



République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur
et de la recherche scientifique



Université echahid hamma lakhdar EL OUED

Faculté de la technologie

Mémoire de fin d'étude

En vue de l'obtention d'un diplôme de

MASTER ACADEMIQUE

Domaine: sciences et technologies

Filière: génie des procédés

Spécialité: génie pétrochimique

Thème

**Synthèse verte des nanoparticules de ZnO par l'extrait des
feuilles de phoenix dactylifera.l**

Présenté par:

MESSAI Ridha

BELLAHOUEL Hamza

DERKOUICHE Salah Eddine

Soutenu le: 21/06/2020

Devant le Jury:

Mr. LAOUINI Salah Eddine (MCA)	Président	Université d'el oued.
Mr. BARANI Djamel (MAA)	Examineur	Université d'el oued
Mr. BOUDIAF Moussa (MCB)	Encadreur	Université d'el oued.

2019/2020

REMERCIEMENT

Nous tenons à remercier avant tout notre ALLAH, le très miséricordieux, qui grâce à lui nous sommes arrivés à ce stade

Ce travail a été réalisé au laboratoire pédagogique de génie du procédé, d'électrochimie, corrosion et valorisation énergétique, faculté de la technologie, université ECHAHID HAMMA LAKHADAR ELOUED.

On remercie vivement notre encadrant Mr BOUDIAF Moussa pour son encadrement, sa disponibilité, les discussions constructives et pour ses encouragements durant la réalisation de ce mémoire.

Nous tenons à remercier notre Mr BARANI Djamel et Mlle ALLAG Nousseiba pour nous avoir permis d'approfondir nos connaissances avec son encouragement, ces conseils.

On tient également à remercier Mr TLIBA ALI, de nous avoir accueillie dans son laboratoire et aidés pour mener à bien une partie de notre recherche.

Nous voudrions témoigner toute notre reconnaissance à nos honorables professeurs d'avoir bien voulu faire partie de ce jury.

Nos remerciements vont également à tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail et qui nous ont témoigné leur soutien.

Sans oublier de remercier le doyen du faculté, CHAMSA Ali, qui a travaillé pour améliorer et créer toutes les conditions afin que nous puissions terminer ce travail.

en fin n'oserions oublier de remercier tous le corps professoral de la faculté des sciences et de la technologies a l'université ECHAHID HAMMA LAKHADAR ELOUED, des professeurs et des administrateurs pour le travail formidable qu'ils ont accompli pour créer les conditions nécessaires à l'avancement de nos études. Tout au long de l'année scolaire.

DÉDICACE

A nos parents si chers et précieux, qui ont toujours été là pour nous avec leur soutien, sacrifices et leur amour et qui nous ont donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance.

A nos très chers frères et sœurs

Et toute la famille

A nos amis

A tous ceux qui nous sont chers

Ridha & Hamza & Salah Eddine

Je le dédie à ma chère fille Chahd, qui a remplie ma vie le 03/06/2020

Ridha

SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES:	III
LISTE DES TABLEAUX:	VI
INTRODUCTION GENERALE:	1
CHAPITRE I : GENERALITES SUR L'OXYDE DE ZINC	3
I-1 Propriétés des nanoparticules de ZnO :	4
I -1.1 Définition des nanoparticules :	4
I -1.2 Propriétés structurales des Nanoparticules de ZnO:	5
I -1.3 Propriétés électriques et électroniques des Nanoparticules de ZnO:	6
I -1.4 Propriétés optiques des nanoparticules de ZnO:	6
I -1.5 Toxicité des nanoparticules de ZnO:	7
I.2 APPLICATIONS D'OXYDE DE ZINC:	8
I.3 CONCLUSION :	10
CHAPITRE II: METHODES DE SYNTHESE DES NANOPARTICULES	11
II-1 Méthodes physique:	12
II-1.1 La pyrolyse laser :	12
II-1.2 La pulvérisation cathodique:	14
II-2 Méthodes chimique:	15
II-2.1 Synthèse des Nanoparticules par Sol-Gel:	16
II-2.2 Synthèse des nanoparticules par Spray pyrolyse:	18
II-3 Synthèse verte des nanoparticules:	19
II-4 Conclusion:	21
CHAPITRE III: TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES NANOPARTICULES	22
III-1 Diffraction des rayons X :	23
III-2 Microscope à Balayage Electronique (MEB):	26

III-3 La spectroscopie UV-visible:.....	27
III-4 Spectroscopie infrarouge FT-IR:.....	30
III-5 Conclusion:	31
CHAPITRE IV SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES NANOPARTICULES D'OXYDE DE ZINC.....	32
IV-1 Synthèse des nanoparticules de ZnO par extrait des feuilles de Phoenix dactylifera.L:	33
IV-2 Produits et matériels utilisés:	35
IV-3 Effet de la concentration de l'acétate de Zinc:	36
IV- 3.1 Caractérisations structurale par diffraction des rayons X:	36
IV- 3.2 Caractérisations optique :	39
IV- 4: Effet du temps de gélification:	49
IV- 4.1 Caractérisations structurale par diffraction des rayons X:	49
IV- 4.2 Caractérisations optique :	52
IV-5 Conclusion:	61
CONCLUSION GENERALE:.....	62
Références bibliographiques	64
ANNEXE.....	69
A. PRESENTATION GENERALE SUR LES POLYPHENOLS.....	69
A.1 Définition:	69
A.2 Classification des Polyphénols	69
A.3 Propriétés des polyphénols:.....	70
A.4 Applications des polyphénols	70
B. DONNEES STANDARD DE ZNO SELON LE FICHER JCPDS (JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS):	71
RESUME:	73

Liste des figures:

Figure I.1 Différents types des nanostructures : a) Tétrapodes, b) nano-aiguilles, c) nanopiliers, d) coques, e) nanopilliers facettés, f) rubans/peigne.....	5
Figure I.2 Evolution du nombre publications contenant le mot clé ZnO	10
Figure II.1 Schéma de principe d'un réacteur de pyrolyse laser.....	13
Figure II.2 Mécanisme de pulvérisation du matériau cible [24].....	14
Figure II.3 Schéma du principe de la pulvérisation cathodique [24].....	14
Figure II.4 Différentes étapes de la méthode sol-gel.....	17
Figure II.5 Dépôt par Spray-Pyrolyse : Pulvérisation par un système pneumatique classique.....	18
Figure II.6 Dépôt par spray-pyrolyse avec atomiseur ultrasonique	19
Figure III.1 Principe de la caractérisation par diffraction des rayons X [36].....	24
Figure III.2 Principe du montage d'un diffractomètre des rayons X.....	24
Figure III.3 Exemple de diffractogramme de NPs de ZnO en faisceaux faisant apparaitre une structure hexagonale	26
Figure III.4 Schéma du montage d'un Microscope à Balayage Electronique (MEB)	27
Figure III.5 Spectrophotomètre de balayage (Jasco-V-670 UV/vis).	28
Figure III.6 Principe de la spectroscopie UV-vis	28
Figure III.7 Détermination du gap d'énergie pour le ZnO nanoparticules	30
Figure III.8 Principe de fonctionnement de la spectroscopie FT-IR.....	31
Figure IV.1 Etapes de la premier expérience (effet de la concentration de l'acétate de zinc).	34
Figure IV.2 Palmier Dattier (Phoenix dactylifera . L)	35
Figure IV.3 Spectres DRX de la poudre bio synthétisée a différente concentration d'acétate de zinc.....	37

Figure IV.4 Illustration montrant la largeur à mi-hauteur et l'angle de contact. le plus grand (pour la concentration 0.6 M d'acétate de zinc).....	38
Figure IV.5 Spectres de transmission (IR) pour des échantillons ZnO-NPs de différentes concentrations d'acétate de zinc.	40
Figure IV.6 Spectres de transmission (IR) pour des échantillons ZnO-NPs de différentes concentrations d'acétate de zinc traités thermiquement à 450 ° C.	42
Figure IV.7 Spectres de transmission (UV-vis) des échantillons ZnO-NPs en fonction de la concentrations de l'acétate de zinc.	44
Figure IV.8 Détermination de l'énergie de gap des échantillons ZnO-NPs en fonction de la concentrations d'acétate de zinc.	45
Figure IV.9 Variation de la taille des nanoparticule de ZnO en fonction de la concentration de l'acétate de zinc.	47
Figure IV.10 Variation de poids des poudres synthétisées en fonction de la concentration de l'acétate de zinc.	47
Figure IV.11 Evolution du gap optique des nanoparticules de ZnO en fonction de la concentration de l'acétate de zinc.	48
Figure IV.12 Spectres DRX de la poudre bio synthétisée a une série de temps de gélification.....	50
Figure IV.13 Illustration montrant la largeur à mi-hauteur et l'angle de contact. le plus grand (pour un temps de gélification 4h).....	51
Figure IV.14 Spectres de transmission (IR) pour des échantillons ZnO-NPs de différents temps de gélifications.....	53
Figure IV.15 Spectres de transmission (IR) pour des échantillons ZnO-NPs de différents temps de gélifications traités thermiquement à 450 ° C.....	54
Figure IV.16 Spectres de transmission (UV-vis) des échantillons ZnO-NPs en fonction du temps de gélification.	56
Figure IV.17 Détermination de l'énergie de gap des échantillons ZnO-NPs en fonction des différents temps de gélification.....	57
Figure IV.18 Variation de la taille des nanoparticules de ZnO en fonction des temps de gélification.....	59
Figure IV.19 Variation de poids de poudre synthétisée en fonction de temps de gélification.	60

Figure IV.20 Evolution du gap optique grain des nanoparticules de ZnO en fonction de temps de gélification	60
Figure A.1: classification des polyphénols. [3]	69
Figure B.1 paramètres de maille pour la structure hexagonal des nanoparticules de ZnO selon le standard : ZnO (JCPDS 01-089-1397).....	71
Figure B.2 Spectres DRX des nanoparticules de ZnO et attribution des plans de diffraction selon le standard : ZnO (JCPDS 01-089-1397).....	72

Liste des tableaux:

Tableau IV.1 Paramètres structuraux des échantillons de ZnO-NPs a différent concentration d'acétate de zinc.....	39
Tableau IV.2 Positions des bandes de vibrations et leur attributions pour les échantillons ZnO-NPs a différentes concentrations d'acétate de zinc.....	41
Tableau IV.3 Positions des bandes de vibrations et leur attributions pour les échantillons ZnO-NPs a différent concentration d'acétate de zinc traitées thermiquement a 450 °C....	43
Tableau IV.4 Données optiques et structurales extraites des spectres DRX et UV-vis des nanoparticules de ZnO bio synthétisée en fonction de la concentration d'acétate de zinc. 46	46
Tableau IV.5 Paramètres structuraux des échantillons de ZnO-NPs a différent temps de gélifications	52
Tableau IV.6 Positions des bandes de vibrations et leur attributions pour les échantillons ZnO-NPs a différent temps de gélification.	54
Tableau IV.7 Positions des bandes de vibrations et leur attributions pour les échantillons ZnO-NPs a différent temps de gélification traitées thermiquement a 450 °C.....	55
Tableau IV.8 Données optiques et structurales extraites des spectres DRX et UV-vis des nanoparticules de ZnO bio synthétisée en fonction des temps de gélification.	58
Tableau A.1 Importance des polyphénols.	70

Introduction générale:

Comme la plupart des autres filières des semi-conducteurs à large bande interdite, le ZnO a d'abord été étudié dans les années 70 avant d'être délaissé par la microélectronique à cause des différentes inconsolées dans la réalisation du ZnO de type p [1].

Le ZnO est un semi-conducteur de large gap, il est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge. Il présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans un certain nombre d'applications comme par exemple des varistances employées pour limiter de grandes coupures de tension (dispositifs électroniques en céramique polycristallins possédant des caractéristiques courant-tension non linéaires). Il peut également trouver des applications en optoélectronique, cathodoluminescence, photoluminescence, électroluminescence, comme sonde de produit chimique dans les couches minces ou encore comme matériel piézoélectrique [2]. Et aussi possède des propriétés électromécaniques très intéressantes, ce qui lui permet d'être utilisé, à grande échelle, comme conducteur transparent dans les dispositifs acoustiques et dans les lignes à retard micro-ondes. En raison de son faible coût, des recherches approfondies ont été élaborées sur le ZnO [2].

Comme l'oxyde de zinc à l'état nanométrique suscite un fort intérêt depuis nombreuses années. Le nombre de publications et de brevets à son sujet connaît d'ailleurs une croissance exponentielle [1]. Ses propriétés optiques, électroniques, magnétiques, piézoélectriques, mécaniques, chimiques, biologiques justifient cet intérêt, tant du point de vue fondamental qu'applicatif. Cet intérêt peut en outre s'expliquer par le grand nombre de morphologies des nanostructures connues de ZnO [1]. Ce sont ces différentes propriétés qui ont fait de ce matériau le sujet de notre étude.

On note que, l'étude sur ce matériau a réapparue depuis une vingtaine d'années en, raison des ses propriétés fondamentales attractives. Des progrès techniques réalisés en matière de synthèse et d'épithaxie des films minces et des premiers résultats [3]. Et actuellement des nouvelles voies des recherches en optoélectronique, microélectronique et spintronique suscitent un très vif intérêt pour ce matériau car ses propriétés sont multiples: grande conductivité thermique, grande capacité calorifique, constante diélectrique moyenne, haute résistivité, faible absorption d'eau etc [1, 3]. Il est important de noter que sous sa forme pigmentaire, il diffuse et absorbe fortement les

rayonnements ultraviolets. L'activité oxydes semi-conducteurs est cadrée sur le ZnO et ses alliages [3].

Plusieurs méthodes de synthèse des nanoparticules soit physiques ou chimiques ont été développées pour le but d'obtenir des nanoparticules de ZnO avec des caractéristiques particulières au prix le plus bas et le plus rapidement possible, tout en préservant l'environnement [4, 5].

La méthode de la synthèse verte de ZnO, en exploitons les feuilles de palmier dattier de la région de OUED SOUF peut jouer ce rôle de préservation de l'environnement et la réduction des réactifs chimiques par l'extrait de cette plante.

De ce fait, nous tentons de synthétiser une série de nanoparticules via la méthode verte avec leurs caractérisation structurale et morphologique à savoir DRX, FT-IR et UV-Vis, d'étudier l'effet de la concentration du sel métallique (acétate de zinc) et le temps de gélification sur les propriétés structurales et optiques de but d'optimiser les conditions optimum nécessaires pour obtenir une taille de grain assez fine de bon propriété optique.

CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉS
SUR L'OXYDE DE ZINC

Introduction:

Le ZnO est un semi-conducteur à large gap, transparent dans le visible et dans le proche infrarouge. Il présente un ensemble des propriétés permettant son utilisation dans un certain nombre d'applications.

Ce chapitre révèle quelque généralité sur le ZnO à l'état nanométrique ainsi que leur toxicité avec quelque multiples applications dans les différents domaines industriels.

L'oxyde de zinc présente un certain nombre de propriétés qui seront détaillées dans ce chapitre.

I-1 Propriétés des nanoparticules de ZnO :

I -1.1 Définition des nanoparticules :

Dans le mot nanoparticule le terme nano veut dire (1×10^{-9}) mètre, les nano particules sont constituées d'environ 10^6 atomes, leurs propriétés différents de celles liées entre eux pour former des matériaux massifs. Ils sont généralement considérés comme un nombre d'atomes ou molécules reliées entre eux avec un rayon inférieur à 100 nm. Vue comme une subdivision du matériau massif nous pouvons les définir d'une façon pratique comme étant un agrégat ou un ensemble d'atomes dont les dimensions sont comprises entre 1 et 100 nm.

La plupart des matériaux à l'échelle du micromètre présentent les mêmes propriétés physiques du 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 (<10nm), les nanoparticules 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 dispersées (quelles soient solides, liquides ou gazeuses) [6].

I -1.2 Propriétés structurales des Nanoparticules de ZnO:

Signalons que, Si la dimension d'un matériau atteint les grandeurs nanométriques, les propriétés physiques changent considérablement sous l'effet du confinement quantique induit par la diminution de taille [7, 8].

Le ZnO est considéré probablement comme la famille des nanoparticules la plus riche de tous les matériaux [9], en termes de mécanisme de formation des différents types nanostructurale. De plus les couches minces 2D, les nano piliers 1D et autres nanostructures 0D, il existe plusieurs nanostructures de ZnO exotiques comme les nanorubans, les nanotétrapodes, les nanoroses des sables, nano hélices, etc... Ces structures peuvent être obtenues par voie physique par des différentes méthodes de synthèse telles la Dépôt chimique Organométallique en phase vapeur MOCVD, la Dépôt chimique en phase vapeur CVD etc... [7].

La figure I.1 représente quelques exemples de nanostructures de ZnO, il est intéressant de constater que la plupart de ces nanostructures sont fortement anisotropes. Cette anisotropie est due à la présence de plan de charge selon les direction (0001) et $(000\bar{1})$, respectivement chargés négativement et positivement. l'existence des tels plans est déstabilisante pour l'édifice considéré à cause du fort moment dipolaire qu'ils induisent [10].

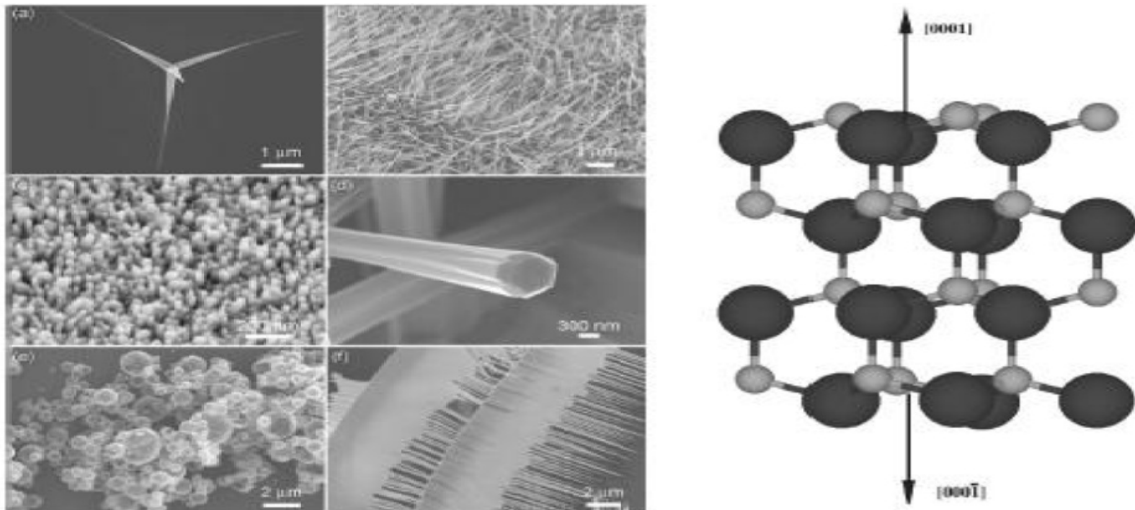


Figure I.1 Différents types des nanostructures : a) Tétrapodes, b) nano-aiguilles, c) nano piliers, d) coques, e) nanopiliers facettés, f) rubans/peigne [5, 10].

