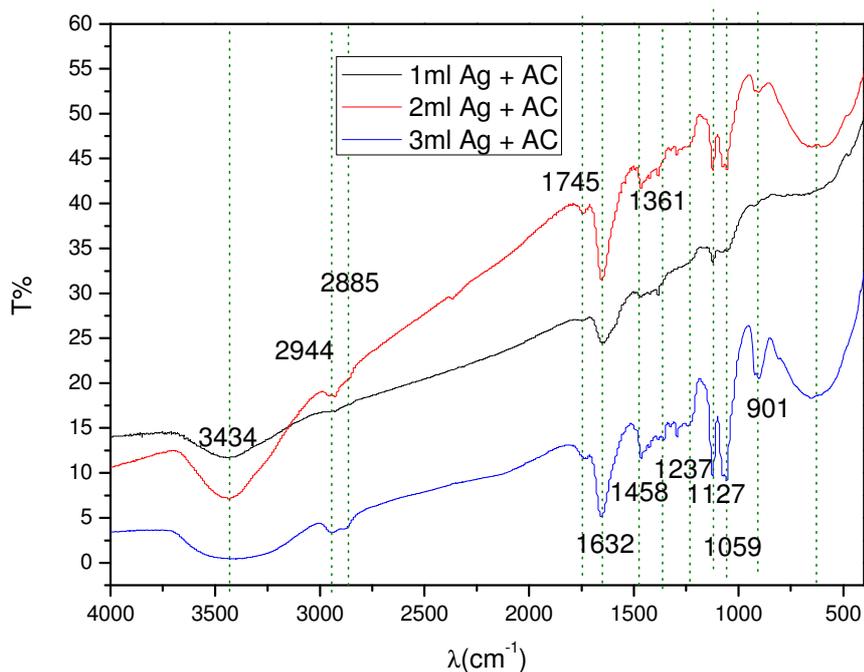
Les types de groupements possibles sont regroupés dans le tableau IV.1 ([42], [43], [44] et [45]).

Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attribution
3434	$\nu$ O-H
2944	$\nu$ C-H(CH <sub>3</sub> )
2885	$\nu$ C-H(CH <sub>2</sub> )
1745	$\nu$ (C=O)
1632	O-H
1458	$\delta$ (CH <sub>2</sub> )
1361	$\delta$ (CH <sub>3</sub> )
1237	C-O group acetyl
1127	$\nu$ a (C-O-C)
1059	$\nu$ (C-O-C)
901	$\delta$ C-H
<901	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,Cu <sub>2</sub> O

*Tableau IV.1. Identification des fréquences de vibration.*

#### **IV.B.2.2.1. Nanofibres d'Argent**

La Figure IV.7 montre les spectres FTIR des nanofibres électrofilées à partir des mélanges de l'acétate de cellulose et de différentes concentrations des nanoparticules d'argent.

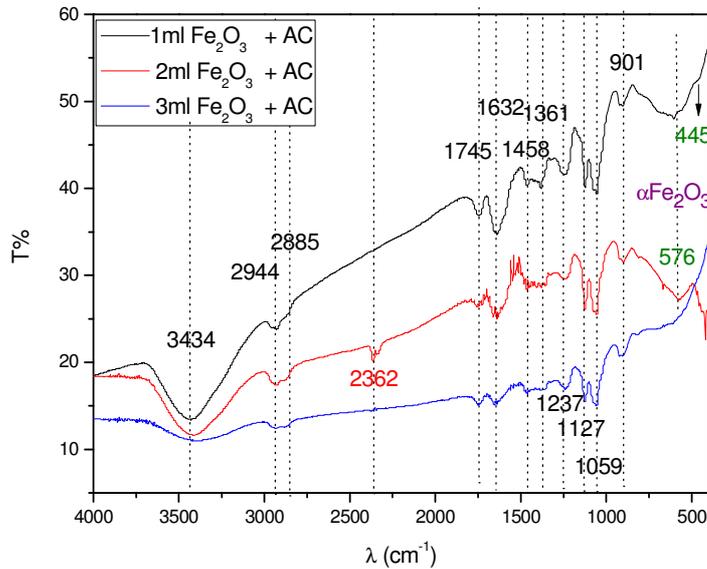


**Figure IV.7.** Spectres FTIR des nanofibres d'argent.  
(AC : acétate de cellulose).

Nous observons que les trois concentrations présentent les mêmes modes de vibrations qui nous avons observé précédemment (Tableau IV.1) et sont attribuées aux mêmes groupements.

Il est possible d'observer une bande large à  $3434\text{ cm}^{-1}$  lié au groupement hydroxyles (OH). Les bandes situées à  $1745\text{ cm}^{-1}$ ,  $1458\text{ cm}^{-1}$  et  $1361\text{ cm}^{-1}$  sont assignées à l'élongation C = O, la déformation  $\text{CH}_2$  et la déformation  $\text{CH}_3$  respectivement. Les deux bandes situées à  $2944\text{ cm}^{-1}$  et  $2885\text{ cm}^{-1}$  sont liées aux déformations symétriques (CH). Les bandes situées à  $1632\text{ cm}^{-1}$ ,  $1237\text{ cm}^{-1}$ ,  $1127\text{ cm}^{-1}$ ,  $1059\text{ cm}^{-1}$  et  $901\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations O-H, group acetyl C-O,  $\nu_a(\text{C-O-C})$  (a : assymetrique),  $\nu(\text{C-O-C})$  et  $\delta\text{ C-H}$  respectivement.

#### IV.B.2.2.2. Nanofibres de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



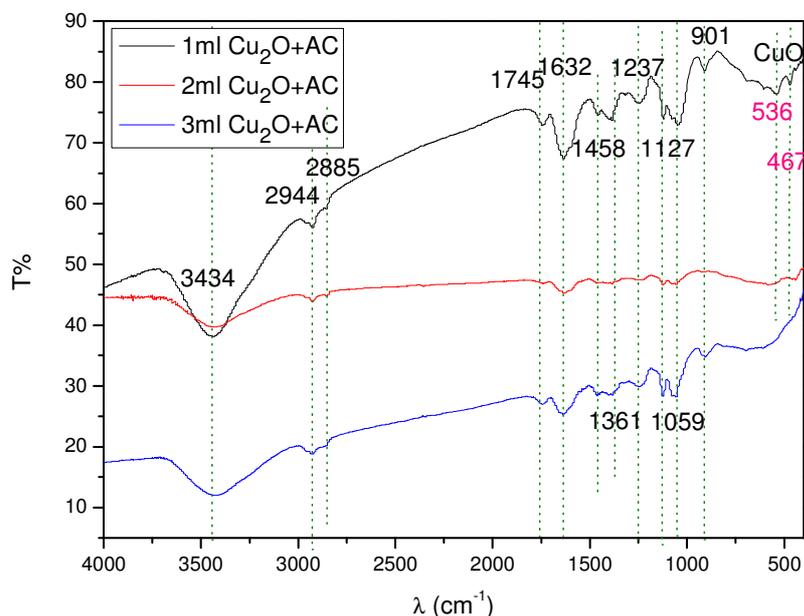
**Figure IV.8.** Spectres FTIR des nanofibres de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  
(AC : acétate de cellulose).

Les spectres des nanofibres préparées à partir des trois concentrations des nanoparticules de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont pratiquement identiques. Nous observons les mêmes bandes de vibrations de l'acétate de cellulose dans les trois concentrations (3434 cm<sup>-1</sup>, 2944 cm<sup>-1</sup>, 2885 cm<sup>-1</sup>, 1745 cm<sup>-1</sup>, 1632 cm<sup>-1</sup>, 1458 cm<sup>-1</sup>, 1361 cm<sup>-1</sup>, 1237 cm<sup>-1</sup>, 1127 cm<sup>-1</sup>, 1059 cm<sup>-1</sup> et 901 cm<sup>-1</sup>) (**Tableau IV.1**). Le spectre des nanofibres contenant 2 ml de solution de nanoparticules de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> montre une nouvelle bande située à 2362 cm<sup>-1</sup> dont l'origine est inconnue.

La bande de vibration de Fe-O est située dans l'intervalle 800-400 cm<sup>-1</sup> [46]. Le spectre des nanofibres contenant 1ml nanoparticules de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présente deux bandes situées à 576 et 445 cm<sup>-1</sup>. Ces bandes sont attribuées aux vibrations ν (Fe-O) de l'hématite [46].

Tandis que le spectre des nanofibres contenant 2 ml de solution de nanoparticules de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ne montre que la bande située à 576 cm<sup>-1</sup> qui liée à la vibration Fe-O. Les nanofibres contenant 3 ml de solution de nanoparticules de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> montrent que la bande de vibration de l'hématite n'est pas claire, probablement à cause de l'augmentation de la concentration de diéthylène glycol entourant les nanoparticules qui diminue l'intensité de vibration des molécules ou bien l'oxyde de fer est moins cristallisé ou amorphe.

### IV.B.2.2. 3. Nanofibres de Cu<sub>2</sub>O



**Figure IV.9.** Spectres FTIR des nanofibres de Cu<sub>2</sub>O.  
(AC : acétate de cellulose).

Les spectres FTIR des nanofibres montrent les mêmes bandes de vibrations de l'acétate de cellulose observées auparavant (Voir Tableau IV.1). Les nanofibres contenant 1 ml et 2 ml de solution de nanoparticules de Cu<sub>2</sub>O présentent deux bandes situées aux fréquences 536 et 467 cm<sup>-1</sup>. Ces bandes sont attribuées aux vibrations Cu(II)-O de l'oxyde cuprique CuO [35]. Tandis que le spectre des nanofibres contenant 3 ml de solution de nanoparticules de Cu<sub>2</sub>O ne montre aucune bande liée aux vibrations Cu (II)-O probablement due à l'augmentation de la concentration de diéthylène glycol entourant les nanoparticules qui diminue l'intensité des vibrations.

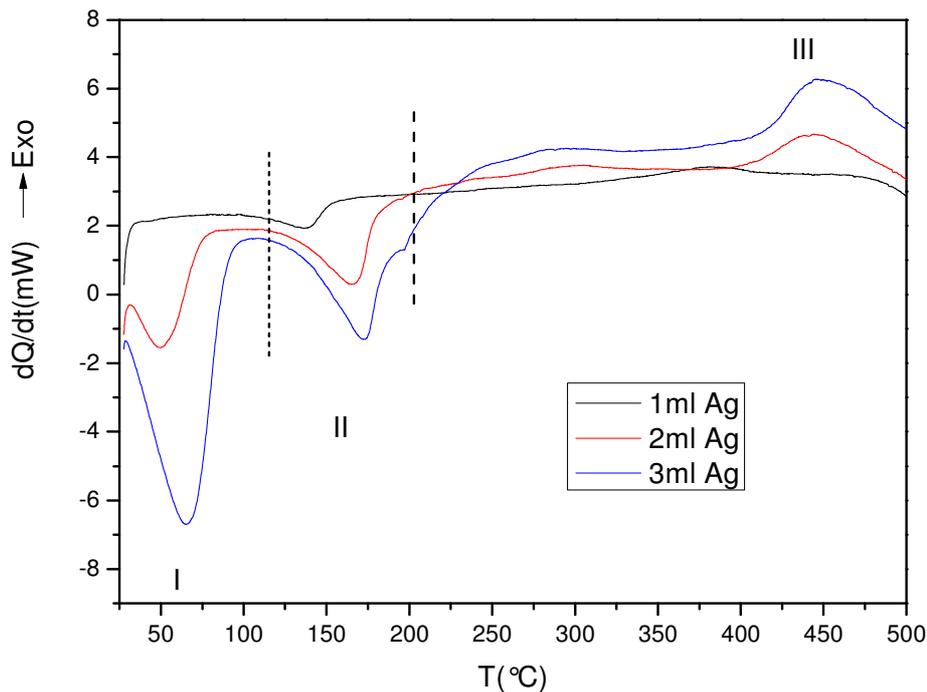
Nous observons que l'oxyde de cuivre s'est cristallisé dans la phase CuO, tandis que le spectre d'absorption UV-vis montre une absorption due aux nanoparticules de Cu<sub>2</sub>O ce qui veut dire qu'il y'a eu une oxydation de Cu<sub>2</sub>O vers CuO. Cette oxydation s'effectuée au cours de la préparation de la solution de l'électrofilage puisque nous avons chauffé la solution à 100 °C pendant une heure. Ou bien elle s'est faite spontanément par ce que le CuO est l'oxyde le plus stable à la température ambiante sachant que nous avons utilisé la solution après un mois de sa préparation.