I -1.3 Propriétés électriques et électroniques des Nanoparticules de ZnO:

Les propriétés électriques de ZnO deviennent intéressantes lorsqu'on passe du massif à l'échelle nanométrique. En générale, les propriétés électroniques des nanoparticules sont profondément modifiées et dépendent de la dimension, de la forme et de l'état de surface des nanomatériaux. Les nanoparticules de ZnO présentent un intérêt dans des nombreux domaines comme l'élaboration des capteurs photosensibles dans l'ultraviolet des capteurs chimiques ou de laser émettant dans l'ultraviolet.

Les propriétés électroniques des nanocristaux semi-conducteurs sont dues à leur très faible taille qui induit un effet de confinement des excitations optiques. Les porteurs des charges générés lors de l'absorption d'un faisceau lumineux exciteur sont libres de se déplacer dans tout le cristal semi-conducteur massif, par contre dans un nanocristal, ils se trouvent limités par les parois de la particule. Le confinement des excitations, en particulier de l'exciton, se traduit par deux effets:

- L'apparition des transitions électroniques d'énergie discrètes au lieu de la structure de bande habituelle.
- Un déplacement du seuil d'absorption vers les hautes énergies, traduisant ainsi par un élargissement du gap, au fur et à mesure que la taille des cristallites diminue.

Les nanomatériaux possèdent une grande densité des défauts de structure (défauts ponctuels, joints des grains, dislocations,...), ce qui modifie leur structure atomique électronique et influence les propriétés de transport électroniques dans ces matériaux : conductivité électrique et diffusion atomique [5].

I -1.4 Propriétés optiques des nanoparticules de ZnO:

Les propriétés d'émission des nanoparticules de ZnO dépendent fortement de la méthode de synthèse employée. Car, ces propriétés sont associées à des défauts de surface. Les propriétés d'émission des nanoparticules de ZnO dépendent fortement de la méthode de synthèse employée. Car, ces propriétés sont associées à des défauts de surface [11]. Récemment, Mr Yicheng Lu,

Sriram Muthukumar, Nuri William Emanetoglu [12]. Et autres a mis au point une nouvelle méthode de synthèse par voie organométallique pour la préparation à température ambiante des NPs de ZnO cristallines de structure et de forme contrôlées lorsque la taille des particules de ZnO diminue fortement un décalage de l'absorption aussi bien que de l'émission vers la haute énergie est observer. C'est ce qui peut expliquer l'observation d'une émission soit jaune, soit bleu ou encore blanche, correspondant à la superposition des deux premières [11].

Les propriétés optiques peuvent être grandement modifiées par la nanostructuration. Compte tenu de la petite extension spatiale de l'exciton (2.3 nm), les changements dus aux effets quantitatifs des tailles ne peuvent être atteints que pour des tailles inférieures à 10 nm [10]. Et aussi les propriétés de luminescence due au défauts seront indirectement affectées par la nano structuration [5].

En effet, certains défauts cristallins, et notamment ceux dont l'extension spatiale est de l'ordre de plusieurs nanomètres, tels que des dislocations ou des défauts d'empilements, seront logiquement affectés par la nano structuration [10]. Par contre, la surface étendue occupé sur les échantillons de nanostructures constitue un réservoir de défauts dont le nombre et le type dépendent de la surface considérée. Nous pouvons également dire que les défauts de volume affectés par les nano structurations ne peuvent pas être connus à l'avance [11].

I -1.5 Toxicité des nanoparticules de ZnO:

Les informations existantes dérivant d'études d'exposition sur cultures cellulaires (in vitro), sur animaux (in vivo) ou sur des humains (études sur volontaires ou épidémiologiques) et de réponse à des particules alvéolaires de dimensions nanométrique ou micrométrique, de même que les connaissances générales de la toxicité d'un produit spécifique peuvent servir de base pour l'évaluation préliminaire des risques associés à l'exposition à une nanoparticule spécifique. De façon générale, il a été démontré qu'à masse égale, la réponse biologique suite à une exposition à des nanoparticules manufacturées insolubles ou peu solubles ou à des particules ultrafines (PUF) de dimensions nanométriques est souvent plus importante que pour le même produit à des dimensions micrométriques notamment au plan de l'inflammation pulmonaire, de dommages aux tissus et de tumeurs pulmonaires [13].

ISO (l'Organisation internationale de normalisation) (2009a) considère les paramètres suivants comme essentiels pour caractériser les nanoparticules pour des études toxicologiques : l'état d'agrégation/agglomération, la composition, la dimension des particules et la distribution granulométrique, la forme, la solubilité/ dispersibilité, la surface spécifique, la densité de charge et la chimie de surface. Certaines NP, de même que leurs agrégats, peuvent présenter un risque sérieux d'exposition professionnelle susceptible d'entraîner une déposition pulmonaire ou cutanée avec possibilité de translocation dans l'organisme. C'est pourquoi la plupart des préoccupations en santé et en sécurité du travail (SST) ont trait à la fabrication de NP libres non liées à des matériaux (NIOSH 2007, 2009b) [13].

Malgré la conviction générale que le ZnO est un matériau biologiquement sans danger, des recherches récentes continuent de mettre en évidence les toxicités biologiques potentielles du ZnO à l'échelle nanométrique [14].

Quelques études de toxicité de nanoparticules de ZnO ont été faites et concluent que le ZnO est le plus toxique par rapport aux autres NPs tels que TiO₂, SiO₂ et aussi que les ions Zn²⁺ [14].

Cependant, de nombreuses controverses subsistent sur l'origine de ces toxicités générées d'espèces réactives de l'oxygène, des créations de protéines couronne encapsulant les nanoparticules (en fonction de la taille, de la courbure, de la forme et des caractéristiques de la surface) conduisant à dépliement des protéines, fibrillation, réticulation thiol et perte d'activité enzymatique [15]. Néanmoins le débat de la communauté scientifique pour déterminer les mécanismes de toxicité des nanoparticules de ZnO reste continu où la compréhension fondamentale d'absorption des nanoparticules par le corps dépend de la taille de celle-ci. Plus ces particules sont infiniment petites, plus leur impact sur l'environnement et la santé est important [14].

I.2 Applications d'oxyde de zinc:

L'oxyde de zinc possède une gamme de propriétés physiques, optiques et électroniques pouvant mener à de nombreuses applications dans de nombreux domaines. Ces applications ont été observées dans de nombreux objets de la vie quotidienne et industriel, le ZnO n'a pris de l'ampleur qu'au début de l'année 2000, comme en témoigne le nombre de publications contenant

le mot clé ZnO dans son titre et référencé par l'ISI web of knowledge (voir Figure I.2) [16]. Nous avons résumé certaines de ces applications dans les points suivants:

- Fabrication des photo diodes[17].
- Fabrication des diodes électroluminescentes [5].
- Additif alimentaire et engrais agricoles [18].
- Fabrication des Fenêtres optiques que comme électrodes pour des piles solaires[5].
- Fabrication des couche préventive contre la corrosion dans les réacteurs nucléaires [18].
- Fabrication des Peintures [19].
- Confection des capteurs à gaz [18].
- Le ZnO présente aussi un ensemble des propriétés physiques susceptibles d’aboutir à des nombreuses applications dans le domaine de la photonique et de l’optoélectronique [5].
- Appliquer dans les cellules photovoltaïques [20].
- Utiliser a l’industrie pharmaceutique [5].
- Utiliser a la fabrication de Céramique [13, 21].
- Utiliser contre les rayons ultraviolets [18].
- La protection de dispositifs électroniques [5].
- Fenêtres réfléchissant la chaleur (bâtiments, fours, ...)[16].
- Utiliser pour la Préparation Crèmes solaires [18].
- Fabrication des Caoutchouc ,des cigarettes et des plastiques [13, 18].
- Fabrication des Couches sensibles de capteurs de gaz à base de ZnO pour la détection du dioxyde d’azote [5].
- Fabrication des cellules solaires sensibilisées au colorant [22].
- Applications optoélectroniques : Diodes électroluminescentes [23].
- Protection UV [18].
- Fenêtres anti-gel [16].
- Capteurs de gaz [24].
- Capteur piézoélectrique [18].
- La prévention de la corrosion dans les réacteurs nucléaires [18].
- Reformage du méthane [18].
- Recouvrement anti-égratignures pour les lentilles [13].

- Photo catalyseur [25].
- Cavité LASER [16].

Le ZnO peut être nommé parmi nanomatériaux la plus largement utilisée dans l'industrie [26].

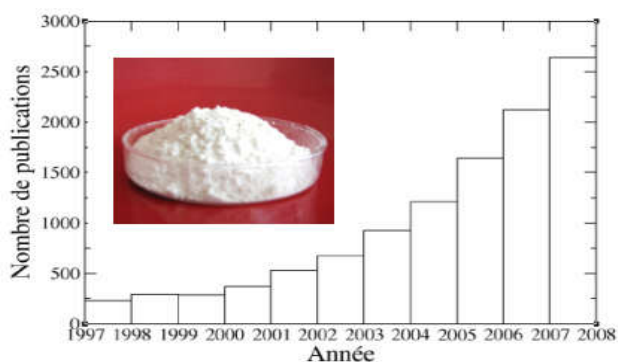


Figure I.2 Evolution du nombre publications contenant le mot clé ZnO [16].

I.3 Conclusion :

L'objectif de ce chapitre était d'offrir une rapide vue d'ensemble des connaissances existantes sur le ZnO, par le signal sur les différentes propriétés de ce matériau.

Ce dernier présente un grand gap énergétique de l'ordre de (3.37 eV à 300°k), se cristallise généralement selon une structure wurzite (la plus stable à la température ambiante). Un aperçu sur ses propriétés, chimiques, électriques, catalytiques et optiques a été résumé, manifesté par sa bonne transparence dans la gamme visible qui fait de lui un bon oxyde conducteur transparent.

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés aux différentes applications de ce matériau dans de nombreux domaines à savoir médical, cosmétique, agronomique et industriel ...etc.

Notons que l'efficacité et la variété de ces applications ainsi que la diversité de leur structure qui dépendent directement de la méthode de leur synthèse [26], fait de lui un axe de vaste recherches en vue de connaître certaines de ces méthodes de synthèse, et leurs influences sur ces différentes propriétés.

**CHAPITRE II: MÉTHODES DE
SYNTHÈSE DES
NANOPARTICULES**

Introduction:

Actuellement, les nanotechnologies est un champ de recherche dynamiques dans le monde qui se présente comme une priorité stratégique dans plusieurs pays industrialisés [29]. Et puisque la méthode de synthèse des nanoparticules a un impact majeur sur la modification de leurs formes et de leurs tailles [37]. Exigent une recherches continue pour trouvées une méthode parfaite (la forme, la taille, la morphologie, faible prix, facile, courte temps et préserve l'environnement) pour obtenir des NPs selon la nécessité de l'industrie.

Cette importance industrielle est traduite par le développement de nombre considérable de méthodes de synthèse des nanoparticules, généralement regroupées en:

Physique qui concerne des synthèses sous vide et chimique, qui a eu lieu généralement en milieu liquide [10]. mais comme la plupart de ces méthodes nécessitent des processus fastidieux, des substrats coûteux, des équipements sophistiqués, des conditions expérimentales rigoureuses [27], avec la génération des déchet toxique dangereux sur environnement et la santé [13]. D'ou l'importance de penser à une méthode verte et facile a réalisée.

Dans ce chapitre nous avons étudié quelques méthodes de synthèse des NPs, avec une briefe comparaison entre les avantages et les inconvénients de ces méthodes en vu de choisissez la meilleur méthode de synthèse.

II-1 Méthodes physique:

Il est important de signaler que plusieurs méthodes physiques permettent de fabriquer des nanoparticules parmi ces techniques:

II-1.1 La pyrolyse laser :

Cette méthode se base sur l'interaction entre l'émission d'un laser CO₂ et un flux de réactifs, où le transfert de niveau d'énergie provoque une augmentation rapide de la température dans la zone de réaction par excitation des niveaux de vibration des molécules, où une flamme apparaît dans laquelle se forment les nanoparticules qui subissent ensuite un trempé en sortie de flamme. Les poudres sont entraînées par un flux gazeux dans une zone de collection [28, 29].

Leurs étapes du processus sont [30]:

- Excitation des états vibrationnels des molécules absorbant le rayonnement infrarouge
- Transfert de l'excitation par collision à toutes les molécules du milieu
- Dissociation des molécules donnant lieu à une vapeur saturée
- Nucléation homogène
- Croissance des nanoparticules

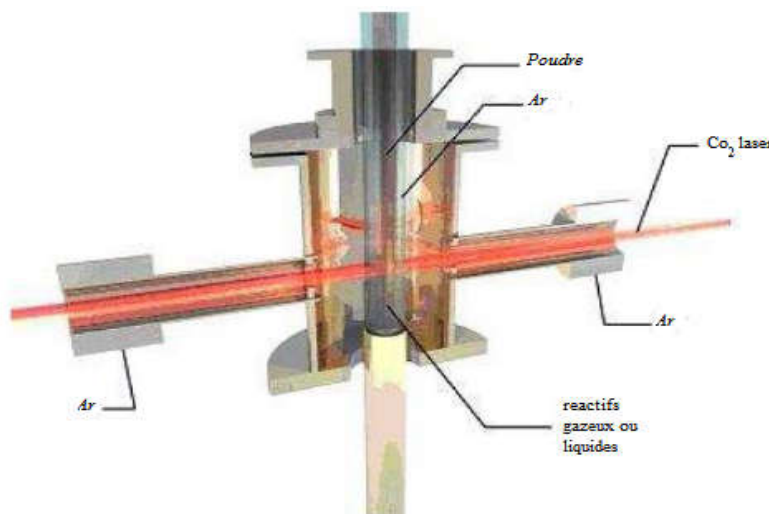


Figure II.1 Schéma de principe d'un réacteur de pyrolyse laser [28]

Beaucoup de chercheurs ont arrivé a synthétiser des nanoparticules de métaux nobles comme Au-NPS [31], ainsi que des semi-conducteurs par cette méthode tels que FeO-NPS ou TiO₂-NPS [30] qui se caractérisent par des diamètres varies entre 3 à 40 nm [32] [28, 33].

Parmi les avantages de cette méthode, on peut citer une grande pureté chimique des résultats, limitée par la pureté des réactifs, une bonne homogénéité physique et chimique et une vitesse de trempe rapide [28]. Malgré ces avantage mais cette méthode demande des équipements spéciale, coûteux, nécessite une grande quantité de solvants, des changements de volume de production difficiles et la présence des défauts de volume, tel que les lacunes d'oxygènes. Ces défauts sont responsables entre autre d'une large bande de luminescence visible. Les traitements de ces défauts nécessitent des dispositifs souvent couteux et compliqués [34].

II-1.2 La pulvérisation cathodique:

Dans cette méthode, le substrat est mis dans une enceinte contenant un gaz (en général l'Argon Ar ionisé qui contient principalement des atomes neutres Ar, des ions Ar^+ et des électrons est appelé plasma) à basse pression où dans lequel on provoque une décharge électrique (voir la figure II-2). Cette décharge a pour rôle d'ioniser les atomes de gaz et alors les ions ainsi obtenus sont accélérés par un champ électrique viennent bombarder les premières couches atomiques du matériaux le rôle de cathode (cible) (figure II-3) [24, 35].

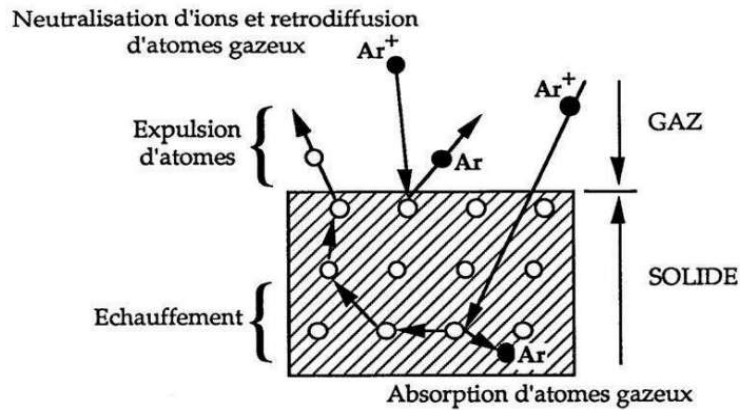


Figure II.2 Mécanisme de pulvérisation du matériau cible [24].

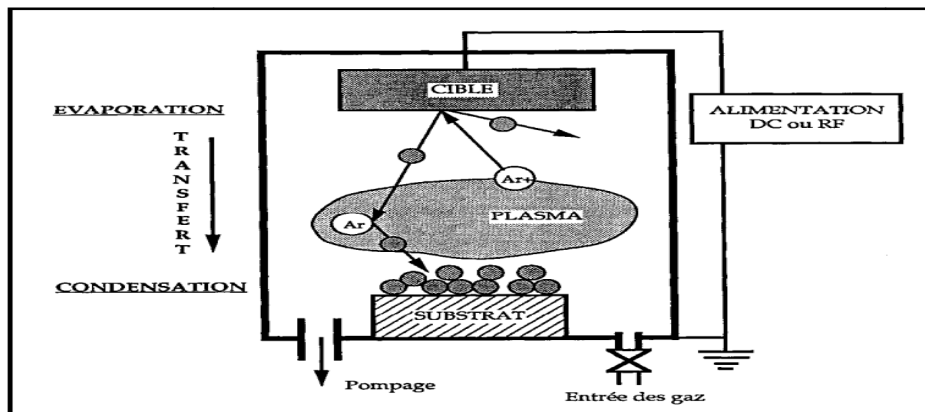


Figure II.3 Schéma du principe de la pulvérisation cathodique [24].

Plusieurs chercheurs utilisent cette méthode pour réaliser des nanostructures tel que

Oudrhiri Hassani, F. (2009) ont Synthétisés des nanoparticules de (CuO) et étudiés leurs propriétés semi-conductrices destinées à la réalisation de capteurs de gaz [24].

Sofiani, Z (2007) ont synthétisé et étudiés les propriétés optiques non linéaires des nanoparticules de (ZnO). Ces NPs sont avérée des particules de moyennes taille (entre 10 et 300nm)avec une bonne cristallinité [2].

Les meme remarques ont été observés par Yang, L. (2012) lors de la synthèse des nanoparticules de (ZnO) avec une legere différence sur la taille des NPs (14 - 21 nm) [36].

Il est important de noter que le flux de matière dépendra également de la texture et de l'état de surface du matériau pulvérisé. Les cibles constituées des poudres comprimées ou frittées contiennent en outre une proportion importante de gaz. Ce dernier est libéré au cours de la pulvérisation entraînant ainsi la contamination du gaz de décharge et de ce fait, celle du dépôt en croissance [24].

Parmi les inconvénients de cette méthode, le coût trop élevé de l'installation, un faible taux de production [35]. Cette technique est on réalité réserver à des applications spécifiques réduites [35]. un autre inconvénient va subis est que le gaz utilisé va réagir chimiquement avec les atomes pulvérisés pour former un matériaux indésirable.

D'autre part, un autre inconvénient peut se produit lors de cette synthèse se manifeste par la réaction chimique du gaz utilisé avec les atomes pulvérisés pour former un matériaux indésirable [24].

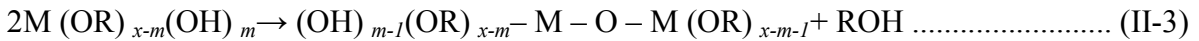
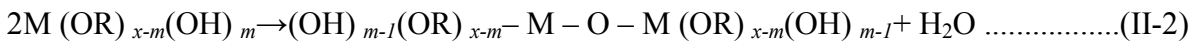
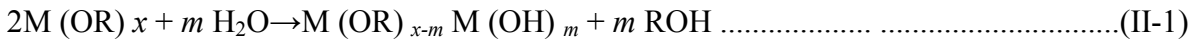
II-2 Méthodes chimique:

La synthèse des nanostructures par la méthode chimique offre la possibilité de contrôler la forme et la taille des Nps [6]. Il peut offrir un potentiel d'homogénéité et de diversité morphologique par rapport aux méthodes physiques[37]. Cette méthode comprise sol-gel, le Spray pyrolyse...etc.

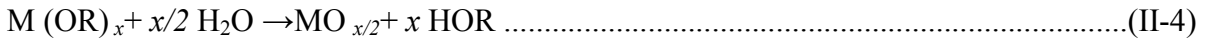
II-2.1 Synthèse des Nanoparticules par Sol-Gel:

A la fin des années 70, les procédés sol gel ont été développés et largement utilisés pour produire des matériaux présentant des propriétés particulières dans le domaine optique, électronique, chimique et mécanique [6].

Le principe de cette méthode est basé sur les réactions inorganiques de polymérisation. Le processus sol-gel suit quatre étapes : l'hydrolyse, la polycondensation, le séchage et la décomposition thermique. Le précurseur (M) (métallique ou non-métallique) s'hydrolyse avec l'eau ou l'alcool suivant la réaction (II-1). Suivie par la condensation, qui s'effectue en présence d'un solvant soit (l'eau (réaction (II-2)) ou l'alcool (réaction (II-3)) [29] :



Où R est un radical organique. La réaction globale donne :



Le contrôle du pH de la solution (par addition d'un acide ou d'une base), peut favoriser l'hydrolyse de l'ion précurseur. Après évaporation du solvant, la solution forme un gel. La taille des particules dépend des conditions opératoires telles que la composition de la solution, le pH et la température. Le contrôle de ces paramètres permet la formation de particules de taille désirée [29] et aussi le choix du traitement thermique nous permet d'obtenir soit des poudres ou des xérogels [28]. (figure II.4).

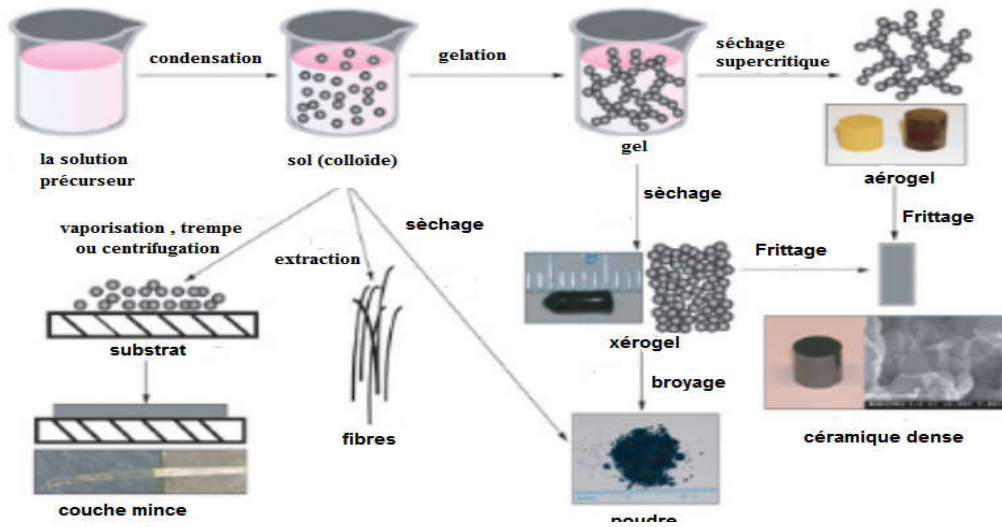


Figure II.4 Différentes étapes de la méthode sol-gel [28]

Une grande variété des nanoparticules ont été synthétisée par cette méthode à savoir :

- ✓ TiO_2 pure $\text{Nb}^{5+}/\text{TiO}_2$ et $\text{Ta}^{5+}/\text{TiO}_2$ synthétisé et caractérisé par Pan, H., et coll. (2005) [38].
- ✓ Murillo, G.C., et al., (2015) ont fabriqué des nanoparticules de ZnO de structure hexagonal de wurtzite avec une taille moyenne de 30 nm [39].
- ✓ Sönmezoğlu, S., et coll. (2013) ont élaboré des nanoparticules de (Te-dopé CdO), cette équipe a étudié l'influence du dopant sur la taille des NPs [40].
- ✓ De la même manière L.Arab et coll. ont observé les mêmes remarque lors de la synthèse des nanoparticules de ZnO pur et dopé en Al de structure hexagonale de wurtzite qui se caractérise par des nanoparticules de tailles varie de 22.96 à 35.93 nm avec une même [41].

Cette technique permet de contrôler la taille et l'homogénéité de la distribution des particules. Elle permet la production de pièces massives, de dépôts de couches minces sur plaques, fibres ou de composites fibreux. Toutefois, cette technique présente certains inconvénients tels que le coût élevé des précurseurs de base, un faible rendement, des produits de faible densité (pour les matériaux à hautes densité, une étape de recuit à haute température est nécessaire) et des résidus de carbones et autres composés, certains pouvant être dangereux pour la santé (pour les matériaux ultra purs, une étape de purification complexe est nécessaire) avec le problème de manipulation de grandes quantités de solvants [28, 41].

II-2.2 Synthèse des nanoparticules par Spray pyrolyse:

Une solution contenant les différents constituants du matériau à produire est pulvérisée, en minces grains, soit par un système pneumatique classique ou par un atomiseur utilisant un générateur à ultrasons. Ces systèmes permettent de transformer la solution en un jet de gouttelettes très fines de quelques dizaines de μm de diamètre. Le jet arrive sur la surface des substrats chauffés, à une température suffisante pour permettre la décomposition des produits dissouts dans la solution et active les réactions susceptibles de produire le matériau désiré. A ces températures, certains produits des réactions seront immédiatement éliminés (des éléments volatils), il ne reste donc que le composé à déposer sur le substrat (figure II.5 et II.6) [42].

En 2015, Hafri, S a utilisé cette méthode pour une synthèse des nanoparticules de ZnO, ces derniers possèdent une taille varie de 45 à 330 nm [43].

Cette méthode présente certains inconvénients tels que le coût élevé, un faible rendement et la taille des grains non contrôlée [43] [42]. Aussi le problème majeur de cette technique est le contrôle de l'évaporation du spray généré. De fait, une évaporation trop rapide ou trop lente entraîne une réaction des précurseurs non désirée [18].

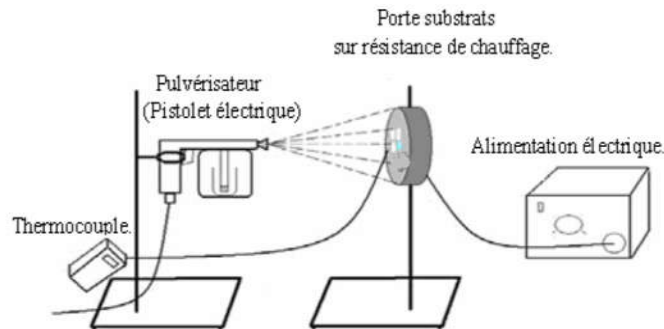


Figure II.5 Dépôt par Spray-Pyrolyse : Pulvérisation par un système pneumatique classique[42]

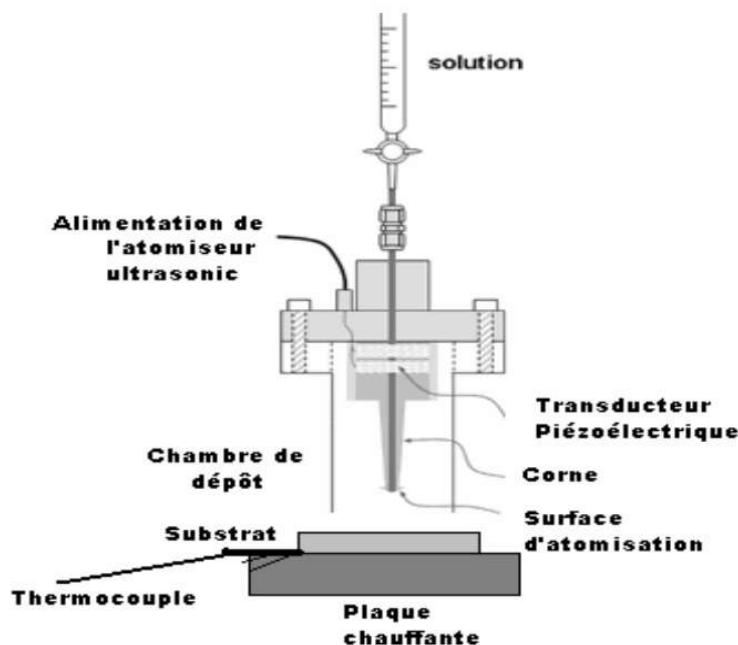


Figure II.6 Dépôt par spray-pyrolyse avec atomiseur ultrasonique [42]

II-3 Synthèse verte des nanoparticules:

La synthèse des nanoparticules est procédée par plusieurs méthodes à savoir physiques et chimiques. Ces méthodes nécessitent souvent l'utilisation des équipements coûteux, des protocoles compliqués, une grande précision et aussi des produits chimiques toxiques, non respectueux de l'environnement, tel que l'hydrazine et le borohydrure de sodium comme agent réducteur ou bien le toluène, le méthanol et le chloroforme comme solvant volatils [29] [37] [35]. Par conséquent, le développement et les recherches de nouvelles alternatives pour limiter l'utilisation de ces produits, de minimiser le couts et simplicité le procédé est devenu une importance primordiale[37]. Pour y remédier, des recherches ont été récemment menées sur la synthèse des NPs en utilisant des produits biologiques naturels tels que les plantes (les feuilles, les racines, le latex, les semences, et les tiges). L'agent actif clé dans ces synthèses est les polyphénols (Annexe) existe dans les extraits des plantes tel que le thé[29] [37]. Ces extraits des plantes sont considérés comme des antioxydants et peuvent agir à la fois comme agents

réducteurs et agents stabilisants. L'intérêt de ce domaine de recherche est principalement au fait que les produits naturels n'agressent pas l'environnement et sont écologiquement satisfaisants [29].

Au cours des dernières années, différentes nanoparticules ont pu être élaborées par cette nouvelle méthode de synthèse :

- ✓ D. Philip . a utilisé le miel naturel pour une synthèse verte des nanoparticules d'or et d'argent, l'éventuel agent réducteur est le fructose et les protéines présentes dans le miel sont responsables de la stabilisation. Les NPs obtenues ont des formes sphériques avec une taille proche de 15nm [44] [45].
- ✓ L'équipe de Sangeetha, G., S. et coll. ont étudiés les propriétés structurales et optiques des nanoparticules de (ZnO) fabriquées en présence de l'extrait de feuille de meunier d'Aloe barbadensis [46].
- ✓ Aromal, S.A. et D. Philip, ont synthétisé des nanoparticules d'or à l'aide de l'extrait aqueux de fenugrec (*Trigonella foenum-graecum*) comme agent réducteur et protecteur, la voie est basée sur la réduction d' AuCl_4 par l'extrait de fenugrec. Cette méthode simple, efficace, économique et non toxique conduit à la production des NPs d'or ayant des tailles différentes dans la gamme de 15 à 25 nm sous le contrôle des paramètres de synthèse [47].
- ✓ Yallappa, S., et coll ont pensé d'utiliser l'irradiation micro-ondes d'un extrait d'écorce de *T. Arjuna* lors de la synthèse des nanoparticules de cuivre cette méthode peut fabriquer des NPs de taille moyenne (23nm) [48].
- ✓ De leur part, Sastry et coll., ont estimé la production des nanoparticules de Cu nanocristallin à grande échelle, ces matériaux distincts d'une structure cubique centrée [49].
- ✓ En 2014 Suresh, D, et coll, ont synthétisé des nanoparticules multifonctionnelles d'oxyde de zinc (ZnO) utilisant l'extrait de plante de *Cassia fistula* et ont évalué leurs activités photo-dégradantes, antioxydantes et antibactériennes. Ces particules présentent une forme structurale hexagonale de wurtzite avec une taille moyenne des cristallites s'est avérée être entre 5 et 15 nm [27].
- ✓ Reddy, N.J., et coll.[50], Sadeghi, B. et F. Gholamhosseini [51], ont élaboré des nanoparticules d'argent de forme sphérique avec une taille moyenne variée entre 8 et 46

nm à l'aide d'extrait aqueux de fruit de poivrier long (PLFE) ou un extrait de plante de *Ziziphora tenuior* (Zt).

- ✓ De leur part Kumari, M.M., J. Jacob, et D. Philip, [52] ont synthétisé des nanoparticules bimétalliques or/argent à température ambiante en utilisant le jus de fruit de grenade .La réduction simultanée des ions d'or et d'argent conduit à la formation de l'alliage.
- ✓ Des nanoparticules d'oxyde de fer alpha ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) en présence d'un extraits de feuilles d'olivier ont été fabriquer par l'équipe de Ayachi [37], ces derniers ont remarquer que la taille de leurs NPs est au voisinage de 30 nm .
- ✓ L'utilisation des algues *Kappaphycus alvarezii* (K. alvarezii) comme agents réducteurs et stabilisants per Yew, Y.P., et coll. [53] a conduit a des NPs magnétiques (Fe_3O_4 -NPs) de taille moyennes de 14,7 nm.
- ✓ D'autre part Matinise, N., et al, Vidya, C., et coll ont arrivé a former une structure hexagonal de ZnO -NPs par l'emploi l'extrait de plante de MORINGA de EIFERA de taille de 10 à 30 [54] [55]. Siripireddy, B. et B.K. Mandal, ont tenter d'étudier l'influence du changement de l'extrait de plante de MORINGA de EIFERA par l'extrait de feuilles d'*Artocarpus Heterophyllus* ou l'extrait de plante de *Eucalyptus globulus* en suivant le meme protocole de synthèse décrit par Matinise, N le résultat été des ZnO-NPs de forme sphériques avec une taille de particule moyenne de 11 nm [56].

Actuellement la biosynthèse des NPs est la plus utilisée par rapport aux autres méthodes à cause de sa simplicité, rentabilité, reproductibilité des résultats, de simples équipements, des solutions non couteux et non toxique. Ces avantages se traduisent souvent par la grande stabilité des matériaux produits par cette méthode [37].

II-4 Conclusion:

Dans ce chapitre, nous avons présentés les différentes techniques de synthèse des NPs. Nous nous sommes concentrés sur la synthèse verte après une simple comparaison avec d'autres méthodes. Et afin de connaître les caractéristiques des NPs ainsi synthétisé par cette méthode , les techniques de caractérisation nous devons être maîtrisées. Pour cela nous avons présenté dans le chapitre suivant.

**CHAPITRE III: TECHNIQUES DE
CARACTÉRISATION DES
NANOPARTICULES**

Introduction:

Pour avoir une idée sur les différentes propriétés des NPs élaborées et pouvoir tirer des conclusions du protocole utilisé et de savoir quel paramètre faut-il élaborer pour avoir de bons résultats, il faut passer chaque échantillon élaboré par une série de techniques d'analyse telle que: Spectroscopie DRX ; microscopie électronique à balayage MEB, la spectroscopie infrarouge et l'UV-visible. Nous présentons brièvement un aperçu sur les différentes techniques de caractérisation des NPs .

III-1 Diffraction des rayons X :

Cette technique permet d'identifier la structure du matériau analysé en comparaison à des matériaux connus et de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. Comme les rayons X sont diffractés de façon différente par les éléments du réseau suivant la structure de ce dernier, l'irradiation de la matière par un rayon X permet de connaître sa nature cristallographique (orientation préférentielle, taille des grains ...).