#### IV.B.2.3. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Nous avons utilisé l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) afin de déterminer l'influence de la concentration de nanoparticules sur le comportement thermique des nano fibres.

##### IV.B.2.3.1. Les courbes DSC des fibres à l'argent

La figure IV.10 montre les thermogrammes enregistrés des nanofibres d'argent.



**Figure IV.10.** Courbes DSC des nanofibres d'argent.

Les allures générales des spectres sont identiques, ceux-ci sont composés de trois régions:

- Une première région constituée des pics endothermiques situés aux températures 50° et 64 °C pour les nanofibres contenant 2 ml et 3 ml de solution de nanoparticules d'argent respectivement. Ces pics peuvent être attribués à l'évaporation de l'eau.
- Une deuxième région correspondante aux pics endothermiques centrée aux environ 137, 166 et 172 °C pour les trois concentrations des nanoparticules d'argent respectivement. Ces pics endothermiques sont liés à la décomposition de l'acétate de cellulose et l'évaporation de diéthylène glycol.

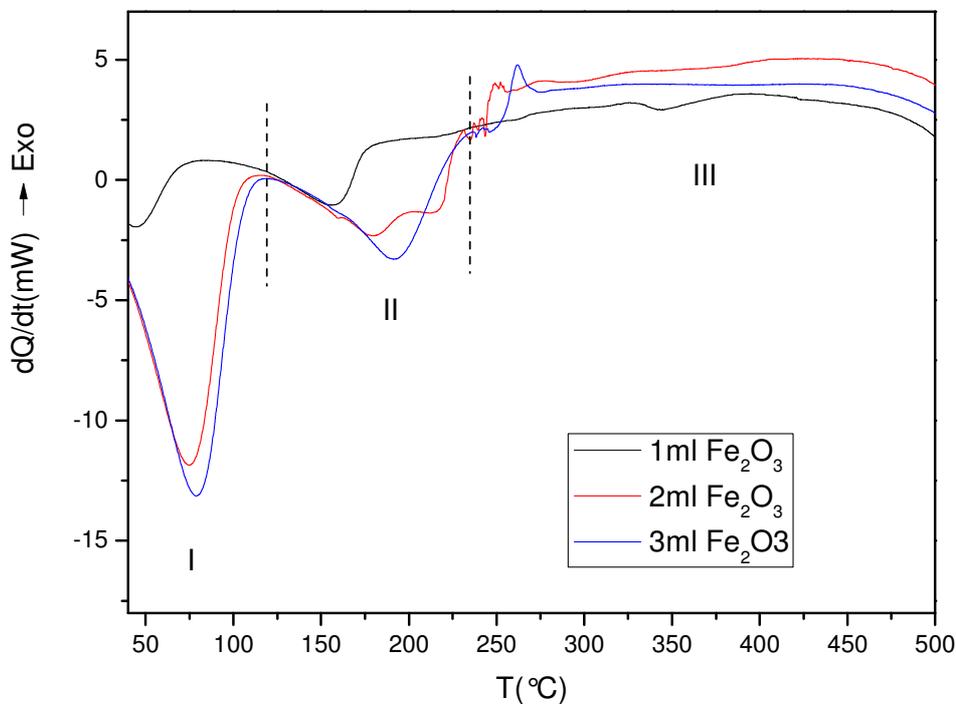
- Une troisième région contient des pics exothermiques localisés à 382, 444 et 446 °C pour les nanofibres contenant 1,2 et 3 ml de solutions de nanoparticules d'argent respectivement. Cette région correspond à l'oxydation des résidus organiques.

Nous observons que tous les pics montrent un déplacement vers les hautes températures avec une augmentation de l'amplitude des pics avec l'augmentation de la concentration de nanoparticules.

Comme nous l'avons vu dans le deuxième chapitre, les molécules de poly vinyle propolydone PVP se trouvent à la surface des nanoparticules d'argent. Se sont eux qui réagissent avec l'acétate de cellulose. Donc une augmentation de la concentration de nanoparticules conduit à l'augmentation des chaînes de polymères. Ce qui exige une température plus élevée pour leur décomposition.

#### IV.B.2.3.2. Les courbes DSC de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Les courbes obtenues durant le chauffage de 25 à 500 °C avec une vitesse de 10 °C/min des nanofibres contenant 1,2 et 3 ml de solution de nanoparticules de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont montrées sur la Figure IV.11.



**Figure IV.11.** Courbes DSC des nanofibres de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La courbe DSC des nanofibres contenant 1ml de solution de nanoparticules de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  montre un pic endothermique dans l'intervalle de température [25 - 74 °C] attribué à l'évaporation de l'eau. Entre les températures  $T = 74$  et  $180$  °C on observe l'apparition d'un second pic endothermique, avec un maximum situé vers  $T = 157$  °C. Ce pic est lié à la décomposition de l'acétate de cellulose et l'évaporation de diéthylène glycol. Un troisième pic endothermique apparaît à la température  $344$  °C, est dû à la décomposition de la matière organique résiduelle.

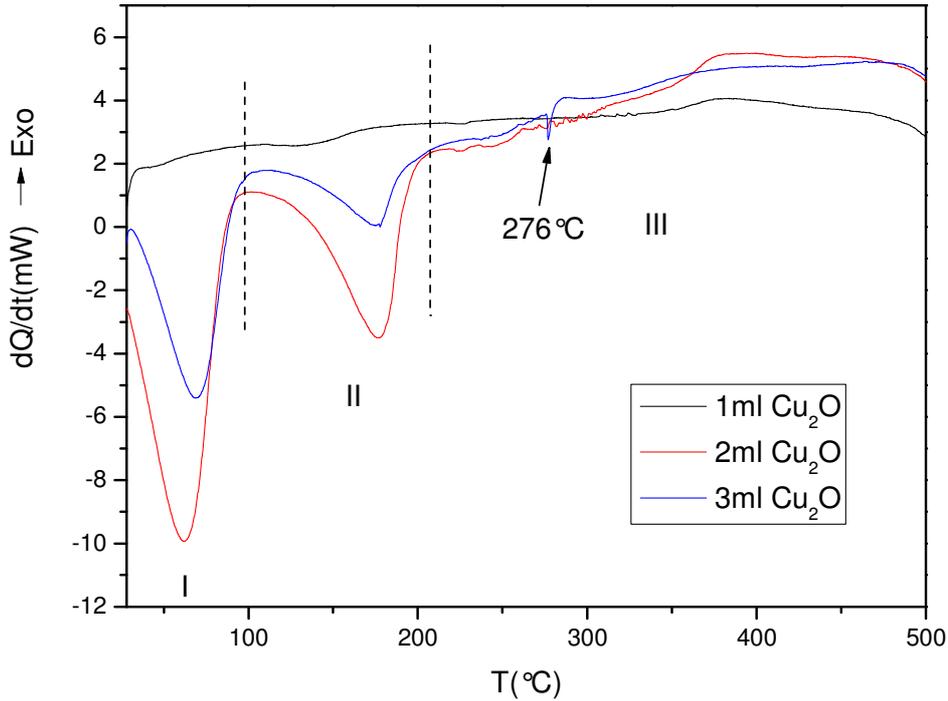
Dans le cas des nanofibres contenant 2 ml de solution de nanoparticules de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , la courbe DSC montre trois pics endothermiques et un pic exothermique. Le premier pic endothermique situé à la température  $75$  °C est lié à l'évaporation de l'eau. Les deux pics endothermiques situés aux températures  $180, 215$  °C sont attribués à la décomposition de l'acétate de cellulose et l'évaporation de diéthylène glycol. Dans l'intervalle de température [215 – 257 °C] on constate l'apparition d'un pic exothermique, probablement dû à la cristallisation de l'hématite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . A partir de la courbe DSC des nanofibres contenant 3 ml de solution de nanoparticules de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , nous observons trois pics endothermiques et un pic exothermique.

Le premier pic endothermique situé à  $78$  °C, le deuxième situé à  $191$  °C et le troisième à  $245$  °C. Le pic exothermique est situé à  $261$  °C. Tous ces pics sont liés aux mêmes effets que celles des nanofibres contenant 2 ml de solution de nanoparticules de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Nous remarquons un déplacement vers les hautes températures avec une augmentation de l'amplitude des pics endothermiques et exothermiques avec l'augmentation de la concentration des nanoparticules. Cette augmentation semble être due à l'augmentation des molécules de diéthylène glycol entourant les nanoparticules.

#### **IV.B.2.3.3. Les courbes DSC de $\text{Cu}_2\text{O}$**

La figure IV.12 montre les courbes DSC des nanofibres contenant différentes concentrations de solution de nanoparticules de  $\text{Cu}_2\text{O}$  durant leurs chauffages de  $25$  à  $500$  °C avec une vitesse de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .



**Figure IV.12.** Courbes DSC des nanofibres de  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

A partir des courbes DSC des nanofibres contenant 1 et 2 ml de solution de nanoparticules de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , nous observons pour les fibres contenant 2 ml  $\text{Cu}_2\text{O}$  un pic endothermique situé à la température 62 °C est dû à l'évaporation de l'eau.

On peut observer un pic endothermique situé dans l'intervalle de température [97 – 180 °C] pour les nanofibres contenant 1 ml  $\text{Cu}_2\text{O}$  et à la température 176 °C pour celles contenant 2 ml  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Ce pic est attribué à la décomposition de l'acétate de cellulose et l'évaporation de diéthylène glycol. Ce pic est suivi par un pic exothermique dans l'intervalle de températures [320 – 500 °C] et [290 – 500 °C] pour les nanofibres contenant 1 et 2 ml de solution de nanoparticules de  $\text{Cu}_2\text{O}$  respectivement, correspondant à l'oxydation des résidus organiques.

Dans le cas des nanofibres contenant 3 ml de solution de nanoparticules de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , la courbe DSC montre trois pics endothermiques et un pic exothermique. Le premier pic endothermique situé à 69 °C lié à l'évaporation de l'eau. Le second pic endothermique situé à 177 °C est attribué à la décomposition de l'acétate de cellulose et l'évaporation partielle de diéthylène glycol.

Ce pic est suivi par un troisième pic endothermique situé à la température 276 °C est peut être dû à l'évaporation totale de diéthylène glycol. On peut observer un pic exothermique dans l'intervalle de température [286 – 500 °C] lié à l'oxydation des résidus organiques.

Un déplacement vers les hautes températures avec l'augmentation de la concentration de solution de nanoparticules de Cu<sub>2</sub>O a été observé du fait de l'augmentation de la concentration de diéthylène glycol.