L'angle (2θ) de diffraction dépend de l'énergie du rayonnement incident et de la distribution spatiale des atomes (structure cristalline) [29, 36, 57].

Le principe de la méthode repose sur la loi de Bragg [36]. Qui a démontré qu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau polycristallin, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la Diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Comme il est illustré à la figure III.1. Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase de sorte à l'interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur [58].

$$(loi\ de\ Bragg) : 2 d \sin \theta = n \lambda \dots\dots\dots(III-1)$$

où

d : La distance inter-réticulaire du réseau cristallin

n : L'ordre de diffraction (nombre entier).

θ : L'angle d'incidence et donc de réflexion par rapport à ces plans et enfin,

λ : La longueur d'onde des photons X.

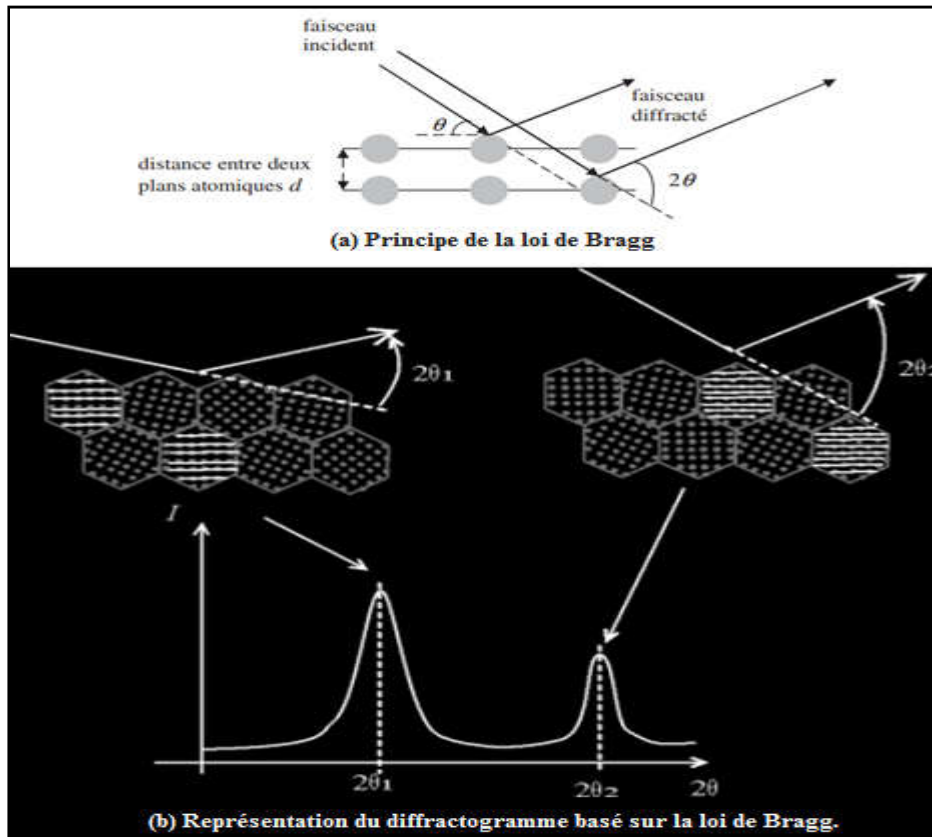


Figure III.1 Principe de la caractérisation par diffraction des rayons X [36].

Le principe du montage d'un diffractomètre des rayons X est schématisé sur la figure III.2

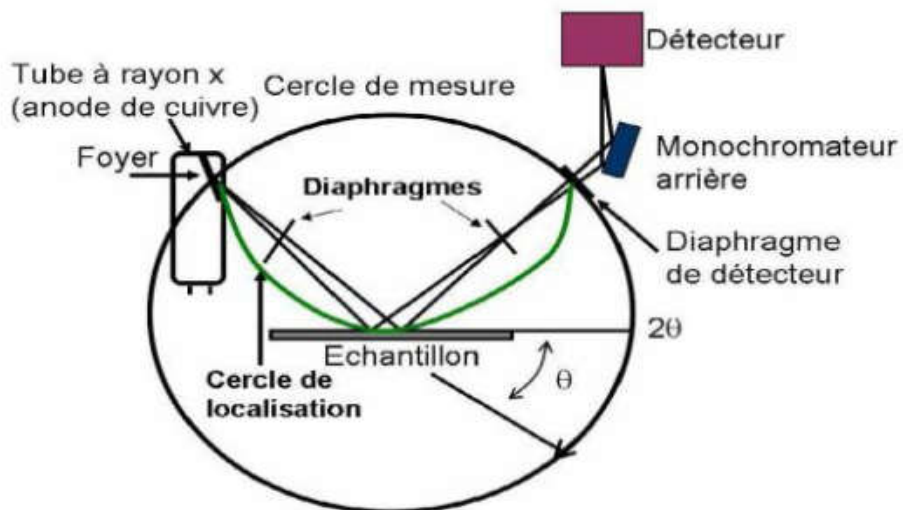


Figure III.2 Principe du montage d'un diffractomètre des rayons X [8].

L'Analyse des spectres de diffraction des rayons X (figure III.3) permis de déterminer l'orientation préférentielle et la taille des grains. La largeur à mi-hauteur des pics dans un spectre permet de calculer la taille des grains Φ en utilisant la formule de Scherrer [41]

$$\Phi = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \dots\dots\dots(III-2)$$

Où :

Φ : Désigne la taille de grain.

θ : l'angle de contact.

λ : La longueur d'onde de diffraction.

β : La largeur à mi-hauteur exprimé en radian.

Prenons l'exemple des nanoparticules de ZnO de structure hexagonale wurtzite, l'équation qui relie de la distance inter-réticulaire et les paramètres de maille a, c avec les indices de Miller hkl par la formule (III-3) :

$$\frac{1}{d} = \left(\frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)^{1/2} \dots\dots\dots(III-3)$$

A partir des formules (III-1) et (III-3), les valeurs de paramètres de mailles a et c sont données par les formules suivantes [59]:

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta_{(100)}} \dots\dots\dots(III-4)$$

$$c = \frac{\lambda}{\sin \theta_{(002)}} \dots\dots\dots(III-5)$$

Où :

a et c : paramètres de mailles

hkl : Les indices de Miller

θ : l'angle de contact.

λ : La longueur d'onde de diffraction.

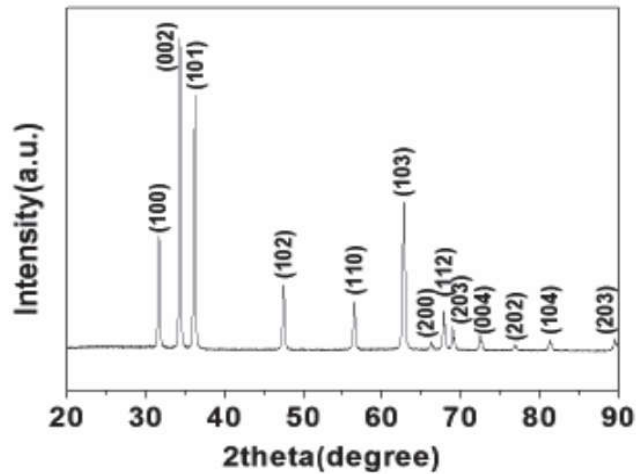


Figure III.3 Exemple de diffractogramme de NPs de ZnO en faisceaux faisant apparaître une structure hexagonale [36].

III-2 Microscope à Balayage Electronique (MEB):

La microscopie électronique à balayage (MEB) est actuellement la méthode la plus utilisée pour observer la texture et l'étude de la qualité optique de la surface des échantillons des NPs. Son grand avantage est la diversité des informations fournies [2].

Leur principe consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface [58].

La présentation schématique du principe du microscope électronique à balayage MEB est illustrée sur figure III.4.

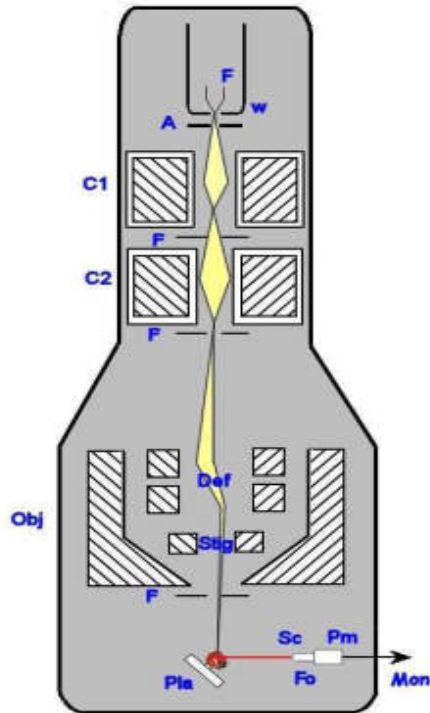


Figure III.4 Schéma du montage d'un Microscope à Balayage Electronique (MEB) [2].

La surface de l'échantillon est balayée ligne par ligne par un faisceau d'électrons à l'aide d'un système de lentilles électroniques. Le diamètre du faisceau varie de 30 à 200 Å suivant la tension d'accélération appliquée sur les électrons [2].

III-3 La spectroscopie UV-visible:

La spectroscopie UV-visible est pour but de définir les propriétés optiques de NPs en utilisant un spectrophotomètre de balayage (Jasco-V-670 UV/vis) (figure III.5) dans la gamme de longueurs d'ondes de 300 à 900 nm. La méthode de l'enveloppe de Swanepoel nous renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser comme la transmission et l'absorption de la lumière qui peut nous informer sur l'estimation du gap optique des NPs [57].



Figure III.5 Spectrophotomètre de balayage (Jasco-V-670 UV/vis).

Le principe de fonctionnement du spectrophotomètre (figure III.6) repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie [60].

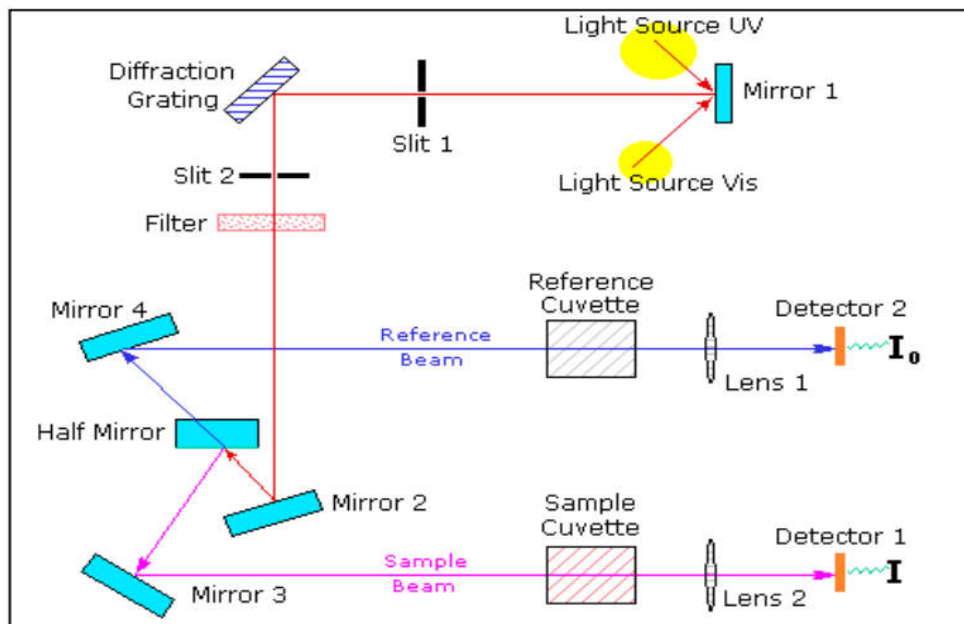


Figure III.6 Principe de la spectroscopie UV-vis [58]

En vu de caractérisés nos échantillons, qui sont sous forme d'une poudre, on les a dissous dans l'eau distillée et la solution obtenue est mise dans une cuve de quartz de 10 mm d'épaisseur. Les spectres d'absorption permettent de déduire le coefficient d'absorption ϵ par la loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon \times l \times C \dots \dots \dots (III - 4)$$

Avec : A : absorbance ($A = \ln(I_0/I)$) où I_0 : intensité initiale et I : intensité récupérée (sans unité).

ϵ : coefficient d'absorption en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$.

l : longueur du trajet optique dans le liquide = largeur de la cuve = 1cm.

C : concentration du composé étudié en $mol.L^{-1}$.

Si on exprime T (λ) en %, cette expression devient :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T} \right) \dots \dots \dots (III-5)$$

Pour un gap direct tel que celui du ZnO, α s'exprime en fonction du gap (E_g) selon l'équation suivante :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \dots \dots \dots (III-6)$$

A : constant. E_g [eV] : gap optique.

$h\nu$: l'énergie d'un photon Ainsi, si l'on trace $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon $E = h\nu$ (sachant que)

$$h\nu [eV] = \frac{hc}{\lambda (A^\circ)} = \frac{12400}{\lambda (A^\circ)} \dots \dots \dots (III-7)$$

Et que l'on prolonge la partie linéaire jusqu'à l'axe des abscisses (C'est-à-dire pour $\alpha^2 = 0$), on obtient la valeur d' E_g , (Figure III.7) [58].

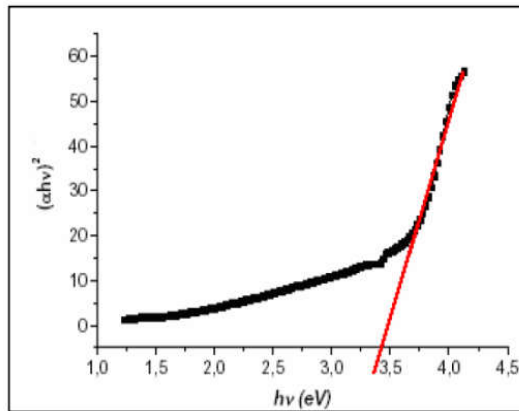


Figure III.7 Détermination du gap d'énergie pour le ZnO nanoparticules [61].

III-4 Spectroscopie infrarouge FT-IR:

Le spectre IR est une véritable carte d'identité des molécules, elle est riche en informations [62]. 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 [60].

Le principe de la spectroscopie par transformée de Fourier est une façon moins intuitive d'obtenir la même information. Plutôt que d'illuminer l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique, cette technique utilise un faisceau contenant une combinaison de multiples fréquences de la lumière, et on mesure l'absorption par l'échantillon. Le faisceau est ensuite modifié pour contenir une combinaison de fréquences différentes, on mesure de nouveau l'absorption par l'échantillon, et l'opération est répétée de nouveau, de multiples fois. Une fois toutes les données acquises, un ordinateur prend toutes ces données et calcule à rebours pour en déduire l'absorption à chaque longueur d'onde. Le faisceau décrit ci-dessus est produit à partir d'une source de lumière à large bande, contenant l'ensemble du spectre des longueurs d'onde à mesurer. La lumière passe par un interféromètre (un ensemble de miroirs réfléchissants ou semi-réfléchissants dans une certaine configuration, dont l'un est déplacé par un moteur de façon à faire varier le trajet parcouru par la lumière). Au fur et à mesure que le miroir se déplace, chaque longueur d'onde se trouve périodiquement bloquée ou transmise par l'interféromètre, par interférences. Différentes longueurs d'onde sont ainsi modulées à des vitesses différentes, de

sorte que, à chaque instant, le faisceau sortant de l'interféromètre possède un spectre différent (figure III.8) [60].

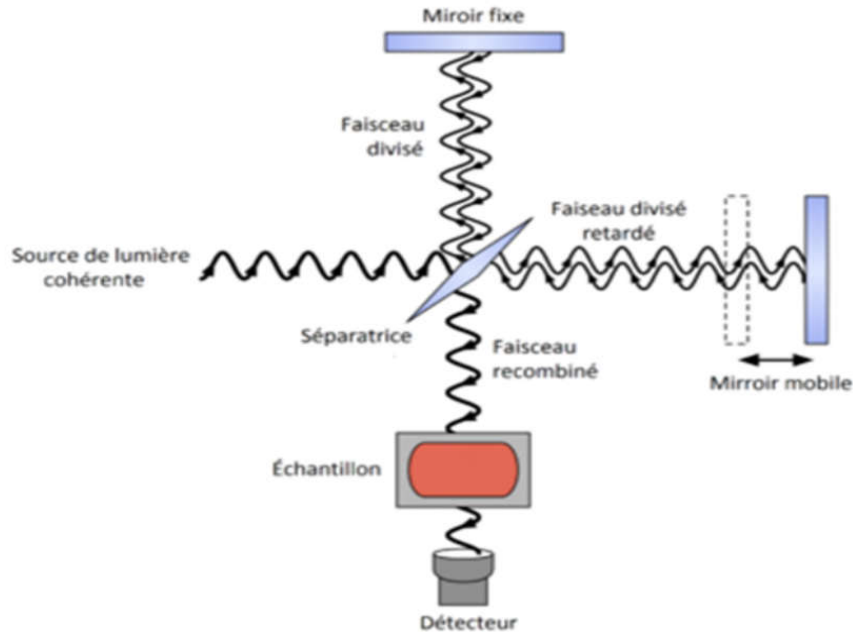


Figure III.8 Principe de fonctionnement de la spectroscopie FT-IR [8]

III-5 Conclusion:

Dans ce chapitre, nous avons décrit les diverses techniques de caractérisation des NP.

En effet nous avons utilisé le MEB en raison de déterminer la texture de la surface et que la diffraction des rayons X (DRX) est utilisée pour obtenir des informations sur les directions de croissance cristallographiques (orientation préférentielle, taille de grains ...), ainsi que la spectroscopie ultraviolet pour distinguer les propriétés optiques telles que la transmission et l'absorption de la lumière et une estimation du gap optique. La spectroscopie FT-IR permet la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques. La connaissance de toutes ces propriétés conduit à la détermination des propriétés spécifiques de nos NPs en vue de les orienter vers une application bien déterminée.