*L'ensemble de ces données montrent bien que l'augmentation de la concentration des nanoparticules modifie le comportement thermique des nanofibres. Elle entraîne aussi la cristallisation de l'hématite dans les nanofibres contenant les nanoparticules de l'oxyde de fer.*

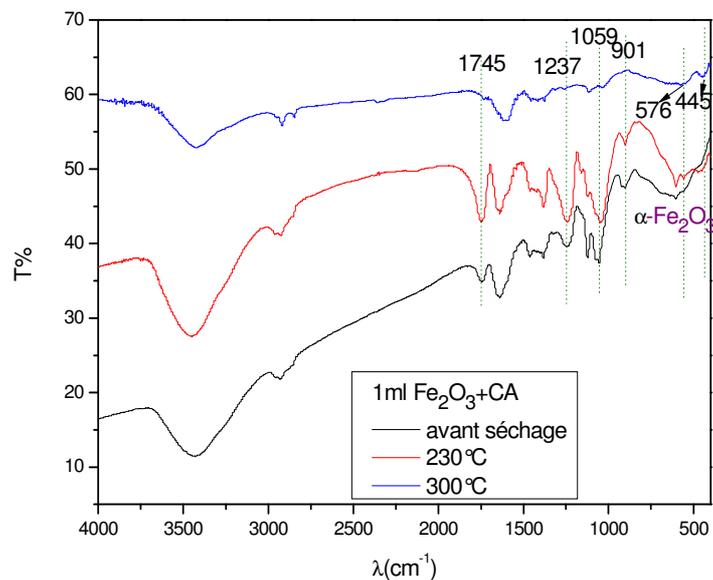
#### **IV.B.2.4. Spectroscopie Infrarouge après séchage des nanofibres**

Les résultats de DSC ont montré que l'augmentation de la concentration d'oxyde de fer dans les nano fibres modifie considérablement sa structure au cours de cycle thermique. En effet les nanofibres contenant 3 ml de solution de nanoparticules de Cu<sub>2</sub>O ont montré un pic endothermique lié à l'évaporation totale de diéthylène glycol.

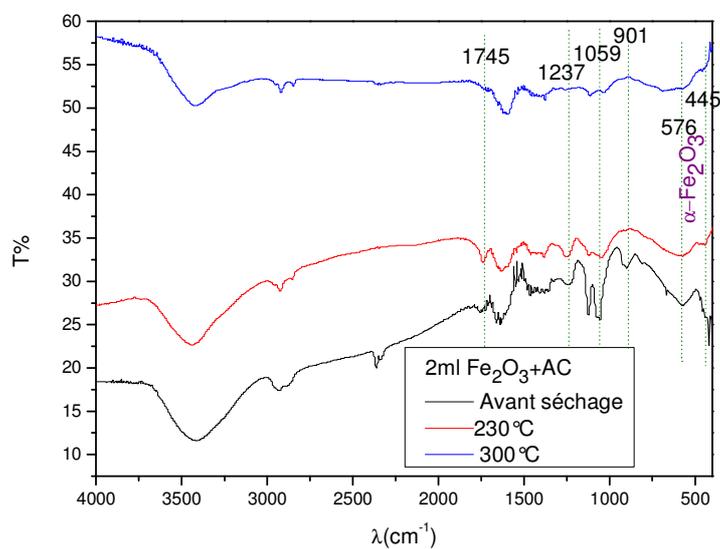
Une fois les fibres électrofilées, la présence de l'acétate de cellulose et de nanoparticules ont été confirmées par spectroscopie infrarouge. Afin d'évaluer les résultats de DSC, nous avons étudié l'influence de la température de séchage sur les modes de vibrations des nanofibres.

Plusieurs études FTIR ont été effectuées dans la gamme de fréquence 4000-400 cm<sup>-1</sup> en se fixant la concentration de nanoparticules, et en changeant la température de 230 °C à 300 °C.

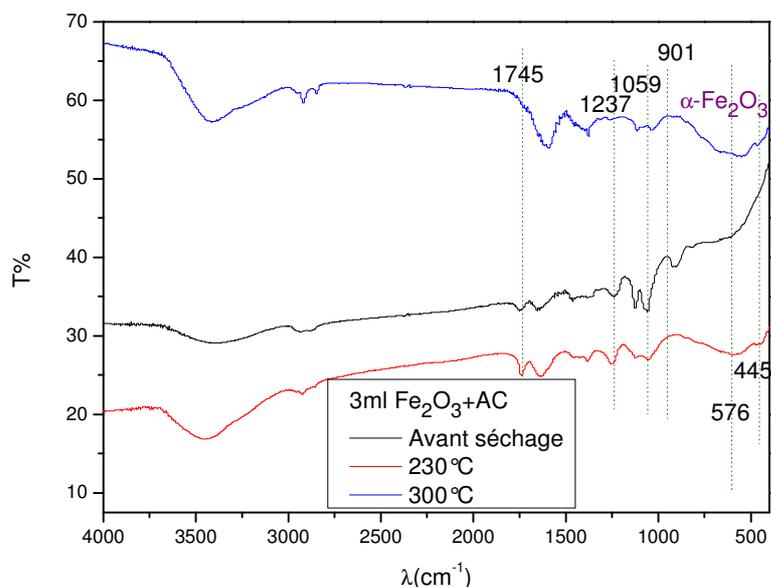
#### IV.B.2.4.1. Nanofibres de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



*Figure IV.13. Spectres FTIR des nanofibres contenant 1 ml de nanoparticules de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avant et après séchage à 230, 300 °C. (AC : acétate de cellulose).*



*Figure IV.14. Spectres FTIR des nanofibres contenant 2 ml de nanoparticules de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avant et après séchage à 230, 300 °C. (AC : acétate de cellulose).*

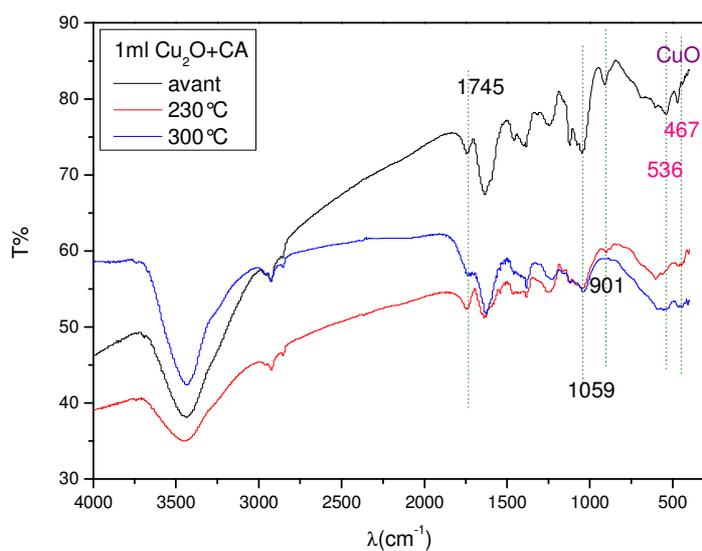


**Figure IV.15.** Spectres FTIR des nanofibres contenant 3 ml de nanoparticules de  $Fe_2O_3$  avant et après séchage à 230, 300 °C. (AC : acétate de cellulose).

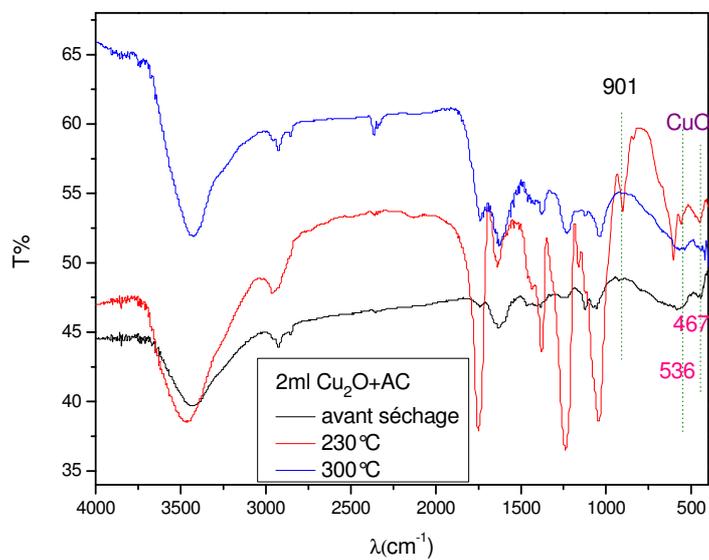
A partir des figures IV.13, IV.14 et IV.15, nous constatons la disparition des bandes attribuées aux vibrations  $\nu(C=O)$  ( $1745\text{ cm}^{-1}$ ), C-O group acetyl ( $1237\text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu(C-O-O)$  ( $1059\text{ cm}^{-1}$ ) et  $\delta\text{ C-H}$  ( $901\text{ cm}^{-1}$ ) avec l'augmentation de la température de séchage. Les deux bandes attribuées à la vibration de l'hématite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  apparaissent plus nettes dans les nanofibres contenant 2 et 3 ml avec l'augmentation de la température de 230 à 300 °C. Ces résultats indiquant la cristallisation de l'hématite. Ces résultats confirment les résultats de DSC.

#### IV.B.2.4.2. Nanofibres de $Cu_2O$

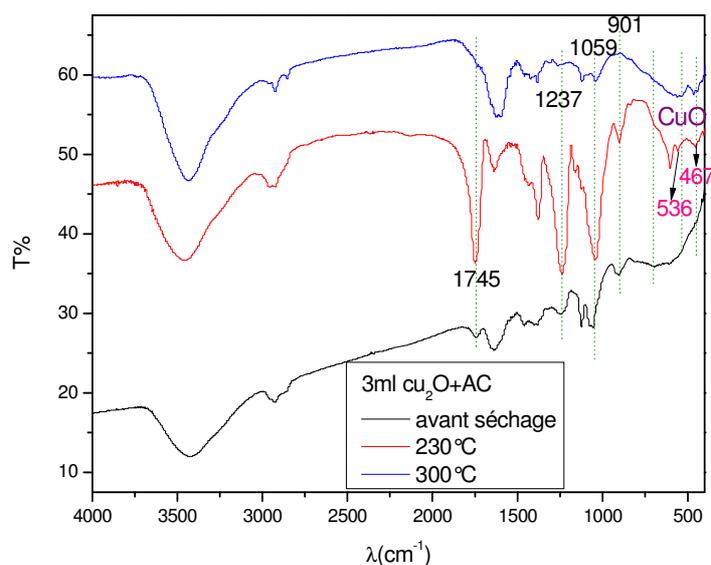
Les spectres FTIR des nanofibres contenant la solution de nanoparticules d'oxyde de cuivre séchés à différentes températures sont présentés aux figures IV.16, IV.17 et IV.18.



**Figure IV.16.** Spectres FTIR des nanofibres contenant 1 ml de nanoparticules de  $\text{Cu}_2\text{O}$  avant et après séchage à 230, 300 °C. (AC : acétate de cellulose).



**Figure IV.17.** Spectres FTIR des nanofibres contenant 2 ml de nanoparticules de  $\text{Cu}_2\text{O}$  avant et après séchage à 230, 300 °C. (AC : acétate de cellulose).



**Figure IV.18.** Spectres FTIR des nanofibres contenant 3 ml de nanoparticules de  $\text{Cu}_2\text{O}$  avant et après séchage à 230, 300 °C. (AC : acétate de cellulose).

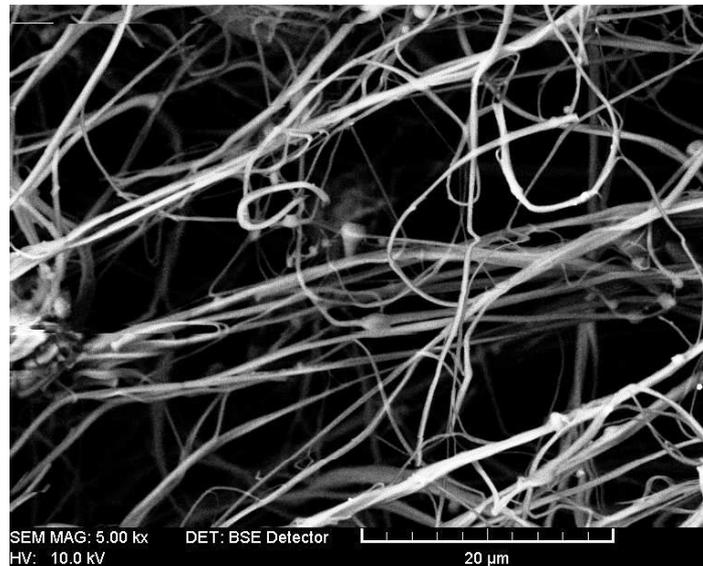
L'intensité des bandes liées aux vibrations  $\nu(\text{C}=\text{O})$  ( $1745 \text{ cm}^{-1}$ ), group acetyl C-O ( $1237 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu$  (C-O-O) ( $1059 \text{ cm}^{-1}$ ) et  $\delta$  C-H ( $901 \text{ cm}^{-1}$ ) diminue progressivement avec l'augmentation de la température de 230 à 300 °C. Les spectres FTIR des nanofibres contenant 1 et 2 ml de solution de nanoparticules de  $\text{Cu}_2\text{O}$  montrent que les deux bandes caractérisant la vibration Cu(II)-O de l'oxyde cuprique CuO ne changent pas avec la température. On peut observer dans les nano fibres contenant 3 ml de solution de nanoparticules de  $\text{Cu}_2\text{O}$  que les deux bandes de Cu(II)-O apparaissent progressivement avec l'augmentation de la température à cause de l'évaporation de diéthylène glycol et la cristallisation de l'oxyde cuprique CuO. Ces résultats sont en bonne accord avec les analyses DSC.

#### IV.B.2.5. Analyse morphologique

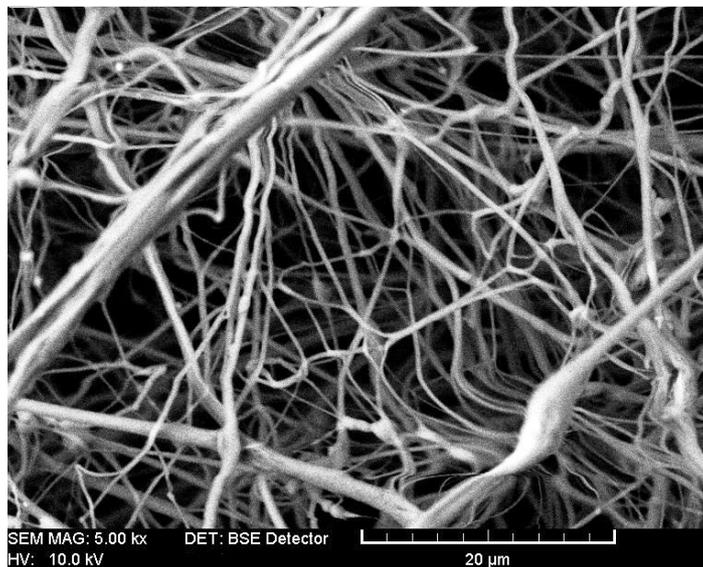
Le microscope électronique à balayage a été utilisé afin de percevoir les détails morphologiques de la surface des fibres. Il a aussi permis de déterminer avec plus de précision le diamètre des fibres. Les nanofibres d'argent, de l'oxyde de fer et de l'oxyde de cuivre ont été observées par microscopie électronique à balayage (MEB).

Grâce à cette technique, il a été possible de distinguer certaines caractéristiques de la morphologie de surface des nanofibres. Les figures IV.19, IV.20 et IV.21 montrent les micrographies des nanofibres d'argent, de l'oxyde de fer et de l'oxyde de cuivre respectivement.

(a)

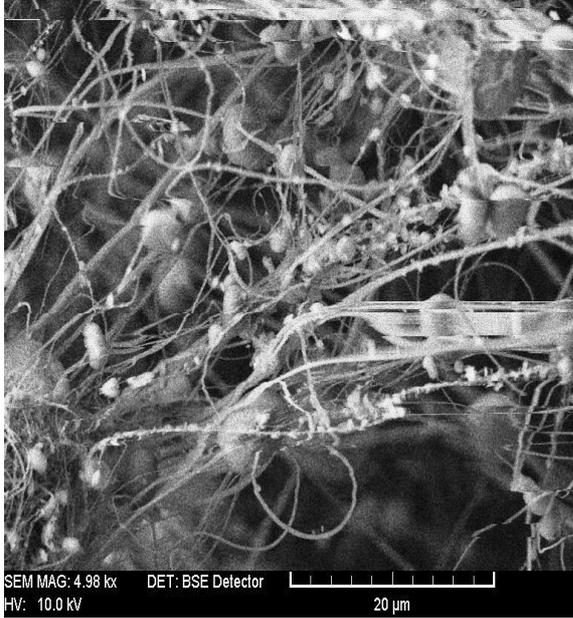


(b)

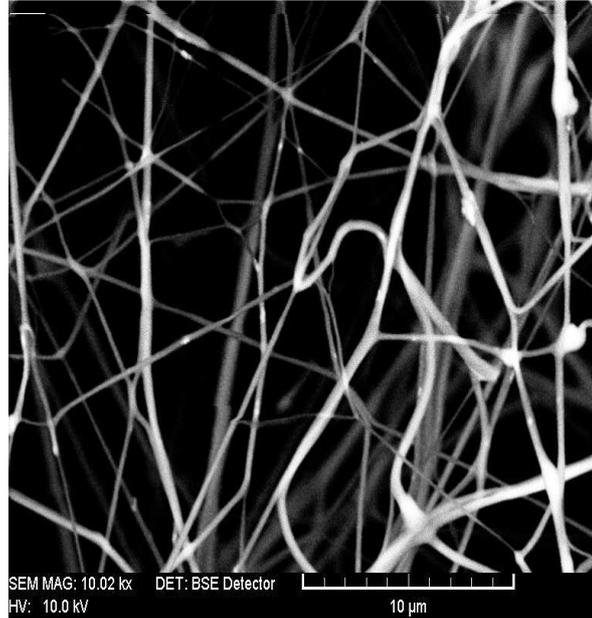
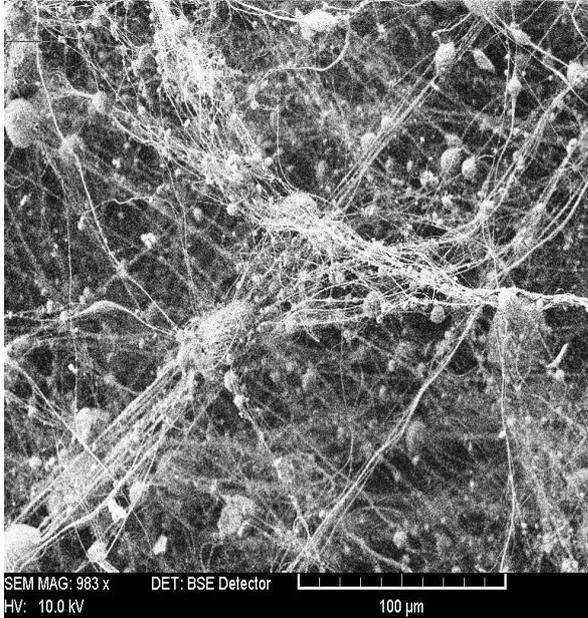
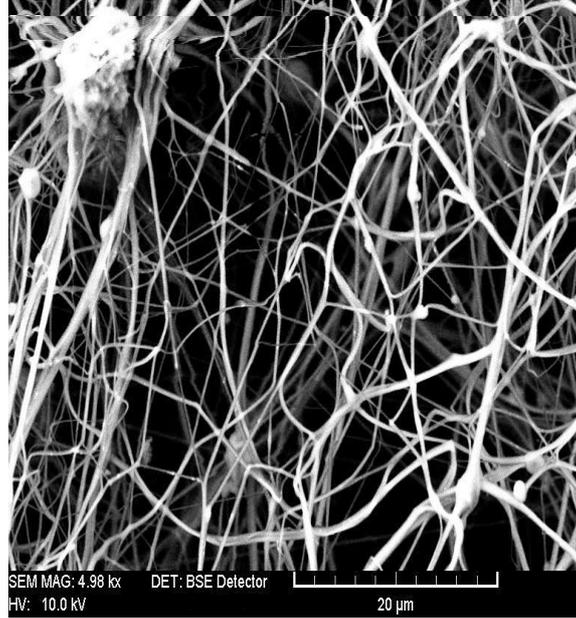


**Figure IV.19.** Photographies MEB des nanofibres contenant (a: 1ml, b: 3 ml) de solution de nanoparticules d'argent.

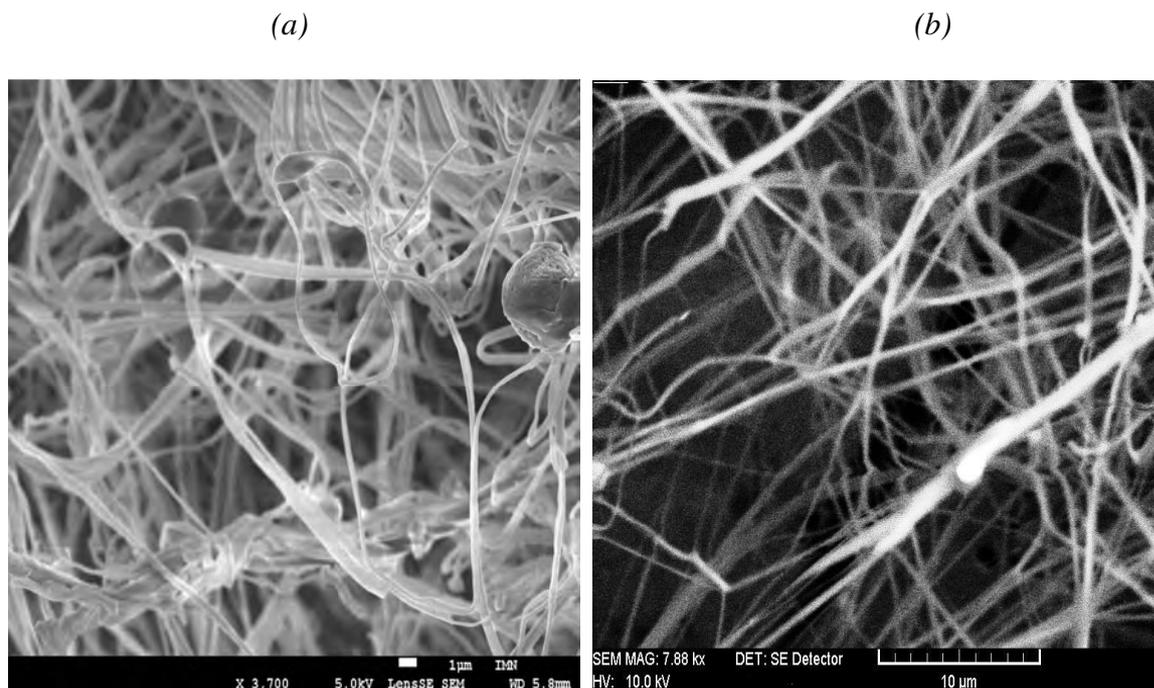
(a)



(b)



**Figure IV.20.** Photographies MEB des nanofibres contenant (a: 1ml, b : 2 ml) de solution de nanoparticules de  $Fe_2O_3$ .



**Figure IV.21.** Photographies MEB des nanofibres contenant (a : 1ml, b : 2 ml) de solution de nanoparticules de  $Cu_2O$ .

Le terme “morphologie”, appliqué aux fibres électrofilées, fait généralement référence au diamètre des fibres, à leur aspect topographique ainsi qu’à la présence de billes.

La morphologie générale des fibres est un mélange de fibres circulaires et de fibres aplaties. La formation de ces fibres aplaties est causée par l’évaporation rapide du solvant en surface de la fibre dans les premiers instants de la formation. Cette situation forme une croûte solide qui, sous la pression atmosphérique, s’affaisse sur l’intérieur mou de la fibre qui est encore imprégné de solvant. Les fibres électrofilées s’accumulent de façon aléatoire à cause de l’utilisation d’une feuille d’aluminium afin de collecter les nanofibres. En effet aucune particule individuelle ne peut être détectée à cause de son faible diamètre par rapport à celui des nanofibres. Les photographies montrent aussi des billes de différentes tailles allant de quelques micromètres jusqu’à 30 micromètres de diamètre.