CHAPITRE IV SYNTHÈSE ET
CARACTÉRISATION DES
NANOPARTICULES D'OXYDE DE ZINC

Introduction:

Nous nous sommes intéressés à la bio-synthèse des nanoparticules de ZnO en utilisant l'extrait de feuilles de Phoenix Dactylifera.L.

Le choix de cette méthode est basé sur sa préservation de l'environnement, sa facilité d'application, ajouté à cela l'abondance de ces feuilles dans notre région et la facilité de les obtenir.

Dans ce travail nous avons étudiés l'effet des conditions d'élaboration (le temps de gélification et la concentration) sur les propriétés structurales des NPs de ZnO, suivie par la caractérisation et l'évaluation de leurs propriétés.

Pour sélectionner les bonnes conditions d'élaborations nous avons divisés ce travail en deux parties, la première partie consiste à appliquer le protocole de synthèse des nanoparticules de ZnO via la voie verte en fonction du changement des conditions d'élaboration (concentration et le temps de gélification), dans la deuxième partie, une évaluation des propriétés structurale, physique et chimique ont été procédés par le biais d'une série de techniques de caractérisations.

IV-1 Synthèse des nanoparticules de ZnO par extrait des feuilles de Phoenix dactylifera.L:

Dans l'objectif de synthétiser des NPs d'oxyde de zinc en utilisant l'extrait des feuilles de Phoenix dactylifera.L de la région de OUED SOUF . Nous avons tenté d'évaluer l'effet de la concentration de l'acétate de zinc et le temps de gélification sur les propriétés des nanostructures.

Des feuilles de Phoenix dactylifera.L ont été collectées, nettoyées et séchées sous l'ombre, puis broyées avec un robot électrique, 100 g de poudre des feuilles ont été agité dans 1 litre d'eau distillée, pendant 24 heures à température ambiante suivie par une filtration en raison de récupérer un extrait de couleur vert.

L'évaluation de l'influence de la quantité de l'acétate de Zinc utilisé lors de préparation des ZnO-NPs sur leurs propriétés structurales passe par la préparation de huit concentrations du sel métallique 0.01,0.05,0.1,0.2,0.3,0.4,0.5 et 0.6 (mol/L) ont versé chacun dans 100 ml d'extrait.

Le mélange est chauffé pendant 1 heures à une température de 54°C avec une agitation en continue suivi par une analyse UV-vis Figure IV.1.

Dans un deuxième temps, nous avons préparé 6 solutions d'acétate de zinc 0.4mol/L versé chacun dans 100 mL d'extrait. Chaque mélange réactionnel a été chauffé pendant 0.5 h, 1h, 1.5h, 2h, 3h respectivement à une température de 64°C sous une agitation en continue en vu d'étudier l'influence du temps de la réaction sur les paramètres structuraux des nanostructures.

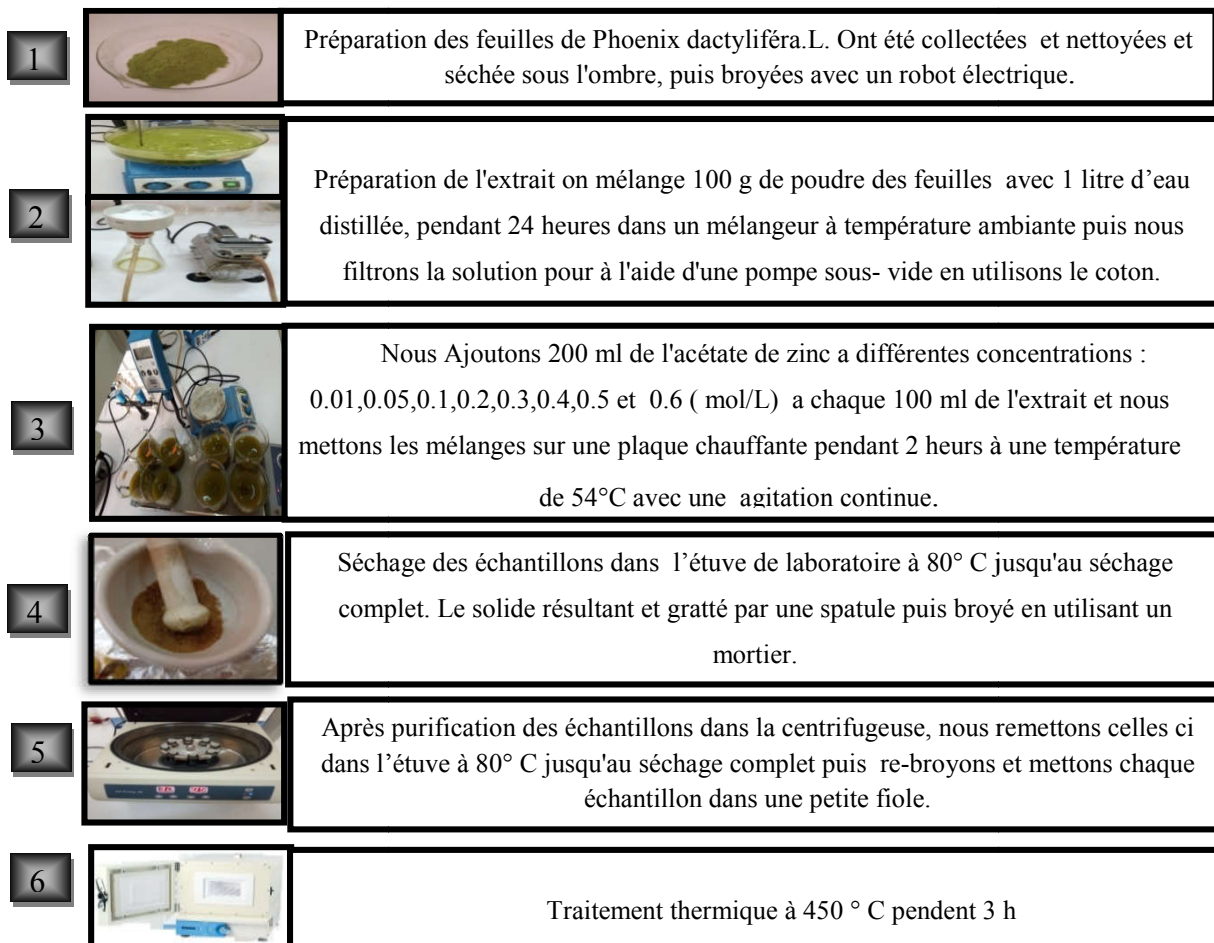


Figure IV.1 Etapes de la premier expérience (effet de la concentration de l'acétate de zinc).

Pour suivre ces étapes nous avons utilisés plusieurs produits et matériels que nous mentionnerons au suivant.

IV-2 Produits et matériels utilisés:

- ✓ **Acétate de Zinc:** ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Masse Molaire 219.49 g/mol, densité: 1.735 g/cm³, Apparence: Solide blanc) [41].
- ✓ **L'eau distillée**
- ✓ **La fibre végétale:** La fibre végétale utilisée est d'origine du palmier dattier Phoenix dactylifera (zone de djamaa Oued Souf. sud Algérien). "les folioles de palmier dattier sont riches en composés phénoliques en particulier les flavonoïdes" [63].



Figure IV.2 Palmier Dattier (Phoenix dactylifera . L)

- ✓ Bêcher + Pot de laboratoire 2 L + Bouteille
- ✓ Boîtes de pétrie
- ✓ Barreau aimanté Balance
- ✓ Spatule
- ✓ Étuve
- ✓ Four
- ✓ Bêcher 500 ml
- ✓ Éprouvette graduée
- ✓ Des tubes plastiques 5 - 10 ml
- ✓ Agitateur + plaque chauffant
- ✓ Balance électrique (± 0.0001)
- ✓ Pompe sous vide

- ✓ Centrifugeuse
- ✓ Spectrophotomètre Uv-Vis, Infrarouges et Diffractomètre des rayons X
- ✓ Cotton
- ✓ Thermomètre

IV-3 Effet de la concentration de l'acétate de Zinc:

L'élaboration d'une série d'échantillons de ZnO en fonction de la concentration du sel métallique (Zn(Ac)) est une étape déterminante. Pour atteindre a cette objectif des feuilles de Phoenix ont été collecté, nettoyé et bien séchées à l'ombre, puis broyées à l'aide d'un robot électrique jusqu'à l'obtention d'une poudre fine, 100 g de cette poudre a été dissoute dans 1 litre d'eau distillée pendant 24 heures sous agitation magnétique à température ambiante, suivie par une filtration du mélange à l'aide d'une pompe sous vide.

Chaque 200 ml d'acétate de zinc a différentes concentrations à savoir 0.01, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 et 0.6 (mol/L) ont été additionné a 100 ml de l'extrait déjà préparer, chauffés à 54 °C sous agitation pendant 1 heures à la fin le solide a été filtré et le filtrat a subit une analyse spectral par UV-vis. Les solides récupérés ont été lavé plusieurs fois par l'eau distillée, puis un recuit a été effectué à 450° C pendant 3 heures.[64]

Ces échantillons ont été examiné par une série de techniques d'analyses structurales; la spectroscopie infrarouge en et la DRX en vu de confirmé leurs synthèse avec UV-vis en vu de calculé leurs énergie de gap.

IV- 3.1 Caractérisations structurale par diffraction des rayons X:

La vérification de la formation des nanoparticules cristallines de ZnO conduit a une analyse de nos poudres par DRX.

Cette analyse a été réalisé en utilisant un diffractomètre de rayonnement X provenant de l'émission K_{α} du cuivre, d'une longueur d'onde $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$. les résultats obtenue sont présentés dans a figures IV.3.

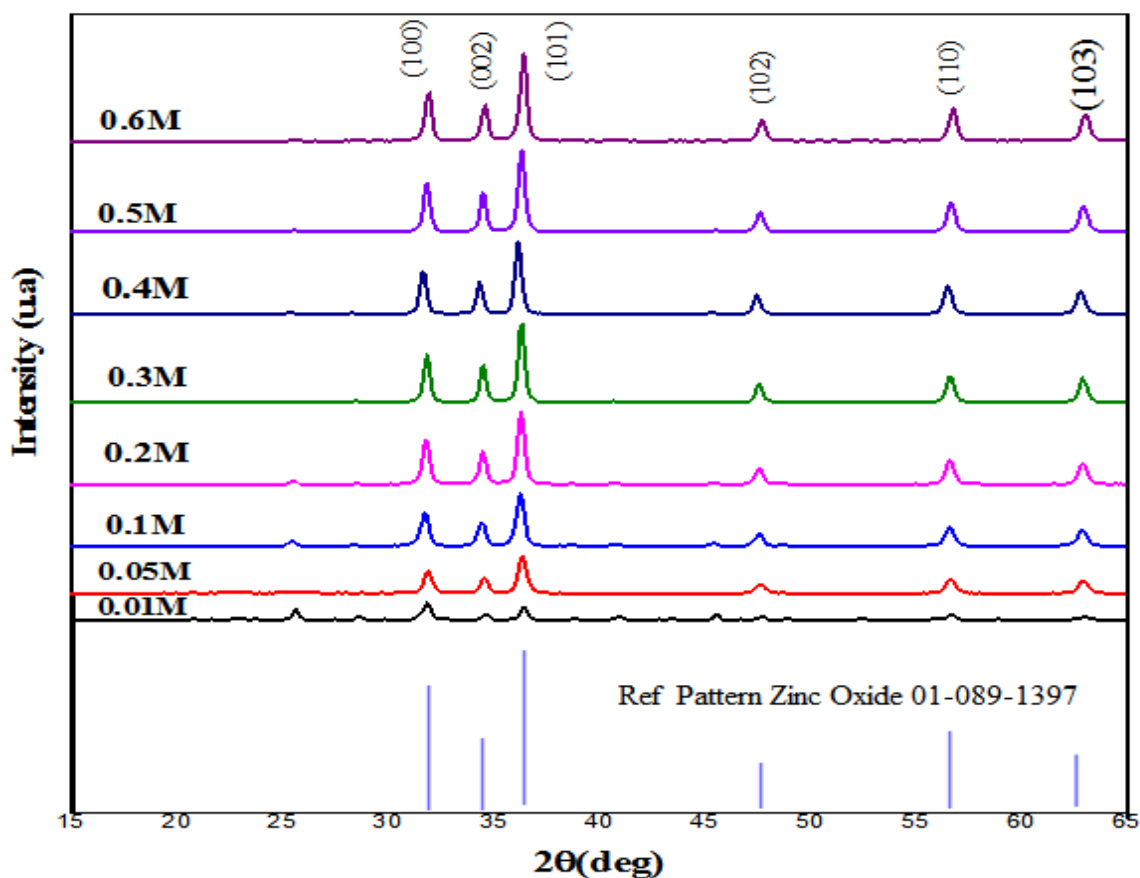


Figure IV.3 Spectres DRX de la poudre bio synthétisée a différente concentration d'acétate de zinc.

Des pics caractéristique des ZnO-NPs ont été observé lors de l'analyse par DRX (figure IV.3).

Ces spectres ont été comparé avec les données standard utilisant des fichiers JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) en vu de confirment ainsi la formation des nanoparticules figure B.1 et B.2 annexe (figure de référence).

Il est facile a remarquer que ces pics sont placées à les même coordonnées horizontales (ou 2θ) avec différentes intensité qui signifie que tous les échantillons ont la même phase cristalline et la masse du sel métallique influe uniquement sur la taille des nanoparticules élaborés. Cette remarque se manifeste par l'augmentation de l'intensité des pics caractéristiques relativement

avec l'accroissement de la concentration de l'acétate de zinc jusqu'à 0.3M, puis se stabilise. Ce résultat explique clairement le seuil de la concentration de l'acétate de zinc demandé pour avoir le maximum de nanoparticules de ZnO.

En accord avec la littérature, ces nanoparticules présentent une structure poly cristalline de ZnO, et aucune phase additionnelle n'était détectée. L'indexation des raies de diffraction donne les plans cristallographiques suivants (100), (002), (101), (102), (110) et (103) typique de la structure hexagonale de ZnO. Les paramètres de maille a, b et c sont rassemblés dans le tableau IV.1.

En vue de calculer la taille de la nanoparticule en fait appelée à la formule de Scherrer (III-2).

Ou on prend le plus intense pic qui correspond à l'orientation (101), ce dernier permis de mesurer la largeur à mi-hauteur et l'angle de contact par le biais du logiciel 'Origin 9' (Figure IV.4)

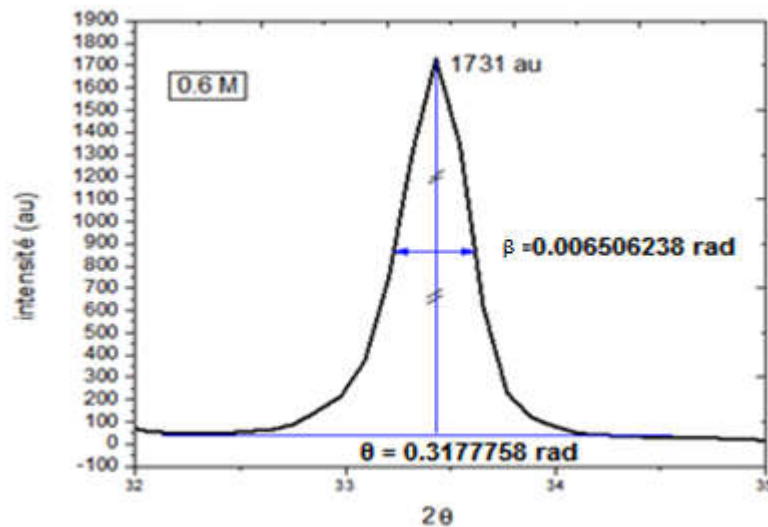


Figure IV.4 Illustration montrant la largeur à mi-hauteur et l'angle de contact. le plus grand (pour la concentration 0.6 M d'acétate de zinc).

D'après la formule (III-2) de Scherrer on a :

$\theta = 0.3177758 \text{ rad}$, $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ et $\beta = 0.006506238 \text{ rad}$

$$\Phi = \frac{0.9 * 0.15406}{0.006506238 * \cos 0.3177758}$$

$\Phi = 22.43 \text{ nm}$

Les tailles des nanoparticules de ZnO calculée par la formule de Scherrer sont présentées dans le tableau suivant.

Tableau IV.1 Paramètres structuraux des échantillons de ZnO-NPs à différentes concentrations d'acétate de zinc

Concentration (mol/l)	Taille des grains (nm)	a = b (Å°)	c (Å°)	c/a
0.01	20.19	3.2427	5.1768	1.5964
0.05	17.25	3.2379	5.1872	1.6020
0.1	18.46	3.2526	5.2052	1.6003
0.2	21.00	3.2471	5.1979	1.6008
0.3	22.72	3.2439	5.1948	1.6014
0.4	22.30	3.2599	5.2171	1.6004
0.5	22.23	3.2434	5.1944	1.6015
0.6	21.99	3.2360	5.1820	1.6016

IV- 3.2 Caractérisations optiques :

IV- 3.2.a spectroscopie infrarouge:

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) permet d'obtenir des informations sur le groupement fonctionnel des nanoparticules à partir des modes de vibration des liaisons de l'oxyde de zinc avec les vibrations correspondant à la phase organique préexistante dans nos échantillons. Les figures suivantes présentent les spectres de transmittance infrarouge des solutions de différentes concentrations:

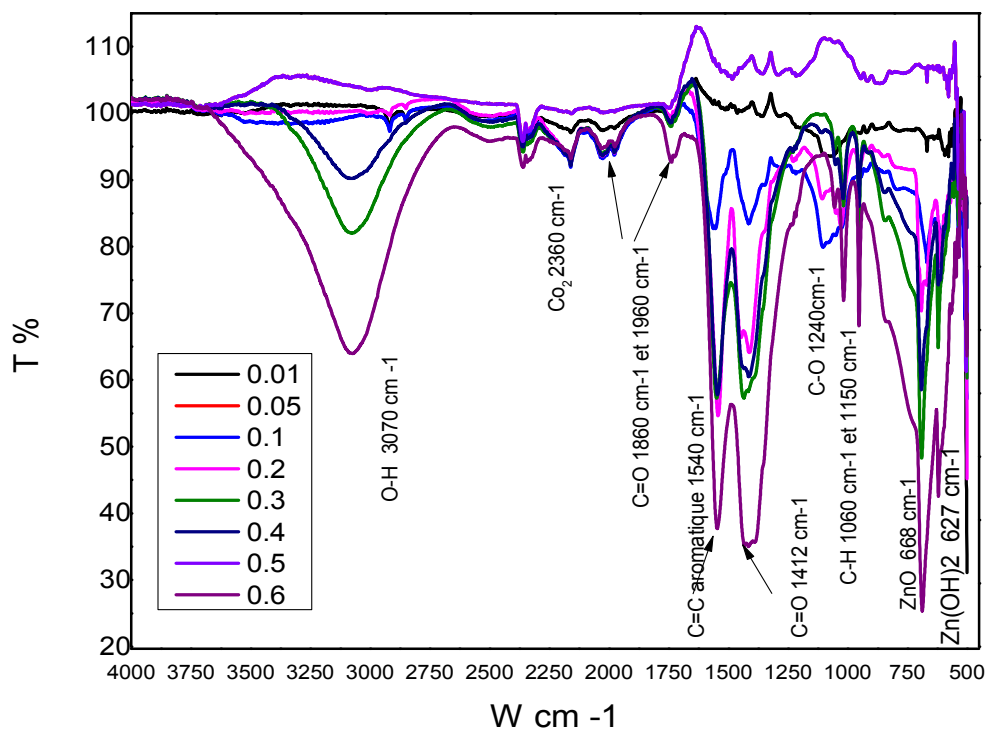


Figure IV.5 Spectres de transmission (IR) pour des échantillons ZnO-NPs de différentes concentrations d'acétate de zinc.