L’analyse des images de microscopie électronique à balayage montre des variations importantes de morphologie et de diamètre de nanofibres avec l’addition progressive de nanoparticules dans la matrice d’acétate de cellulose.

Pour les nanofibres d'argent pauvres en nanoparticules (contenant 1ml) (Figure IV.19) on observe une morphologie plus régulière que celles contenant 3 ml. Les fibres ne présentent plus une morphologie homogène. On peut les décrire comme des fibres agglomérées avec des diamètres irréguliers et moins de billes. On note aussi une augmentation des diamètres avec l'enrichissement de la solution en nanoparticules de 220 - 600 nm à 440 - 700 nm.

Pour une concentration plus élevée (2 ml de solution de nanoparticules de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) (Figure IV.20.b), les nanofibres sont formées par des fibres plus régulières que celle de la solution contenant 1 ml (Figure IV.20.a). On observe aussi plus de nanofibres individuelles. En effet on passe de fibres de 220 nm de diamètre pour la concentration de 1 ml, à des fibres de diamètres comprises entre 220 et 440 nm pour la concentration 2 ml. Aussi, plus la concentration augmente, moins il y a de billes sur les fibres.

A partir des micrographies de l'oxyde de cuivre, nous pouvons constater que le diamètre de nanofibres augmente lorsque la concentration en nanoparticules augmente. On passe de 125 - 375 nm pour la concentration 1 ml, à 250 - 500 nm pour la concentration 2 ml. En effet les fibres contenant une concentration élevée (2 ml) ont donné des fibres sans billes, alors que celles provenant de l'autre grade (1 ml) en possédaient. La figure IV.21.b montre une brillance supplémentaire due à un effet de charges du microscope. De plus, la topographie des nanofibres contenant 1ml de  $\text{Cu}_2\text{O}$  est mieux résolue que celles des autres à cause de l'utilisation d'un appareillage différent (haute résolution).

D'après les résultats concernant les diamètres des nanofibres, nous pouvons constater que le diamètre des fibres croit lorsque la concentration en nanoparticules augmente. La présence de l'acétate de cellulose ne semble pas influencer fortement le diamètre des fibres puisque sa concentration est plutôt similaire dans toutes les nanofibres.

La viscosité d'une solution dépend de la nature du solvant mais surtout de la concentration du polymère. Comme le diéthylène glycol est très visqueux, l'augmentation de sa concentration rend les solutions plus visqueuses ce qui rend la solution plus résistante à l'étirement causé par la répulsion des charges sur le jet. Ces résultats expliquent le déplacement vers les hautes températures avec l'augmentation de l'amplitude des pics endothermiques et exothermiques avec l'augmentation en concentration de nanoparticules qui nous avons observé par les analyses DSC.

Plus le diamètre de fibres augmente, en ayant plus de matière, ce qui exige plus de température pour leurs dissociations, plus on aura un déplacement de pics vers les hautes températures.

Aussi, plus la concentration augmente, moins il y a de billes sur les fibres. La forme de ces billes peut varier selon la concentration de la solution. Les billes de plus petite taille possèdent une surface très rugueuse et ridée, tandis que celles dont le diamètre excède 30  $\mu\text{m}$  montrent une surface lisse. Ces billes, ou *beads*, sont des déformations sur les fibres dues à l'instabilité du jet lorsqu'il est éjecté de l'aiguille. Durant son vol vers le collecteur, le jet adopte une trajectoire de type spirale qui est causée par les perturbations électrostatiques. Ces mouvements circulaires du jet provoquent une perturbation de l'équilibre thermodynamique de la surface de la fibre. Sous ces perturbations, la tension de surface cherche à rétablir son équilibre et y parvient en laissant les chaînes de polymères en surface se rétracter l'une sur l'autre. Cette rétraction crée alors une bille sur la fibre. La formation de billes (*beads*) sur les fibres peut être due au fait que les solutions possèdent une faible conductivité. Le manque de la conductivité limite la capacité du jet à emmagasiner les charges, ce qui cause l'instabilité du jet. Ce même déficit de charges empêche aussi le jet de bien s'étirer. En plus d'une faible conductivité, une tension de surface élevée et une faible viscosité peuvent provoquer la formation des billes.

Le voltage appliqué peut aussi affecter la morphologie des fibres. La grande quantité de charges accumulées sur le jet permet d'obtenir une instabilité de répulsion, ce qui provoque les mouvements de fouets. Ceux-ci permettent l'étirement du jet et, par conséquent, permettent la réduction du diamètre. Une fibre bien étirée possède une surface lisse. Il peut arriver que la quantité de charges sur le jet soit suffisante pour amorcer l'électrofilage mais insuffisante pour obtenir la répulsion. Cette situation limite l'étirement et favorise la création de billes. Dans nos cas, la faible viscosité est le facteur qui influence plus la formation des billes.

*Nous pouvons donc percevoir deux effets de la concentration de nanoparticules sur la morphologie des nanofibres : une augmentation de diamètre de nanofibres et une homogénéité globale des nanofibres avec l'augmentation de la concentration de nanoparticules.*

#### IV.B.2.6. Angle de contact

L'observation de l'angle de contact d'une goutte d'eau sur une surface permet d'en évaluer l'hydrophobicité. De plus, il est possible de vérifier les modifications chimiques des surfaces en suivant l'évolution de l'angle de contact. Dans le contexte de cette étude, les angles de contact ont été déterminés afin d'évaluer l'hydrophobicité ou l'hydrophilicité des nanofibres.



Acétate de cellulose (AC)



1 ml Ag + AC



2 ml Ag + AC



3ml Ag + AC



$\text{Cu}_2\text{O} + \text{AC}$



$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{AC}$

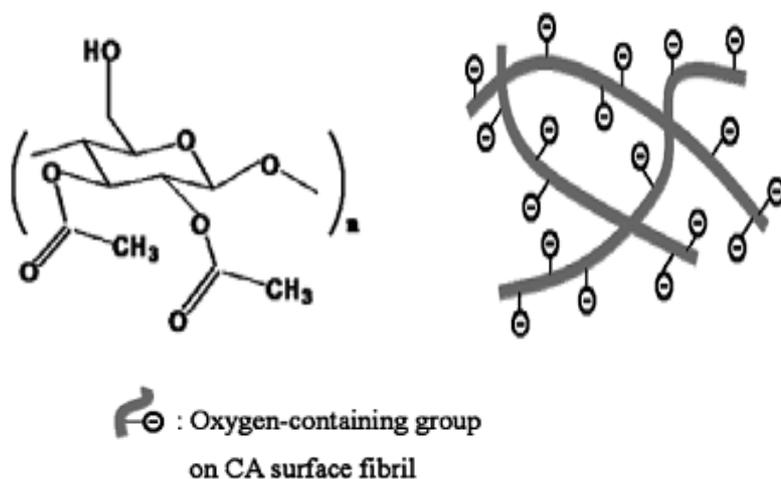
*Figure IV.22. Evolution de l'hydrophobicité des nanofibres.*

Nous observons que l'hydrophobicité des nanofibres d'argent augmente avec la concentration de nanoparticules. Tandis que les fibres de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Cu}_2\text{O}$  possèdent un aspect hydrophile avec toutes les concentrations. Un composé est dit hydrophile (littéralement: qui a de l'affinité pour l'eau) quand il absorbe de l'eau.

On rappelle que la cellulose est un polymère hydrophile avec un angle de contact de 20-30°. La cellulose est insoluble dans l'eau et la plupart des solvants organiques. Les monomères de glucose sont liés entre eux par des liaisons bêta 1-4, conduisant à des polymères linéaires. Ces polymères s'associent entre eux par des liaisons intermoléculaires de type liaisons hydrogène, conférant ainsi une structure fibrillaire à la cellulose. Les macromolécules de cellulose associées forment des micro-fibrilles, qui elles-mêmes associées en couches, forment les parois des fibres végétales. Il s'établit des liaisons hydrogène entre les molécules de glucose de différentes chaînes. L'implication de pratiquement tous les groupes hydroxyles de la cellulose dans des liaisons hydrogène intra- et intermoléculaires conduit à une structure semi-cristalline insoluble dans l'eau car il est peu aisément rompre toutes ces interactions.

Les groupements hydroxyles de la cellulose peuvent réagir partiellement ou totalement avec différents réactifs chimiques pour donner des dérivés cellulosiques possédant des propriétés propres. Les principaux dérivés de la cellulose sont l'esters de cellulose et particulièrement l'acétate de cellulose dont une ou plusieurs molécules de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  peuvent estérifier les  $-\text{OH}$  du motif de la cellulose [47]. L'acétate de cellulose  $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2 (\text{O}_2\text{C}-\text{CH}_3)]_n$  est un solide blanc, amorphe. Il est insoluble dans l'eau et l'éther ; il est soluble dans les solutions acides ;  $M = n \times 288,25 \text{ g. mol}^{-1}$ . Il conserve la structure fibrillaire de la cellulose.

La structure d'un monomère de l'acétate de cellulose est montrée sur la figure IV. 23. Elle contient beaucoup de groupes carboxyles, éthers et hydroxyles ce qui rend sa surface chargée avec un excès de charges négatives (électrons des atomes d'oxygènes) [48].



**Figure IV.23.** Structure de l'acétate de cellulose [48].

Lorsqu'on met en contact une goutte d'eau avec l'acétate de cellulose, les fibres de l'acétate de cellulose sont incapables de se dissoudre dans l'eau. Les molécules d'acétate de cellulose renforcent la goutte d'eau qui forme la bulle. Donc la grande différence entre le comportement des nanofibres contenant l'argent et celles contenant les deux oxydes est la présence des charges en surfaces des nano fibres. Comme nous l'avons vu l'argent est un élément neutre par conséquent il n'interagit pas avec l'eau. L'augmentation des centres hydrophobes d'argent avec l'augmentation de sa concentration dans les nano fibres et l'aspect ioniques et l'insolubilité de l'acétate de cellulose limitent la pénétration de la goutte d'eau vers l'intérieur et entraînent l'augmentation de l'hydrophobicité de nanofibres.

Cependant dans les nanofibres contenant les nanoparticules d'oxyde de fer et d'oxyde de cuivre, la polarisation négative de l'acétate de cellulose est déminuée due fait d'un mécanisme de transfert de charge entre ses charges et celles de deux oxydes. Les résultats de DSC et FTIR indiquent que les molécules de diéthylène glycol sont adsorbées à la surface des particules. En plus, comme nous avons vu dans le deuxième chapitre, le diéthylène glycol est un solvant polaire. En phase liquide, la permittivité relative du diéthylène glycol est de 32. En effet, il est un ligand labile et possède deux fonctions alcools en position terminale. Toutes ces propriétés favorisent des modifications chimiques d'acétate de cellulose.

Par conséquent, l'acétate de cellulose perd son aspect ionique (neutre) et devient soluble dans l'eau (hydrophile). Alors l'eau pénètre entre les fibres et donne l'apparence de mouiller complètement les nanofibres.

**Observation :** Les nanofibres contenant l'argent et les deux oxydes sont dispersés dans le diéthylène glycol. Mais nous observons que les nanofibres contenant l'argent sont hydrophobes, tandis que les nanofibres contenant les deux oxydes sont hydrophiles. Cette différence est dû probablement au fait que le diéthylène glycol agit comme agent réducteur dans le cas de la formation de la solution de nanoparticules d'argent (donc sa structure chimique est modifiée et il perd sa propriété polaire). Par contre il agit comme un solvant lors de la préparation des solutions de deux oxydes et conserve ainsi toutes ses propriétés polaires.