Il est très remarquable, l'apparition d'un petit pic à 668 cm^{-1} correspond à la vibration de liaison ZnO caractérisant nos nanoparticules (Figure IV.5), ce dernier et juste adjacent à un intense pic à 627 cm^{-1} correspond à la formation de la phase Zn(OH)_2 [65, 66], avec une série de bandes étaler sur le long du spectre correspondant à la phase organique dans nos échantillons (Tableau IV.1) qui influe sur la position des bandes de transmission par interaction [41, 54, 61, 67, 68].

Ces dernières études ont démontré l'influence des interactions entre la phase organique et inorganique (ZnO), remarqué par plusieurs études antérieurs récapituler sur le tableau suivant:

Tableau IV.2 Positions des bandes de vibrations et leur attributions pour les échantillons ZnO-NPs a différentes concentrations d'acétate de zinc

Pics observées	Bonde correspondent	Attributions	Référence
3070	3100 – 3030	O – H	[69]
2360	2336-2370	CO ₂	[41, 68, 70] [71]
1960	1700-2000	C=O	[67, 72]
1860	1860	C=O	[73]
1540	1400-1600	C=C aromatique	[72]
1412	1422	C=O	[72]
1240	1040-1250	C-O	[73]
1150	1000-1177	C-H	[73]
1060	1000-1177	C-H	[71] [74]
510 , 668, 670	509 , 666 , 671	ZnO	[61]
627	640	Zn(OH) ₂	[65, 66]
556 , 579 , 830	556, 579, 830	ZnO	[67]
536, 540 , 622	540 , 622	ZnO	[35]

Un recuit du produit synthétisé est une étape déterminante, dans l'objectif d'augmenter la cristallinité, d'éliminer la partie organique et d'accroître la phase ZnO dont ayant une longueur d'onde 668 cm⁻¹ en faveur de la phase Zn(OH)₂ (Figure IV.6), Certains études ont montré que le Zn(OH)₂ peut être facilement transformé en ZnO cristallin à des températures supérieures à 70 °C par le mécanisme de la précipitation de dissolution [75].

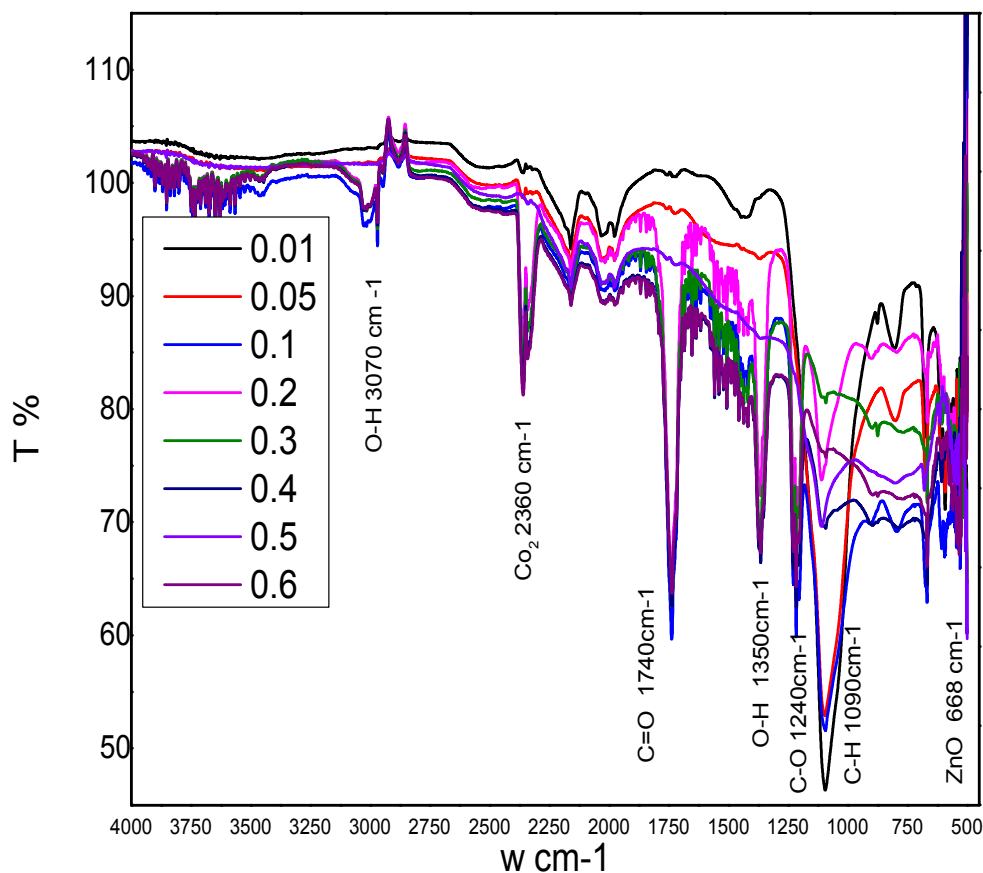


Figure IV.6 Spectres de transmission (IR) pour des échantillons ZnO-NPs de différentes concentrations d'acétate de zinc traités thermiquement à 450 ° C.

Ces observations ont été illustré par plusieurs chercheurs, qui ont démontré l'influence du temps de recuit sur la l'élimination de la phase amorphe, organique et l'augmentation de la phase ZnO (Tableau IV.3).

Tableau IV.3 Positions des bandes de vibrations et leur attributions pour les échantillons ZnO-NPs a différent concentration d'acétate de zinc traitées thermiquement a 450 °C.

Pics observées	Bonde correspondent	Attributions	Référence
3070	3100 – 3030	O – H	[69]
2360	2336-2370	CO ₂	[41, 68, 70] [71]
1740	1700-2000	C=O	[72] [67]
1350	1100-1350	C-O	[73]
1240	1040-1250	C-O	[73]
1090	1000-1177	C-H	[71] [74]
668	666 , 668 , 671	ZnO	[61]

- ✚ Le spectre IR des nanoparticules présente une large absorption pic à 3070 cm⁻¹ qui peut être attribués à l'absorption caractéristique de la fonction O-H [54, 67, 69, 76], avec une bande d'absorption à 2360 cm⁻¹ peut être est attribué au dioxyde de carbone (CO₂). [41, 68, 70] [71]. Par contre les pics à 1960, 1860 et 1412 cm⁻¹ sont dus à la vibration de la liaison (C=O). [67, 72] [73] . Les pics compris entre 1060 et 1150 cm⁻¹ sont dus à la vibration de la liaison C-H [71] [73] [74], avec les pics compris entre 510 et 668 cm⁻¹ confirme la formation de la liaison Zn–O. [67] [61] [35]. Juste adjacent à un intense pic a 627 cm⁻¹ correspond a la formation de la phase Zn(OH)₂ [65, 66].
- ✚ La caractérisation spectroscopique par IR a donc permis de révéler toutes les liaisons chimiques existant dans les nanoparticules de ZnO, ces liaisons sont similaires pour tous les échantillons en particulier la liaison de Zn-O qui révèle la bonne stabilité des nanoparticules synthétisées.

IV- 3-1.b- Spectroscopie UV-vis:

La figure IV.7 montre les spectres d'absorption des nanoparticules de ZnO en fonction de la concentration du précurseur.

Ces mesures ont été réalisées en raison de tirer les différentes zones de transmission de nos échantillons, le domaine d'absorption qui seront utilisées par la suite lors de calcul des énergies de gap.

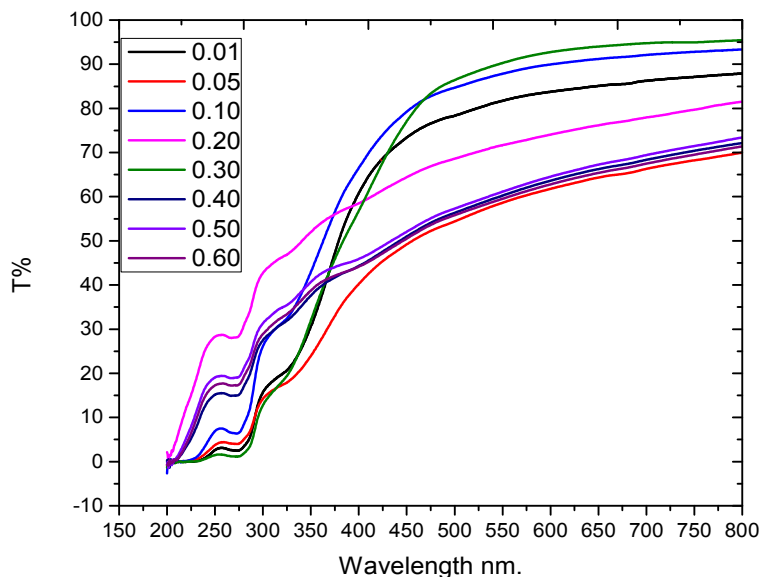


Figure IV.7 Spectres de transmission (UV-vis) des échantillons ZnO-NPs en fonction de la concentrations de l'acétate de zinc.

La transmission moyenne des nanoparticules de ZnO pour chaque concentration de l'acétate de zinc est portée dans le Tableau IV.4.

L'analyse par spectroscopie UV-vis révèle une série de bande de transmittance indiquant la faible transmission de nos nanoparticules dans le domaine UV-vis ($\lambda < 400$ nm), est du à la transition électronique inter bande (valence et conduction caractéristique des semi-conducteurs).

Signalons que toutes les solutions (nanoparticules dispersés dans l'eau distillé) possédant une transparence moyenne compris entre 62.24% aller à 90.05 % dans la région du visible allant de 400 nm à 800 nm.

La limite d'absorption relevée sur le spectre des NPs de ZnO (à 400 nm) est due au fait que le ZnO est un semi-conducteur à gap directe.

L'exploitation de ces spectres de transmittance permettent la déduction du gap d'énergie des nos échantillons, qui ont été calculées et tracés par la méthode de la dérivée seconde, à partir des courbes de la Figure suivante:

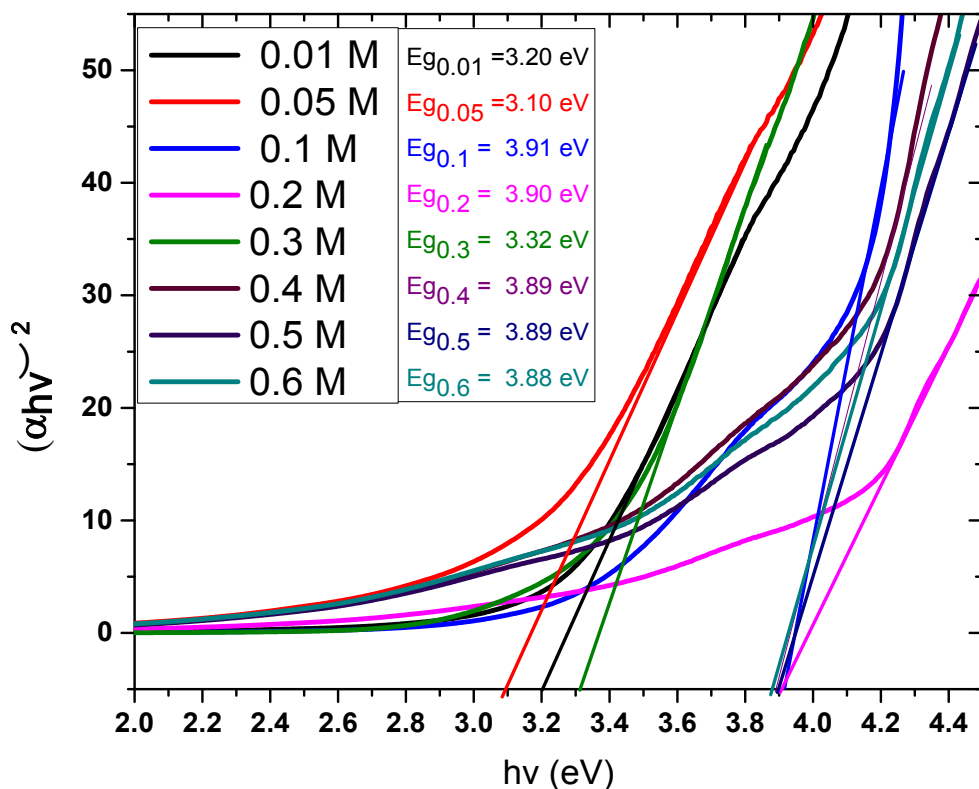


Figure IV.8 Détermination de l'énergie de gap des échantillons ZnO-NPs en fonction de la concentrations d'acétate de zinc.

La compréhension du phénomène d'absorption est basée sur la transition directe des électrons de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC). Cette transition s'accompagne en général de création de phonons. Une vision simple basée sur l'interaction des électrons avec les phonons, a été avancée pour prendre compte de l'effet de la concentration du précurseur sur la singularité d'absorption autour du gap.

Les valeurs du gap optique des nanocristallines de ZnO, avec les propriétés structurales, en fonction des différentes concentrations d'acétate de zinc ont été plotées dans le tableau IV.4. Qui regroupe les informations optique et structurale des nanoparticules de ZnO et le poids des poudre

obtenue par le synthèse vert a différentes concentrations à savoir 0.01, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 et 0.6 (mol/L) d'acétate de zinc.

Tableau IV.4 Données optiques et structurales extraites des spectres DRX et UV-vis des nanoparticules de ZnO bio synthétisée en fonction de la concentration d'acétate de zinc.

[AZ] mol/l	β (rad)	θ (rad)	h k l	Φ (nm)	Taille moy nm	a=b (A°)	c (A°)	c/a	Poids (g)	T _{moy} (%)	Eg eV
0.01	0.008976403	0.2778562	(100)	16.06	20.19	3.2427	5.1768	1.5964	0.1969	82.88	3.20
	0.007261268	0.3021726	(002)	20.00							
	0.006609562	0.3179364	(101)	22.08							
	0.006383193	0.4165036	(102)	23.75							
	0.00826937	0.4946823	(110)	19.05							
0.05	0.008319112	0.2782863	(100)	17.33	17.25	3.2379	5.1872	1.6020	0.4349	62.24	3.10
	0.007700218	0.3015508	(002)	18.86							
	0.008007222	0.3173334	(101)	18.23							
	0.009602802	0.4156977	(102)	15.78							
	0.009818873	0.4944474	(110)	16.04							
0.1	0.008099026	0.2769883	(100)	17.80	18.46	3.2526	5.2052	1.6003	0.3108	90.05	3.91
	0.00773687	0.3004751	(002)	18.76							
	0.008044572	0.3164547	(101)	18.14							
	0.007590262	0.4150952	(102)	19.96							
	0.008926486	0.4939253	(110)	17.64							
0.2	0.006247406	0.2774692	(100)	23.08	21.00	3.2471	5.1979	1.6008	0.5847	74.85	3.9
	0.00630378	0.3009073	(002)	23.03							
	0.007083593	0.3167087	(101)	20.60							
	0.007775791	0.4152366	(102)	19.49							
	0.008373566	0.4939894	(110)	18.81							
0.3	0.006201329	0.2777516	(100)	23.25	22.72	3.2439	5.1948	1.6014	2.1834	88.86	3.32
	0.005902354	0.3010973	(002)	24.60							
	0.006309365	0.3168603	(101)	23.13							
	0.00680277	0.4152812	(102)	22.28							
	0.007735474	0.4942205	(110)	20.36							
0.4	0.006412165	0.2763514	(100)	22.48	22.30	3.2599	5.2171	1.6004	1.6027	64.21	3.89
	0.006025051	0.2997652	(002)	24.09							
	0.006613227	0.3156031	(101)	22.06							
	0.006604849	0.4142162	(102)	22.93							
	0.007895695	0.4931805	(110)	19.94							
0.5	0.006547254	0.2777976	(100)	22.02	22.23	3.2434	5.1944	1.6015	1.8731	65.29	3.89
	0.005745449	0.3011171	(002)	25.27							
	0.006685135	0.3169947	(101)	21.83							
	0.006973114	0.4155895	(102)	21.73							
	0.007760607	0.4944444	(110)	20.30							
0.6	0.006326644	0.2784661	(100)	22.79	21.99	3.236	5.182	1.6016	1.8724	63.50	3.88
	0.006257529	0.3018335	(002)	23.21							
	0.006506238	0.3177758	(101)	22.43							
	0.007218158	0.4162406	(102)	21.00							
	0.007676482	0.4951938	(110)	20.53							

Il est important de souligner que la variation de la concentration du précurseur influe significativement sur la taille des nanoparticules, le rendement de la réaction et l'énergie de gap des nanoparticules.

Les figures IV.9 , IV.10 et IV.11 représente la variation de la taille , le poids de la poudre et l'énergie de gap en fonction de la concentration.