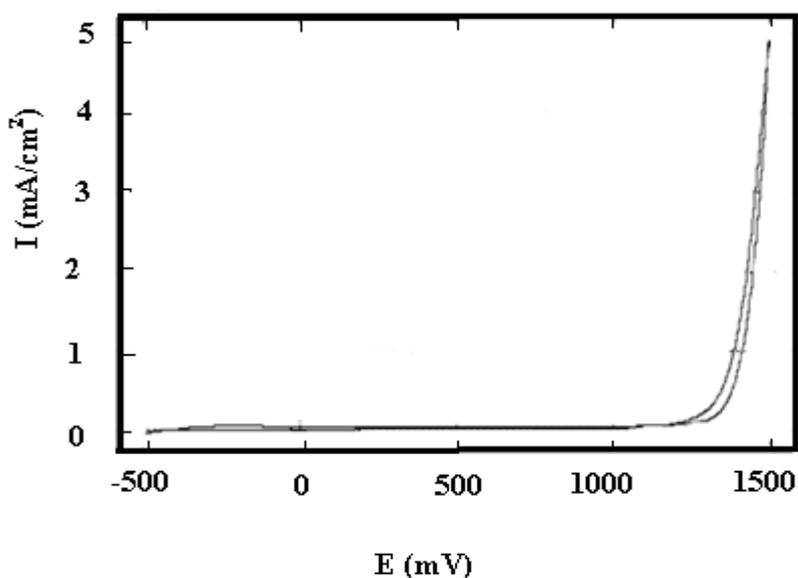
#### **IV.B.2.7. Propriétés électrochimiques des nanofibres**

Les nanofibres ont été déposés sur des substrats d'aluminium de surfaces  $2 \text{ cm}^2$ , ainsi qu'une électrode de platine et une électrode de référence.

La solution aqueuse de  $K_2SO_4$  0.5 M a été utilisée comme électrolyte. La vitesse de balayage a été fixée à 100 mV/s. Toutes les expériences ont alors été réalisées à la température ambiante du laboratoire.

#### IV.B.2.7.1. Courbe de voltamétrie cyclique de nanofibres contenant Ag

La figure IV.24 présente la courbe de voltamétrie cyclique de nanofibres contenant les nanoparticules d'argent.

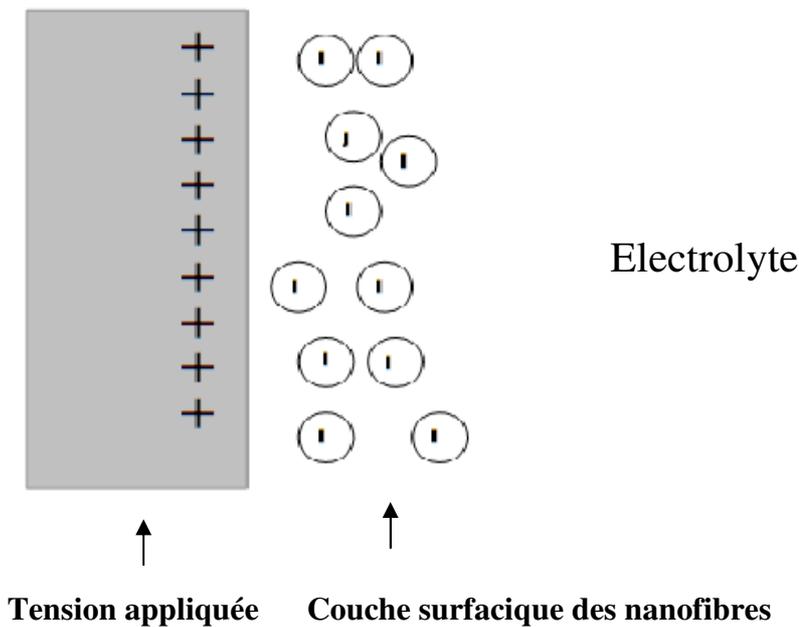


**Figure IV.24.** Courbe de voltamétrie cyclique des nanofibres contenant de l'argent.

L'électrolyte  $K_2SO_4$  est dissout dans l'eau, il est alors constitué d'anions (ions négatifs) et de cations (ions positifs) hydratés c'est-à-dire entourés de dipôles de l'eau. Les moments dipolaires des molécules d'eau sont distribués de manière aléatoire, ce qui veut dire que dans tout volume aussi petit soit-il, leur résultante est nulle. Les ions positifs et négatifs hydratés sont également répartis de manière uniforme, ce qui rend le milieu électriquement neutre, où tout volume d'électrolyte a une charge nulle et l'on n'observe aucun gradient de potentiel.

On observe que le courant est nul dans l'intervalle de tension [-500 - 1187 mV]. Comme nous l'avons vu dans la Figure IV.23, il y'a une accumulation des charges négatives dans les couches surfaciques des nanofibres d'argent. Cette accumulation de charges dans la partie externe de nanofibres va être compensée par une accumulation de charges positive de la tension appliquée. Ce veut dire qu'il n'ya aucune charge d'électrolyte qui peut apparaitre au niveau de la zone adjacente aux nanofibres.

Dès la valeur de tension 1187 mV, toutes les charges négatives des nanofibres sont compensées. Les nanofibres sont en contact avec l'électrolyte. Ils se chargent positivement et un équilibre se produit par une charge négative au niveau de la zone de l'électrolyte adjacente aux nanofibres. Le courant croît exponentiellement avec le potentiel (V) jusqu'à une valeur de 5 mA. La charge négative de la surface des nanofibres contenant Ag se comporte alors comme une barrière de potentiel pour les charges de l'électrolyte pour se placer au voisinage des nanofibres. On observe que le comportement de ces fibres est identique à celle que donnerait une diode.



Au cours de l'application de la tension de réduction, la charge portée par les nanofibres est constituée par un excès d'électrons (charge négative). La charge compensatrice du côté liquide de l'interface est due à un excédent de cations par rapport aux anions. Le courant décroît abruptement jusqu'à une valeur correspondant à la tension 1187 mV. Dès cette valeur de tension le courant s'annule.

Nous pouvons donc conclure que la polarisation négative des couches surfaciques des nanofibres est un phénomène réversible contrôlé par la tension. En effet on n'observe aucune oscillation d'oxydation d'argent traduisant le recouvrement des nanoparticules par l'acétate de cellulose.

#### IV.B.2.7.2. Courbe de voltamétrie cyclique de nanofibres contenant de l'hématite

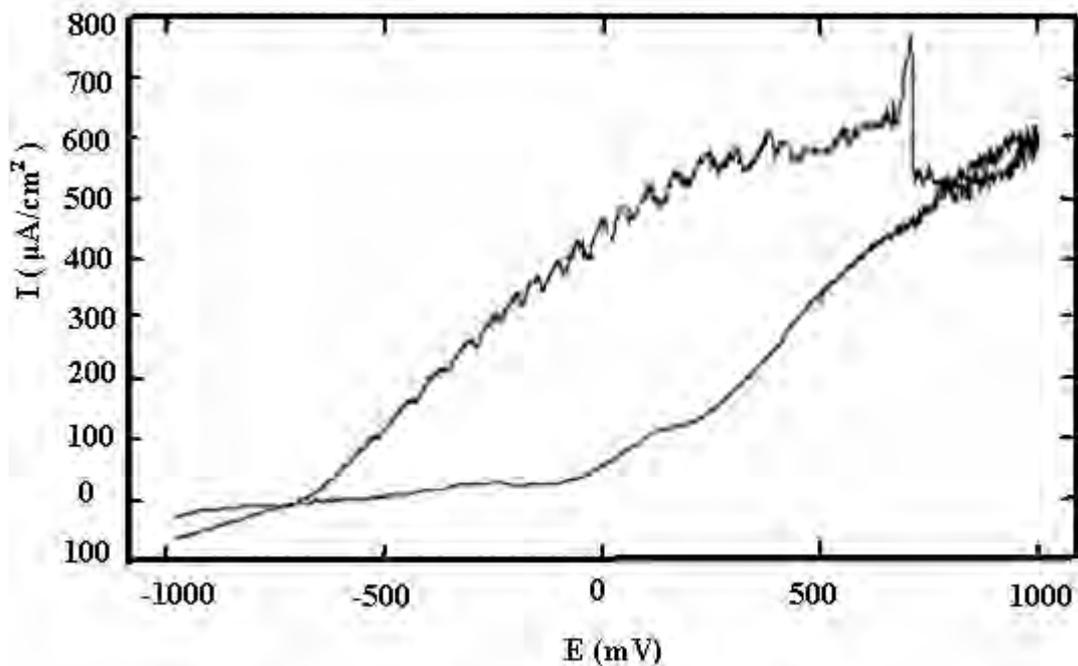


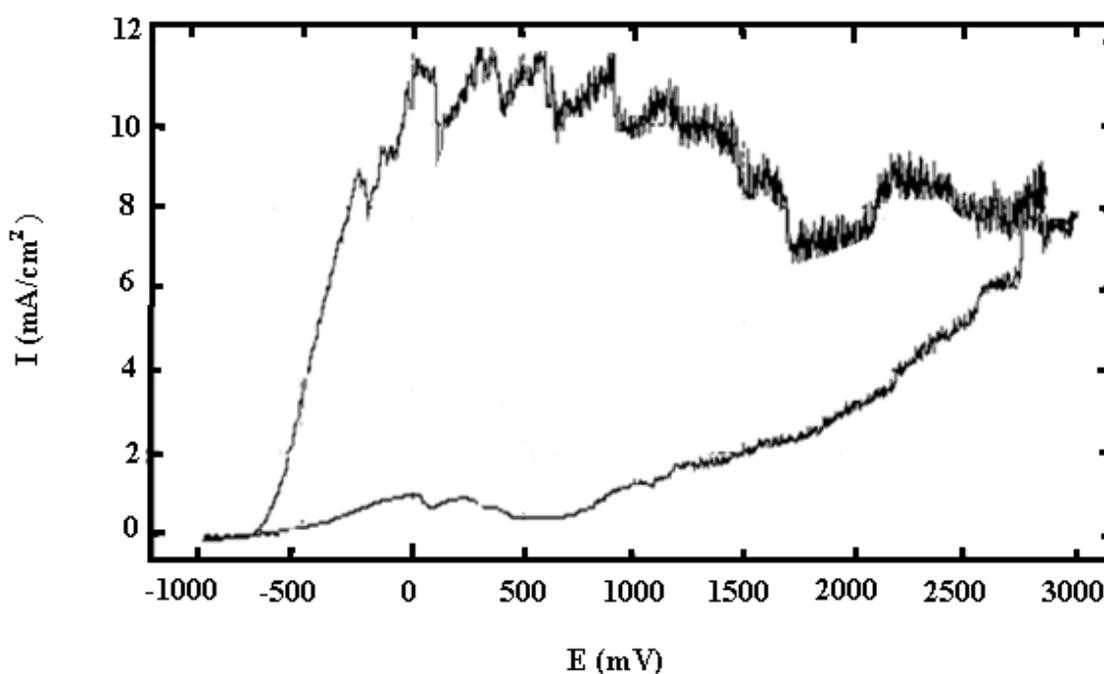
Figure IV.25. Courbe de voltamétrie cyclique de nanofibres contenant  $Fe_2O_3$ .

Comme on a vu précédemment les nanofibres de l'oxyde de fer sont hydrophiles. Ils ne possèdent aucune charge sur leurs couches surfaciques. Ce qui permet, tout simplement, à l'électrolyte de pénétrer parmi les nanofibres. Lorsque on applique le potentiel d'oxydation, les nanofibres sont en contact avec l'électrolyte, ils sont polarisés positivement par rapport à l'électrode de référence. A la charge positive dans les couches surfaciques du nanofibres, s'oppose dans la solution, une couche de charges ioniques négatives.

L'existence d'un champ électrique à l'interface nanofibres-électrolyte brise l'isotropie des dipôles du solvant et l'homogénéité de l'électrolyte adjacent à la surface du nanofibres. Le liquide proche de l'interface est une zone chargée de manière totalement différente du volume de l'électrolyte (zone électriquement neutre). Ceci est une conséquence du réarrangement des dipôles du solvant et la répartition inhomogène des ions. Cette accumulation de charges dans la partie liquide de l'interface va être compensée par une accumulation de charges opposées dans la partie solide de l'interface. L'existence d'une orientation nette des dipôles du solvant et un excès de charges dans la portion de l'électrolyte, et l'accumulation d'une charge entourée dans les nanofibres induit une différence de potentiel électrique d'interface  $\Delta E$ . Alors le courant augmente avec la tension à partir de  $12 \mu A$  jusqu'à  $600 \mu A$ .