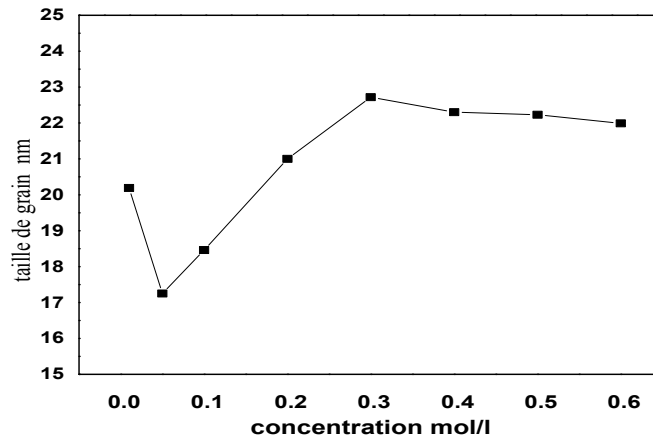


Figure IV.9 Variation de la taille des nanoparticule de ZnO en fonction de la concentration de l'acétate de zinc.

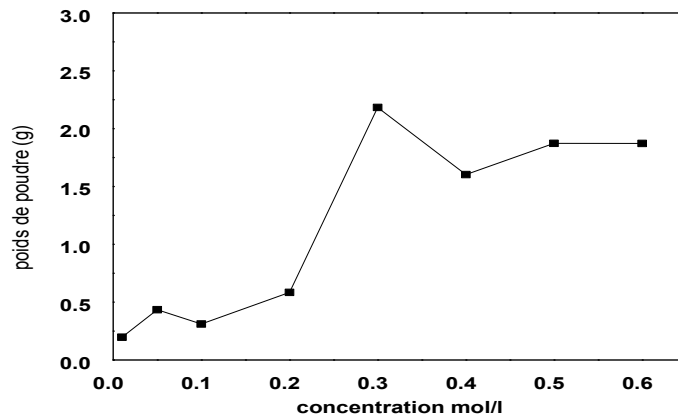


Figure IV.10 Variation de poids des poudres synthétisées en fonction de la concentration de l'acétate de zinc.

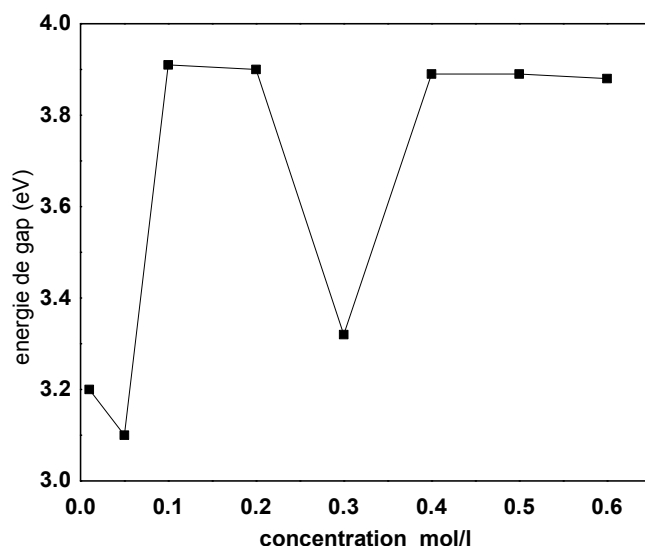


Figure IV.11 Evolution du gap optique des nanoparticules de ZnO en fonction de la concentration de l'acétate de zinc.

Ce procédé de synthèse conduit à l'élaboration des nanoparticules de tous les échelons avec une taille inférieure à 100 nm nous a permis de tirer plusieurs remarques à savoir :

- ✚ L'évolution de la taille des ZnO-NP est inversement proportionnelle à l'augmentation de la concentration de l'acétate de Zinc jusqu'à $C = 0.1 \text{ mol/l}$ puis augmente linéairement avec l'augmentation de la concentration d'acétate de zinc jusqu'à 0.3 M et à la fin se stabilise quelque soit l'augmentation de la quantité de sel métallique ajouté.
- ✚ De la même manière le rendement de la poudre synthétisée augmente progressivement en fonction de la concentration d'acétate de zinc jusqu'à $C = 0.3 \text{ mol/l}$ puis diminue légèrement indiquant l'indépendance du rendement par rapport à la C.
- ✚ La raison de l'augmentation de la taille des grains et le rendement de la poudre synthétisée peut être due à l'augmentation du nombre d'ions zinc, qui réagit avec l'extrait. Jusqu'à atteindre la saturation, ce qui a conduit à l'arrêt de l'augmentation de la taille et le rendement de la poudre synthétisée

- ✚ Il nous apparaît que la concentration d'acétate de zinc joue un rôle majeur dans la production et la stabilité des NP d'oxyde de zinc et que La variation de la concentration en acétate de zinc nous permet de contrôler la taille et la forme des nanoparticules de ZnO.
- ✚ De leur part, le gap optique varie avec la variation de la concentration de l'acétate de zinc, ou se dernier varié de façon aléatoire entre 3.1 eV et 3.91 eV ce qui nous indique que le gap optique est gouverné par le désordre dans nos échantillons (Figure IV.11).

IV- 4: Effet du temps de gélification:

Dans cette partie notre objectif est d'étudier l'effet du temps de gélification sur les propriétés optiques et structurales de ZnO et déterminer le temps optimal, répondant à une meilleur cristallinité avec peut être une taille de grain assez fine. Le protocole de synthèse est similaire au précédent en agissant uniquement sur la variation du temps de gélification.

Nous avons tenté de fabriquer des nanoparticules de ZnO à une concentration de 0.4 M d'acétate de Zinc dans 100 mL d'extrait à 64°C en fonction du temps de gélification: 0.5, 1, 1.5, 2, 3 et 4 h avant traitement thermique à 450 ° C et de comparé les propriétés structurales et optiques de ces nanostructures.

IV- 4.1 Caractérisations structurale par diffraction des rayons X:

La vérification de la formation des nanoparticules cristallines de ZnO conduit a une analyse de nos poudres par DRX.

Cette analyse a été faite en utilisant un diffractomètre de rayonnement X provenant de l'émission K_{α} du cuivre, d'une longueur d'onde $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$. les résultats obtenue sont présentés dans a figures IV.12.

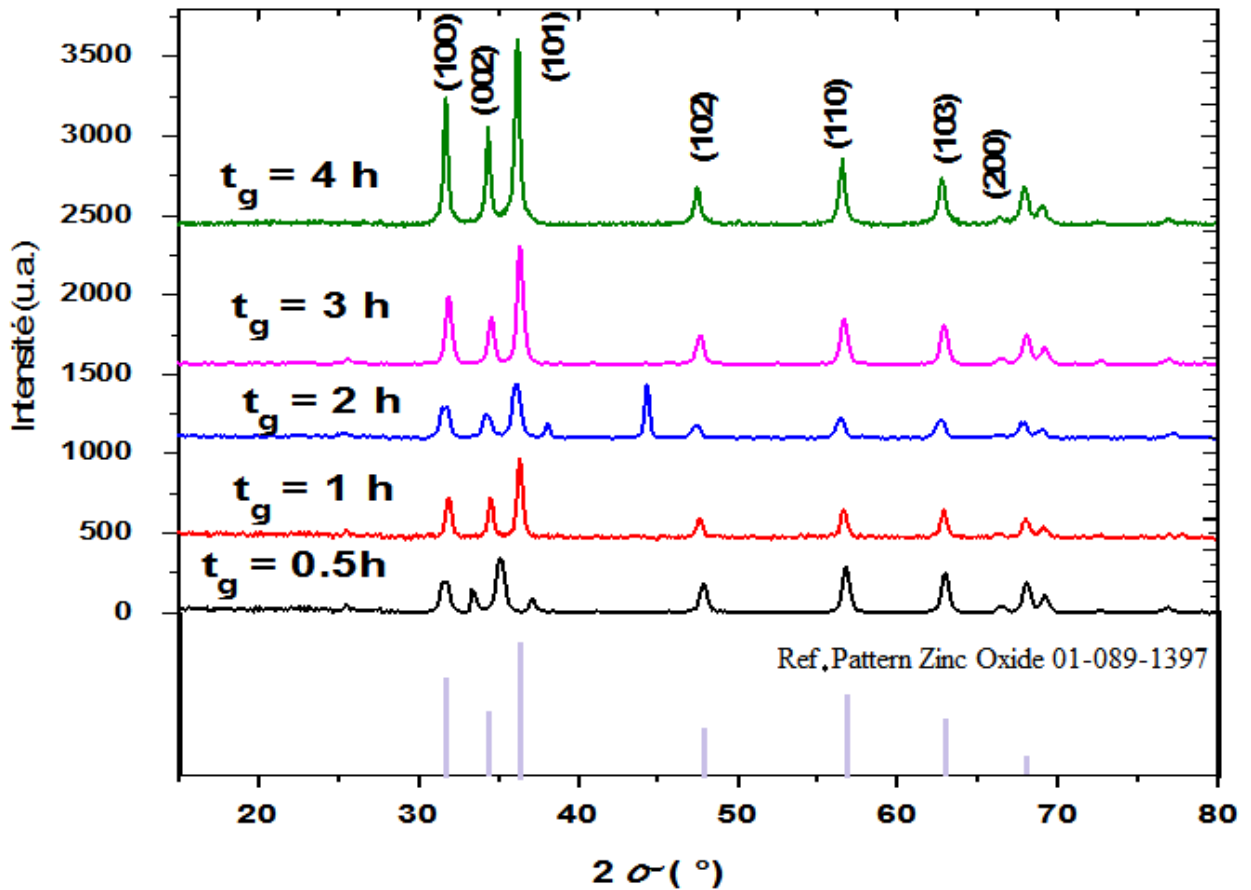


Figure IV.12 Spectres DRX de la poudre bio synthétisée a une série de temps de gélification.

Comme ces mentionné ci-dessus les pics DRX des échantillon de la figure IV.12 sont apparié avec le données standard utilisant des fichiers JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) pour l'analyse de phase qualitative **figure B.2**et **B.2** annexe (figure de référence). ces pics sont placées approximativement à les même coordonnés horizontales (ou 2θ).

Il est facile a remarquer que l'intensité des pics augmente clairement avec l'accroissement de temps de gélification. Ce résultats explique clairement que le temps de gélification a une relation directe avec l'intensité des pics .

Ces nanoparticules présentent une structure poly cristalline de ZnO, et aucune phase additionnelle n'était détectée. L'indexation des raies de diffraction donne les plans

cristallographiques suivants (100), (002), (101), (102), (110) et (103) de la structure hexagonal de ZnO de paramètres de maille a, b et c rassembler dans le tableaux IV.5.

En vu de calculer la taille de la nanoparticule en fait appelle a la formule de Scherrer (III-2).

Ou on prend le plus intense pic qui correspondent a l'orientation (101), ce dernier permis de calculer la largeur à mi-hauteur et : l'angle de contact par le biais du logiciel 'Origin 9' comme il est mentionné dans la Figure IV.13

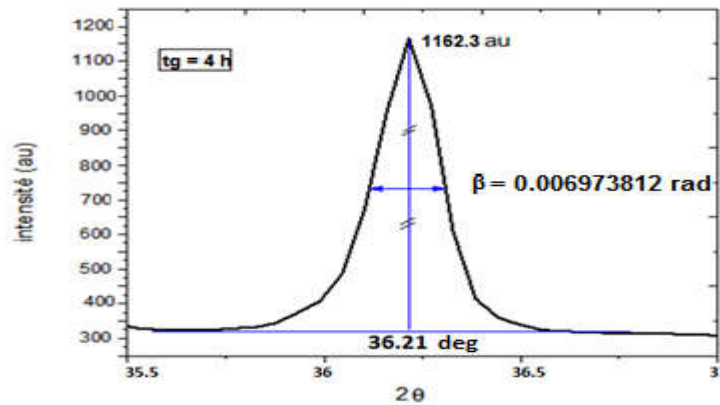


Figure IV.13 Illustration montrant la largeur à mi-hauteur et l'angle de contact. le plus grand (pour un temps de gélification 4h).

D'après la figure (IV.14) et la formule (III-2) de Scherrer on a :

$$\theta = 0.3158303 \text{ rad} , \lambda = 0.15406 \text{ nm} \text{ et } \beta = 0.006973812 \text{ rad}$$

$$\Phi = \frac{0.9 * 0.15406}{0.006973812 * \cos 0.003158303}$$

$$\Phi = 20.92 \text{ nm}$$

La taille des nanoparticules de ZnO calculée par la formule de Scherrer sont regroupées dans le Tableau IV.5.

Tableau IV.5 Paramètres structuraux des échantillons de ZnO-NPs à différents temps de gélifications

Temps de gélification (h)	Taille des grains (nm)	a = b (Å°)	c (Å°)	c/a
0.5	16.64	3.261	5.109	1.5667
1	20.47	3.239	5.191	1.6028
2	14.12	3.261	5.226	1.6023
3	17.25	3.238	5.187	1.6020
4	20.72	3.256	5.215	1.6016

IV- 4.2 Caractérisations optique :

IV- 4.2.a Spectroscopie infra-rouge:

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) permet d'obtenir des informations sur le groupement fonctionnel des nanoparticules à partir des modes de vibration des liaisons en présence dans l'oxyde de zinc et dans la couche d'organique de surface. Les figures suivantes présente le spectre d'absorption infrarouge des solutions élaborées de différents temps de gélification (à des conditions standard) en fonction de la longueur d'onde avant et après l'exposition a un traitement thermique à 450°C:

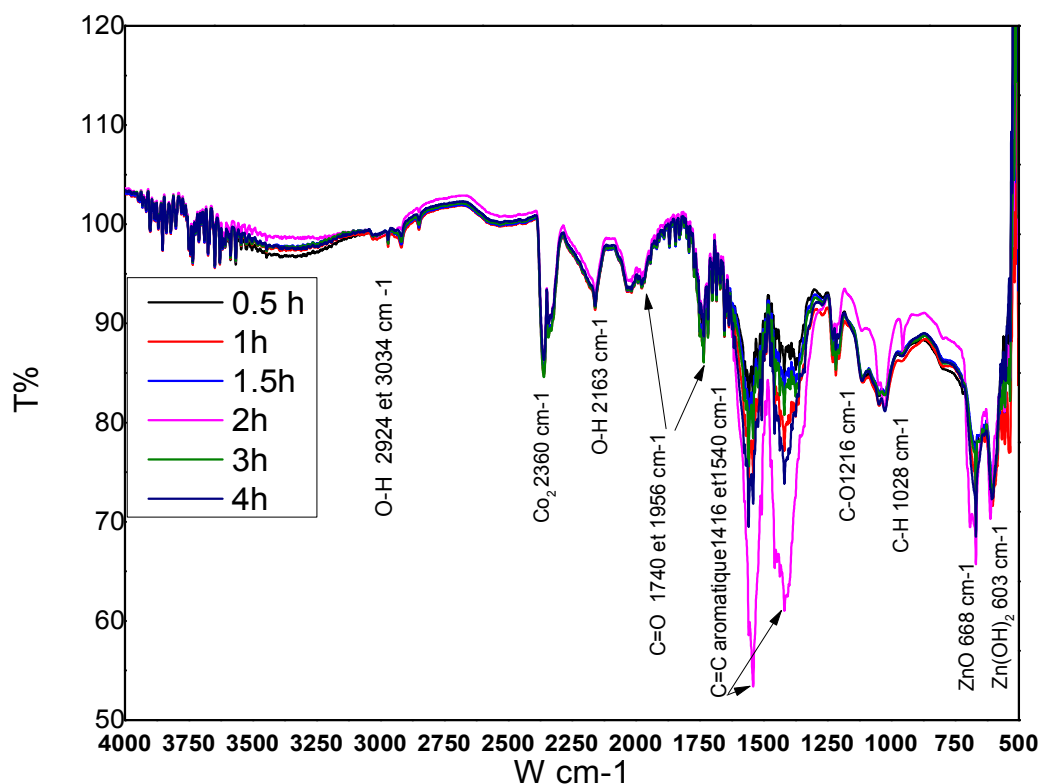


Figure IV.14 Spectres de transmission (IR) pour des échantillons ZnO-NPs de différents temps de gélifications.

Il est très remarquable, l'apparition d'un petit pic à 668 cm^{-1} qui correspond à la vibration de liaison ZnO caractérisant nos nanoparticules (Figure IV.14), ce dernier et juste adjacent à un intense pic à 603 cm^{-1} correspond à la formation de la phase Zn(OH)_2 [65, 66], avec une série de bandes étalées sur le long du spectre correspondant à la phase organique dans nos échantillons (Tableau IV.4) qui influe sur la position des bandes de transmission par interaction [41, 67, 68, 70, 72] [71], Ces dernières études ont démontré l'influence des interactions entre la phase organique et inorganique (ZnO), remarqué par plusieurs études antérieures récapitulées sur le tableau suivant:

Tableau IV.6 Positions des bandes de vibrations et leur attributions pour les échantillons ZnO-NPs a différent temps de gélification.

Pics observées	Bonde correspondent	Attributions	Référence
2924, 3034	2924,3030 – 3100	O – H	[69]
2360	2336-2370	CO ₂	[41, 68, 70] [71]
2163	2163	O-H	[69]
1740, 1956	1700-2000	C=O	[67, 72]
1416, 1540	1400-1600	C=C aromatique	[72]
1216	1040-1250	C-O	[73]
1028, 1150	1000-1177	C-H	[73] [71] [74]
603	640	Zn(OH) ₂	[65, 66]
668	666 , 671	ZnO	[61]

Un recuit du produit synthétisé est une étape déterminante, dans l'objectif d'augmenter la cristallinité, d'éliminer la partie organique et d'accroître la phase ZnO dont ayant une longueur d'onde 668 cm⁻¹ en faveur de la phase Zn(OH)₂ (Figure IV.15).