Lorsque on applique le potentiel de réduction, l'électrolyte n'est plus électriquement neutre il y'a un excès de cations par rapport aux anions ; une grande proportion d'anions reste adsorbée sur les couches surfaciques des nanofibres due fait de leurs aspect hydrophiles. Cette accumulation d'anions sur les nanofibres entraîne leur polarisation intrinsèque (self-bias). L'existence d'une polarisation négative en surfaces des nanofibres et un excès de charges positives dans la portion de l'électrolyte plus la tension appliquée induit une différence de potentiel électrique d'interface  $\Delta E$  très grand. Le courant augmente d'une façon abrupte pour une valeur de tension de 716 mV. Dès cette valeur de la tension le courant décroît progressivement avec l'apparition des oscillations attribuées à la réduction des anions de l'électrolyte. Sur la courbe voltamétrique la phase d'oxydation ne présente pas d'oscillations, traduisant le recouvrement des nanoparticules par l'acétate de cellulose.

#### IV.B.2.7.3. Courbe de voltamétrie cyclique de nanofibres contenant $\text{Cu}_2\text{O}$



*Figure IV.26. Courbe de voltamétrie cyclique de nanofibres contenant  $\text{Cu}_2\text{O}$ .*

La figure IV.26 donne le comportement électrique des nanofibres contenant les nanoparticules de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Nous observons que les nanofibres montrent le même comportement de celle des nanofibres contenant les nanoparticules de l'oxyde de fer que nous avons constaté au-dessus. Le courant augmente de - 688 à 3000 mV au cours de l'application de potentiel d'oxydation.

Lorsqu'on applique le potentiel de réduction, le courant croît avec l'apparition d'oscillations liées à la réduction d'anions de l'électrolyte jusqu'à ses compensations total. Dès là le courant diminue vers la valeur de tension initiale.

#### **IV.C. Conclusion**

*La réduction en milieu liquide, dans une solution de diéthylène glycol, a permis d'obtenir des nanoparticules d'argent, d'oxyde de fer et d'oxyde de cuivre qui pourraient posséder des propriétés optiques extraordinaires dépendant de leurs tailles et de leurs géométrie. L'électrofilage des nanofibres avec mixage de ces nanoparticules et d'acétate de cellulose a permis d'obtenir des nanofibres sous forme de nanocomposites. La GIXRD n'a montré que les pics de diffractions associés à l'acétate de cellulose à cause de la faible concentration de nanoparticules dans les nanofibres. Cependant la spectroscopie infrarouge a permis d'identifier les phases cristallines existant dans les nanofibres. Les courbes DSC ont permis de montrer la cristallisation de l'hématite et de l'oxyde cuprique CuO. Ces résultats ont été confirmés à l'aide de la spectroscopie infrarouge. La microscopie électronique à balayage a montrée que le diamètre de nanofibres croît lorsque la concentration en nanoparticules augmente. Les nanofibres analysées électrochimiquement montrent des comportements très intéressants liés à leurs aspects hydrophobes ou hydrophiles.*

*CONCLUSION*  
*GENERALE*

## *Conclusion générale*

Notre étude a porté sur la préparation et la fonctionnalisation de quelques nanostructures sous forme de nanofibres.

La première partie de ce mémoire s'inscrit dans le cadre général des études sur les nanoparticules inorganiques. Elle concerne en particulier, la synthèse et la caractérisation des nanoparticules d'argent, d'oxyde de fer et d'oxyde de cuivre par un procédé original de synthèse basé sur une précipitation directe en milieu alcoolique (polyol). Nous avons pu élaborer d'une manière reproductible des solutions colloïdales stables de nanoparticules d'Ag, de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Cette technique permet d'obtenir des nanoparticules monodispersées, non agglomérées, stables dans le temps et ayant une taille de quelques nanomètres.

Le procédé développé présente plusieurs attraits, à savoir :

- ❖ La réalisation d'une synthèse directe des oxydes et des métaux nano-particulaires à basse température (150-200 °C).
- ❖ La simplicité de la procédure expérimentale qui ne nécessite qu'un investissement minimal pour une production tout à fait adaptée à la fabrication en très grande quantité.
- ❖ Son coût modéré vu qu'elle implique des techniques et procédés classiques en chimie douce.

Des caractérisations optiques des nanoparticules par spectroscopie UV-Visible ont révélé des propriétés différentes par rapport à leurs homologues massives. Le spectre d'absorption des nanoparticules d'argent présente une bande d'absorption située à 330 nm correspondant à la résonance plasmon de nanoparticules d'argent métallique. Le spectre d'absorption des nanoparticules de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  montre deux bandes d'absorptions. Ces bandes sont attribuées aux transitions entre les différentes bandes de l'hématite. Le spectre de  $\text{Cu}_2\text{O}$  présente une bande d'absorption située à 332 nm correspondant aux transitions excitoniques. La valeur du gap de  $\text{Cu}_2\text{O}$  est de 3.73 eV, elle est supérieure à la valeur rapportée pour l'oxyde de cuivre massif. Ce déplacement vers les hautes énergies est attribué au confinement

quantique et à l'effet de taille sur les énergies de liaisons des excitons qui augmente avec la réduction de taille moyenne des nanoparticules. Les valeurs du gap de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  montrent bien deux valeurs du gap décalant vers les hautes énergies du fait de confinement quantique.

La deuxième partie de cette étude concerne l'électrofilage de nanofibres à partir de mélanges d'acétate de cellulose et différentes concentrations des nanoparticules.

La spectroscopie infrarouge a montrée que les vibrations de l'oxyde de fer correspondent à l'hématite et les vibrations d'oxyde de cuivre correspondent à l'oxyde cuprique  $\text{CuO}$  résultat de l'oxydation de  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

L'analyse thermique a montré un pic exothermique lié à la cristallisation de l'hématite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  dans le cas de nanofibres contenant de l'oxyde de fer. La même chose a été observé dans le cas de nanofibres contenant de l'oxyde de cuivre où la phase  $\text{Cu}_2\text{O}$  se transforme à l'oxyde cuprique  $\text{CuO}$  au cours de chauffage en accord avec les résultats de la spectroscopie infrarouge dans le cas des fortes concentrations en nanoparticules.

À l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB), il a été possible de vérifier que l'augmentation de la concentration de nanoparticules entraîne l'augmentation de diamètre des nanofibres et conduit à la diminution de billes (beads) sur les nanofibres du fait de l'augmentation la viscosité de la solution.

Des observations visuelles d'angles de contact ont montré que l'hydrophobicité des nanofibres contenant Ag augmente avec le contenu d'argent. Tandis que les nanofibres contenant de l'oxyde de fer et de l'oxyde de cuivre sont hydrophiles.

Les mesures électrochimiques effectuées dans un milieu de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ont montré que les nanofibres contenant Ag montrent un comportement identique à celle que donnerait une diode et que la polarisation négative de leurs couches surfaciques est un phénomène réversible contrôlé par la tension. Les nanofibres contenant de l'hématite et celle contenant  $\text{CuO}$  ont montré un comportement différent de celui de nanofibres contenant Ag.

De nombreuses questions restent néanmoins posées. Elles concernent la caractérisation de la taille et la morphologie de nanoparticules élaborées, la compréhension de certains phénomènes liés aux propriétés d'hydrophobicités des nanofibres mais aussi les domaines d'application qui peuvent être envisagés.

*REFERENCES*

*BIBLIO-*

*GRAPHIQUES*

## *Références Bibliographiques*

- [1] R. Bazzi «Nanoparticules luminescentes d'oxydes de terres rares, Synthèse et caractérisation de colloïdes ultrafins de sesquioxydes d'yttrium et de gadolinium dopés (Eu, Tb, Nd)», Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon1, (2002).
- [2] Hongtao Cui, Yongmei Feng, Wanzhong Ren, Tao Zeng, Hongying Lv and Yanfei Pan «Strategies of Large Scale Synthesis of Monodisperse Nanoparticles», Recent Patents on Nanotechnology 3 (2009) 32-41.
- [3] Di Zhang, Suying Wei and Zhanhu Guo «Electrospun Polyacrylonitrile Nanocomposite Fibers Reinforced with Magnetic Nanoparticles», Materials Research Society. Symp. Proc 1240 (2010) 10-16.
- [4] S. Moison «Nouvelles approches pour l'élaboration de nanoparticules hybrides fonctionnelles en milieux fluides supercritiques», Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1, (2006).
- [5] F. Monfort, J. Lecomte « Les applications des nanotechnologies», Revue Sirris driving industry by technology 2 Bruxelles, Janvier (2008).
- [6] <http://www.reptox.csst.qc.ca>.
- [7] J. Minker « Les nanoparticules et leurs déchets », Projet de recherche, Laboratoire de génie chimique de l'Ensiacet, (2009).
- [8] M.Goutayer «Nano-émulsions pour la vectorisation d'agents thérapeutiques diagnostiques ; étude de la biodistribution par imagerie de fluorescence in vivo», Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, (2008).
- [9] M .Benariba« Élaboration de nano structures», Thèse de Magister, Université Mentouri de Constantine, (2008).

- [10] S. Deckers «Effets biologiques de nanoparticules manufactures: influence de leurs caractéristiques», Thèse de doctorat, Institut des Sciences et Industries du Vivant et de l'Environnement, (2008).
- [11] Claude Ostiguy, Brigitte Roberge, Catherine Woods, Brigitte Soucy «Les nanoparticules de synthèse, Connaissances actuelles sur les risques et les mesures de prévention en SST», Rapport – 646, Université de Montréal, (2010).
- [12] D. Ung «Nanoparticules métalliques anisotropes synthétisées par voie chimique : fils, plaquettes et particules hybrides de cobalt-nickel, propriétés structurales et magnétiques ; fils d'argent auto-organisés», Thèse de doctorat, Université Paris 7, (2005).
- [13] C. Ostiguy, « Les nanoparticules Connaissances actuelles sur les risques et les mesures de prévention en santé et en sécurité du travail », Thèse de magister, Université Toulouse, (2005).
- [14] A. Desforges «Nucléation et croissance de nanoparticules métalliques dans une matrice organique poreuse : application à la catalyse», Thèse de doctorat, Université Bordeaux I, (2004).
- [15] M. Ayed « Elaboration des nanoparticules métalliques - le procédé polyol», Projet de Fin d'Etude Master 2, Université Paris Nord, (2007).
- [16] D. Sanhes «Nouveaux ligands dihydroanthracène vers la formation de nanoparticules et de complexes de palladium. Etudes de leur comportement catalytique dans différents milieux», Thèse de doctorat, Université Toulouse III-Paul Sabatier, (2008).
- [17] T. Maklabadi «Etude de surfaces nanostructurées : applications à la spectroscopie raman exaltée de surface et à la résonance de plasmon localisés», Thèse de doctorat, Université de Nantes, (2010).
- [18] Chang Chen, Li Wang, Ruilin Li, Guohua Jiang, Haojie Yu, Tao Chen « Effect of silver nanowires on electrical conductance of system composed of silver particles », Journal Mater Sci 42 (2007) 3172–3176.
- [19] S. Komarneni, A. S. Bhalla « Novel Microwave-Polyol Process for Nanophase Metals», The Pennsylvania State University, DMR-0096527, (2003).
- [20] Hongyan Liang, Wenzhong Wang, Yingzhou Huang, Shunping Zhang, Hong Wei, and

Hongxing Xu « Controlled Synthesis of Uniform Silver Nanospheres», *J. Phys. Chem* 114 (2010) 7427–7431.

[21] Ji Chan Park, Jeonghan Kim, Hyuksang Kwon, and Hyunjoon Song « Gram-Scale Synthesis of Cu<sub>2</sub>O Nanocubes and Subsequent Oxidation to CuO Hollow Nanostructures for Lithium-Ion Battery Anode Materials», *Adv. Mater* 21 (2009) 803–807.

[22] Jenna Pike, Siu-Wai Chan, Feng Zhang, Xianqin Wang, Jonathan Hanson «Formation of stable Cu<sub>2</sub>O from reduction of CuO nanoparticles», *Applied Catalysis A: General* 303 (2006) 273–277.

[23] Jee Young Kim, Ji Chan Park, Hyunjoon Song and Kang Hyun Park « Cu<sub>2</sub>O Nanocubes Catalyzed Difunctionalization Reaction of Vinyl Arenes with Cyclic Ethers», *Bull. Korean Chem. Soc* 31 (2010) 3509-3510.

[24] Lei Huang, Feng Peng, Hao Yu, Hongjuan « Preparation of cuprous oxides with different sizes and their behaviors of adsorption, visible-light driven photocatalysis and photocorrosion», *Solid State Sciences* 11 (2009) 129 - 138.

[25] Xiaoyan Liu, Renzhi Hu, Shenglin Xiong, Yankuan Liu, Lanlan Chai, Keyan Bao, Yitai Qian « Well-aligned Cu<sub>2</sub>O nanowire arrays prepared by an ethylene glycol-reduced process», *Materials Chemistry and Physics* 114 (2009) 213–216.

[26] Li-Li Ma, Jia-Lin Li, Hai-Zhen Sun, Ming-Qiang Qiu, Jian-Bo Wang, Jin-Yi Chen, Ying Yu « Self-assembled Cu<sub>2</sub>O flowerlike architecture: Polyol synthesis, photocatalytic activity and stability under simulated solar light», *Materials Research Bulletin* 45 (2010) 961–968.

[27] Lei Huang, Feng Peng, Hao Yu, Hongjuan « Synthesis of Cu<sub>2</sub>O nanoboxes, nanocubes and nanospheres by polyol process and their adsorption characteristic», *Materials Research Bulletin* 43 (2008) 3047–3053.

[28] Yuan Tao CHEN, Wei ZHANG, Bang Zhi ZHOU, Xiao Qing XU, Yan Qing FAN, You Jing GUO, Zhong Xin ZHANG « Polyol Process to Large-scale Synthesis of Cu<sub>2</sub>O with Disk-like Structure», *Chinese Chemical Letters* 16 (2005) 245-248.

[29] Zhanhu Guo, Di Zhang, Suying Wei, Zhe Wang, Amar B. Karki Yuehao Li, Paul Bernazzani, David. P. Young, J. A. Gomes, David L. Cocke, Thomas C. Ho « Effects of iron

oxide nanoparticles on polyvinyl alcohol: interfacial layer and bulk nanocomposites thin film», *Journal Nanopart Res* 12 (2010) 2415–2426.

[30] Xiong Wang, Xiangying Chen, Xuchu Ma, Huagui Zheng, Mingrong Ji, Zude Zhang « Low-temperature synthesis of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles with a closed cage structure », *Chemical Physics Letters* 384 (2004) 391–393.

[31] Claus Feldmann «Polyol-Mediated synthesis of nanoscale functional materials », *adv. funct. Mater* 3 (2003) 157-158.

[32] B. Hatiboglu «Mechanical properties of individual polymeric micro and nano fibers using atomic force microscopy (AFM) », Thèse de Master, North Carolina State University, (2006).

[33] D. Valiquette « Electrofilage de fibres à partir de mélanges polystyrène/poly (vinyl méthyl éther) », Thèse de doctorat, Université de Montréal, (2009).

[34] O. Bezencenet «Propriétés et couplage d'échange dans le système modèle : Co/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001)», Thèse de doctorat, Université Paris-VI, (2008).

[35] D. Dadoo « Production et application des nanostructures d'oxyde de cuivre », Thèse de doctorat, Université de Trento-Italie, (2010).

[36] André Picot «Le nano argent, une nouvelle carrière pour l'argent », Association Toxicologie –Chimie MDA 206 Quai de Valmy 75010 PARIS, (2010).

[37] <http://fr.wikipedia.org>.

[38] S. Marhaba« Influence de la morphologie sur les propriétés optiques de nano-objets métalliques uniques », Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon 1, (2006).

[39] Liu Shuiping, Tan Lianjiang, Hu Weili, Li Xiaoqiang, Chen Yanmo «Cellulose acetate nanofibers with photochromic property: Fabrication and characterization», *Materials Letters* 64 (2010) 2427–2430.

[40] Asli Celebioglu, Tamer Uyar «Electrospun porous cellulose acetate fibers from volatile solvent mixture of dichloromethane/acetone», *Materials Letters* 12154 (2011) 1-4.

- [41] L. Song «Structural design, characterization, and property investigation of iron oxide nanoparticles with visible light photoactivity », Thèse de doctorat, Université de Paul Verlaine-Metz et Northeastern, (2009).
- [42] Haci ali Gulec, Arzu Topacli, Cafer Topacli, Nedim Albayrak, Mehmet Mutlu «Modification of cellulose acetate membrane via low-pressure plasma polymerization for sugar separation applications: Part I. Membrane development and characterization », Journal of Membrane Science 350 (2010) 310–321.
- [43] Iolanda De Marcoa, Ernesto Reverchona « Nanostructured cellulose acetate filaments produced by supercritical antisolvent precipitation», J. of Supercritical Fluids 55 (2011)1095 - 1103.
- [44] Costas Tsiptsias, Kyriaki G. Sakellariou, Ioannis Tsivintzelis, Lambrini Papadopoulou, Costas Panayiotoua «Preparation and characterization of cellulose acetate–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> compositenanofibrous materials», Journal Carbohydrate Polymers 81 (2010) 925–930.
- [45] Nadjib Benosmane , Bouzid Guedioura , SafouaneMohammed Hamdi, MaamarHamdi, BayaBoutemur « Preparation, characterization and thermal studies of polymer inclusion cellulose acetate membrane with calix [4] resorcinarenes as carriers», Materials Science and Engineering C 30 (2010) 860–867.
- [46] Wei Zheng, Zhenyu Li, Hongnan Zhang, Wei Wang, Yu Wang, Ce Wang « Electrospinning route for a-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic nanofibers and their gas sensing properties», Materials Research Bulletin 44 (2009) 1432–1436.
- [47] Mathieu Mazza « Modification chimique de la cellulose en milieu liquide ionique et CO supercritique 2 », Thèse de doctorat, Université de Toulouse, (2009).
- [48] Nguyen Dang Luong, Youngkwan Lee, Jae-Do Nama «Highly-loaded silver nanoparticles in ultrafine cellulose acetate nanofibrillar aerogel», European Polymer Journal 44 (2008) 3116–3121.

## *Preparation and fonctionnalisation of some nanostructures in the form of nanofibres*

### **Abstract**

This study presents the synthesis of nanometric silver, iron oxide and copper oxide particles by the polyol process. The UV-Vis study showed that the optical properties of these nanoparticles are different compared to their bulk which are intuitively related to their size and the effect of quantum confinement.

Electrospinning is a simple method for the preparation of polymer fibers with diameters of hundreds of nanometers to a few micrometers. In this study, the fibers were electrospun from cellulose acetate and different concentration of silver, iron oxide and copper oxide nanoparticles via éltrospining method.

The crystallographic structure was carried out by X-ray diffraction which showed that all diffraction peaks indexed to cellulose acetate structure. The infrared spectroscopy was carried out to identify some of the nanoparticles. Differential scanning calorimetry (DSC) revealed that the structural properties are strongly modified with temperature in correlation with infrared spectroscopy. The fiber diameter and morphology were observed by scanning electron microscopy (SEM). Contact angle observations were made to evaluate the hydrophobicity and hydrophilicity of the fibers. Electrochemical measurements by cyclic voltmetry were conducted in  $K_2SO_4$  solution. It showed interesting behaviors which depend on hydrphobocity and hydrophilicity property of nanofibers

#### **Key words:**

Silver, iron oxide, copper oxide, polyol process, nanoparticles, electrospinning, nanofibers.

## تحضير وتوظيف بعض المركبات النانومترية على شكل ألياف

### ملخص

ركزت هذه الدراسة على تحضير جزيئات نانومترية للفضة و أكسيد الحديد و أكسيد النحاس أظهرت الدراسة الضوئية أن لهذه الجزيئات النانومترية خواص . (polyol بطريقة كيميائية ) طريقة ضوئية مختلفة عن نظيرتها الثخينة بسبب حجمها و ظاهرة الإحتباس الكمي.

تسمح تقنية الغزل الكهربائي بتحضير ألياف تملك قطرا من رتبة الميكرومتر او بعض مئات النانومتر. قمنا في عملنا هذا بتحضير ألياف إنطلاقا من مزيج لأسيتات السليلوز و تراكيز مختلفة للجزيئات النانومترية للفضة و أكسيد الحديد و أكسيد النحاس بطريقة الغزل الكهربائي.

استعملنا تحليل الأشعة السينية للكشف عن البنية البلورية للألياف حيث أظهرت أن كل خطوط الانعراج تنسب إلى أسيتات السليلوز أما تحليل الأشعة الحمراء مكننا من التعرف على الأطوار البنوية المتواجدة في الألياف . التحليل الحراري التفاضلي بين تغير الخواص البنوية للألياف مع تغير درجة الحرارة ما تم تأكيده بتحليل الأشعة الحمراء. سمحت صور المجهر الإلكتروني الماسح برؤية هيئة الألياف و معرفة قطرها.مشاهدات لزاوية التماس مع الماء سمحت بمعرفة مدى قابلية الألياف لحب أو بيئت نتائج جد مهمة  $K_2SO_4$  كره الماء وقياسات كهر وكيميائية للتيار بدلالة التوتر أجريت في وسط متعلقة بخاصية الألياف اتجاه حب أو كره الماء.

### الكلمات المفتاحية:

جزيئات نانومترية, الغزل الكهربائي, ألياف polyol, فضة, أكسيد الحديد, أكسيد النحاس, طريقة نانومترية

## *Préparation et fonctionnalisation de quelques nanostructures sous forme de nanofibres*

### **Résumé**

Cette étude concerne l'élaboration de nanoparticules d'argent, d'oxyde de fer et d'oxyde de cuivre nanométriques par le procédé polyol. L'étude optique a montré que les propriétés optiques de ces nanoparticules sont différentes par rapport à leurs homologues massifs qui sont intuitivement liées à leur petite taille et l'effet de confinement quantique.

L'électrofilage est un procédé permettant de préparer des fibres possédant un diamètre de l'ordre du micromètre ou de quelques centaines de nanomètres. Dans ce travail, des fibres électrofilées à partir de mélanges d'acétate de cellulose et de différentes concentrations de nanoparticules d'argent, d'oxyde de fer et d'oxyde de cuivre ont été élaborées par électrospinning.

On a utilisé la diffraction des rayons X pour déterminer la structure cristallographique des fibres. Elle a montré que tous les pics de diffractions correspondent à l'acétate de cellulose. La spectroscopie infrarouge a permis d'identifier certaines nanoparticules existant dans les nanofibres. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) a montré que les propriétés structurales sont fortement modifiées avec la température, qui a été confirmé par la spectroscopie infrarouge. Des micrographies en microscopie électronique à balayage (MEB) ont permis d'identifier le diamètre et la morphologie des fibres. Des observations d'angle de contact ont permis d'évaluer l'hydrophobicité et l'hydrophilicité des nanofibres. Des mesures électrochimiques en voltamétrie cyclique ont été effectuées en électrolyte  $K_2SO_4$ . Ils ont montré des comportements très intéressants liés à l'aspect hydrophobe ou hydrophile des nanofibres.

#### **Mots-clés:**

Argent, oxyde de fer, oxyde de cuivre, le procédé polyol, nanoparticules, électrofilage,

Nanofibres.