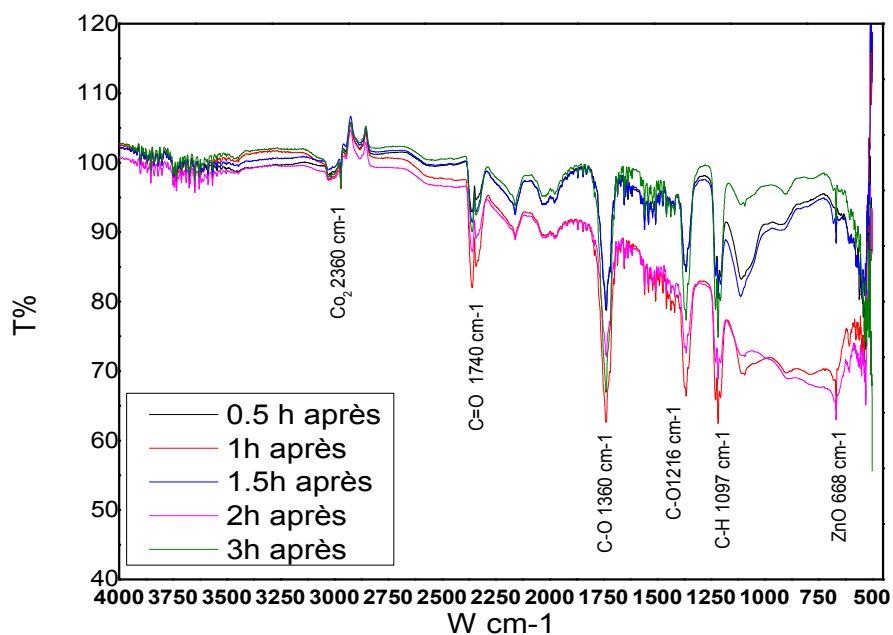


Figure IV.15 Spectres de transmission (IR) pour des échantillons ZnO-NPs de différents temps de gélifications traités thermiquement à 450 ° C.

On se basons sur des études faite par des chercheurs [41, 68, 70] [71], les positions des bandes de vibrations en $[\text{cm}^{-1}]$ de nos échantillons observées dans les mesures infrarouges (Figure IV.15) identique avec ces études. Les résultats sont motionnés sur le tableau suivant:

Tableau IV.7 Positions des bandes de vibrations et leur attributions pour les échantillons ZnO-NPs a différent temps de gélification traitées thermiquement a 450 °C

Pics observées	Bonde correspondent	Attributions	Référence
2360	2336-2370	CO ₂	[41, 68, 70] [71]
1740	1700-2000	C=O	[67, 72]
1350	1100-1350	C-O	[73]
1216	1040-1250	C-O	[73]
1097	1000-1177	C-H	[73] [71] [74]
603, 668	666 , 671	ZnO	[61]

L'analyse par FTIR des échantillons ZnO-NPs ainsi que l'extrait ont données une série de pics à savoir: une faible absorption à 2924 et 2360 cm^{-1} qui peut être attribués aux vibration des groupes (O – H) [69], avec une bande d'absorption au voisinage de 2360 cm^{-1} probablement due au dioxyde de carbone (CO₂) [41, 68, 70] [71]. Les pics à 1740, 1956 et 1412 cm^{-1} sont dus à la vibration de la fonction (C=O). [67, 72] . Cependant les pics compris entre 1416, 1540 cm^{-1} sont due à la présence de la liaison C=C aromatique [72], qu'il disparaissent après recuit, ainsi que les bandes comprises entre 1028, 1150 cm^{-1} peut être attribué à la présence de la fonction C-H [73] [71] [74].

Toutefois, les pics à 668 cm^{-1} est caractéristique de la liaison Zn–O [61] adjacent à un intense pic a 603 cm^{-1} correspond a la formation de la phase Zn(OH)₂ [65, 66] Quelques pics non résolus de précipité peut être due au certaines impuretés.

Il est important a signalé que les résultats des spectres infrarouges après recuit des échantillons donne des pics qui indique la présence des liaisons organique implique l'insuffisance de temps de recuit ou bien la contamination de nos échantillons dans le four au cours de recuit.

La caractérisation spectroscopique par IR a permis de révéler toutes les liaisons chimiques existant dans les nanoparticule de ZnO , ces liaisons sont similaires pour tous les échantillons en

particulier la liaison Zn-O, avec également les liaisons hydroxyde et oxyde de carbone, qui peut être dues aux conditions de préparation.

IV- 4-1.b Spectroscopie UV-vis:

La figure IV.16 montre les spectres d'absorption des nanoparticules de ZnO en fonction de la concentration du précurseur.

Ces mesures ont été réalisées en raison de tirer les différentes zones de transmission de nos échantillons, le domaine d'absorption qui seront utilisées par la suite lors de calculer des énergies de gap.

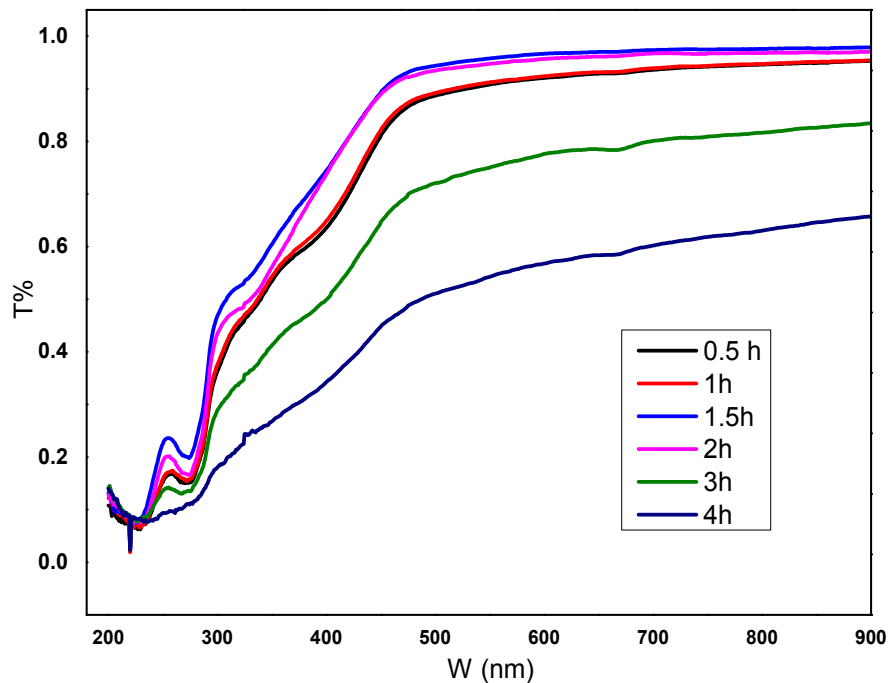


Figure IV.16 Spectres de transmission (UV-vis) des échantillons ZnO-NPs en fonction du temps de gélification.

Les transmissions moyennes des nanoparticules de ZnO en fonction des temps de gélification (aux conditions standard) sont portées dans le Tableau IV.8.

On remarque une région de faible transmission correspond à l'absorption fondamentale ($\lambda < 400$ nm) dans les nanoparticule de ZnO, est du à la transition électronique inter bande.

Toutes les solutions possédant une transparence moyenne compris entre 58% allé à 96 % dans la région du visible allant de 400 nm à 800 nm.

La limite d'absorption relevée sur le spectre des NPs de ZnO (à 400 nm) est due au fait que le ZnO est un semi-conducteur à gap directe.

L'exploitation de ces spectres de transmittance permettent la déduction du gap d'énergie des nos échantillons, qui ont été calculées et tracés par la méthode de la dérivée seconde, à partir des courbes de la Figure suivante:

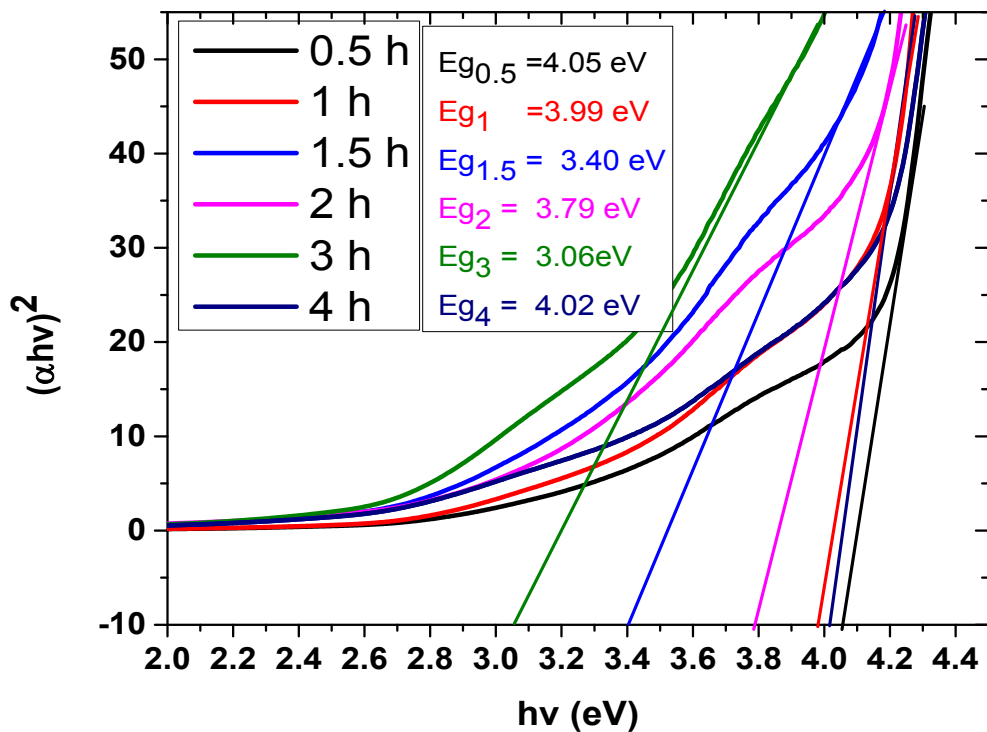


Figure IV.17 Détermination de l'énergie de gap des échantillons ZnO-NPs en fonction des différents temps de gélification

L'exploitation des courbes $(\alpha hv)^2 = f(hv)$ permettent la déduction des gaps énergétiques de nos échantillons qui ont été plotés dans le tableau IV. 8 avec les donnés optique, structurales et le poids des poudres obtenue par le synthèse vert des nanoparticules de ZnO a 0.4 M d'acétate de zinc dans 100 mL d'extrait à 64°C pendant d'une série de temps de gélification à savoir 0.5, 1, 2, 3 et 4 h traitées thermiquement à 450 ° C pendant 3 h .

Tableau IV.8 Données optiques et structurales extraites des spectres DRX et UV-vis des nanoparticules de ZnO bio synthétisée en fonction des temps de gélification.

Temps de gélification h	β (rad)	θ (rad)	Φ (nm)	Orientation h k l	Taille moy (nm)	a=b (Å°)	c (Å°)	c/a	Poids (g)	T moy (%)	Eg eV
0.5	0.011566297	0.2762409	12.46	(100)	16.64	3.261	5.109	1.5667	0.5734	92.36	4.05
	0.00941483	0.417597	16.11	(102)							
	0.009729512	0.4955635	16.20	(110)							
	0.009502969	0.5498053	17.11	(103)							
	0.007842637	0.593851	21.33	(112)							
1	0.007220776	0.2782144	19.97	(100)	20.47	3.239	5.191	1.6028	0.5959	92.41	3.99
	0.006380924	0.3013223	22.75	(002)							
	0.007119547	0.3171909	20.50	(101)							
	0.007516609	0.4154702	20.16	(102)							
	0.008294677	0.4943055	18.99	(110)							
1.5	-	-	-	-	-	-	-	-	0.6191	96.33	3.40
2	0.011784114	0.2762403	12.23	(100)	14.12	3.261	5.226	1.6023	1.9279	96.20	3.79
	0.010094286	0.2992655	14.37	(002)							
	0.010038261	0.3152968	14.53	(101)							
	0.010409318	0.4136487	14.55	(102)							
	0.010555577	0.49253	14.91	(110)							
3	0.008409345	0.2782873	17.15	(100)	17.25	3.238	5.187	1.6020	0.6241	78.09	3.06
	0.007605098	0.3015521	19.09	(002)							
	0.00813114	0.3173366	17.95	(101)							
	0.009476091	0.4156994	15.99	(102)							
	0.009807529	0.4944454	16.06	(110)							
4	0.006039014	0.2766741	23.87	(100)	20.72	3.256	5.215	1.6016	0.5698	58.25	4.02
	0.00643852	0.2998774	22.54	(002)							
	0.006973812	0.3158303	20.92	(101)							
	0.008444427	0.4143387	17.94	(102)							
	0.008573755	0.4933878	18.36	(110)							

- La figure IV.18 , IV.19 et IV.20 représente la variation de la taille , le poids de la poudre et Eg en fonction de temps de gélification.
- Il est très claire que la taille des grains de tous les échantillons élaborés varie en fonction du temps de gélification.
- En effet la variation de la taille des ZnO-NPs en fonction de temps de gélification suit un modèle sinusoïdale ou la taille des grains augmente avec l'augmentation de t_g puis diminue jusqu'à $t_g = 2h$ puis réaugmente une deuxième fois linéairement avec l'augmentation de temps de gélification (Figure IV.18).

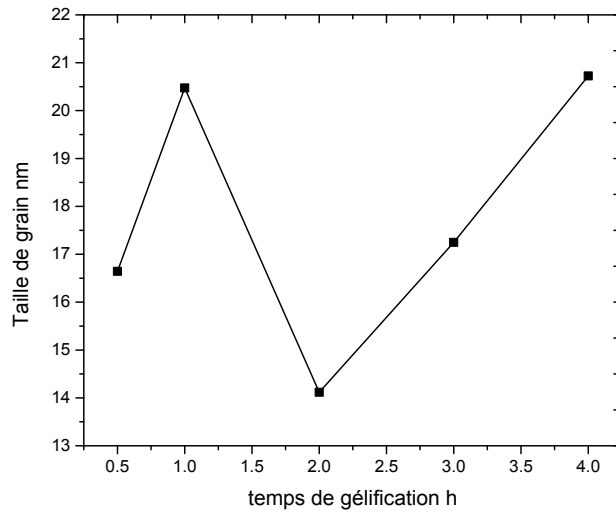


Figure IV.18 Variation de la taille des nanoparticules de ZnO en fonction des temps de gélification.

- Contrairement au précédente, l'évolution du poids de poudre en fonction du temps de gélification suit une courbe gaussienne, ou le maximum de poids est atteint au temps de gélification = 2h (figure IV.19).
- La cause possible de la variation de la taille des grains et de rendement de la poudre synthétisé est due au changement du temps de gélification. Plus ce dernier augmente, plus le temps de réaction est important, ce qui implique la formation supplémentaires des grains et une bonne cristallisation.

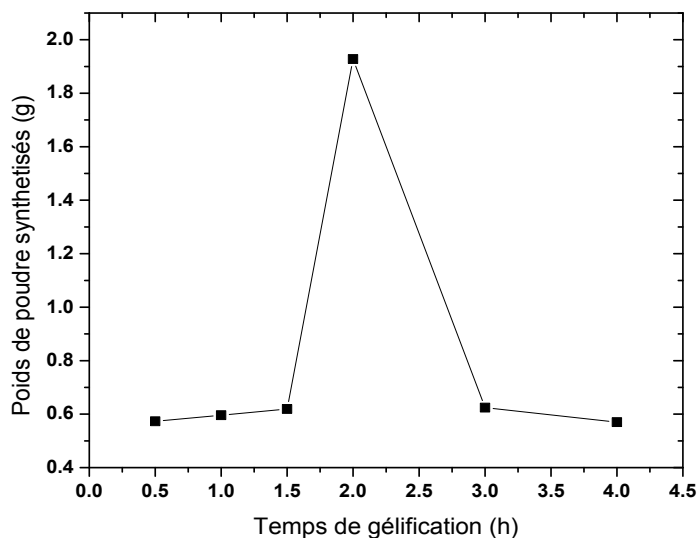


Figure IV.19 Variation de poids de poudre synthétisée en fonction de temps de gélification.

Les variations du gap optique suivent un modèle inversé que celle du poids de la poudre, c'est à dire une gaussienne inversé ou l'énergie de gap diminue linéairement en fonction du temps est atteint 3.06 eV a $t_g = 3h$ puis réaugmente (figure IV.20).

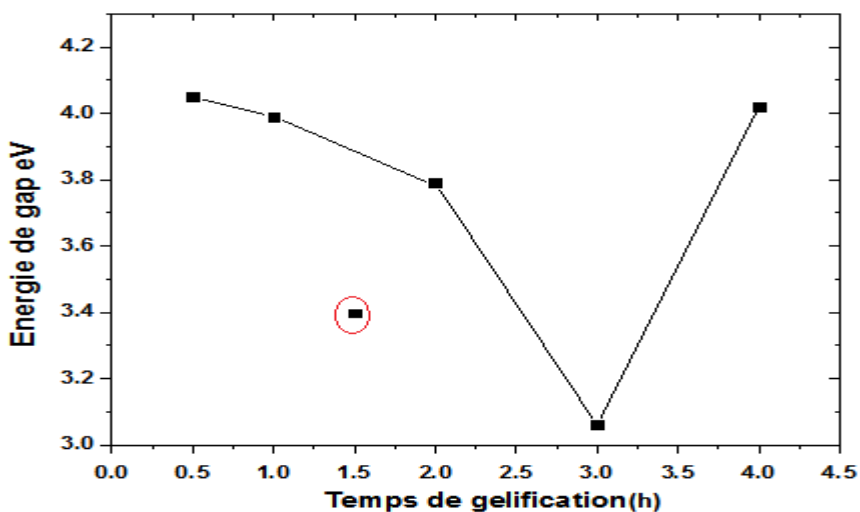


Figure IV.20 Evolution du gap optique grain des nanoparticules de ZnO en fonction de temps de gélification

IV-5 Conclusion:

Dans ce chapitre, Nous avons optimisé les paramètres expérimentaux appropriés lors de la préparation des nanoparticules d'oxyde de Zinc en utilisant des différentes concentrations d'acétate Zinc en première lieu suivi par l'influence du temps de gélification sur le rendement de la réaction et la taille des grains synthétisés.

Ces nanomatériaux ont été caractérisés par une série de techniques d'analyse à savoir DRX, FTIR et UV-vis pour déterminer les propriétés optiques et structurale des nos échantillons et de corrélais les paramètres expérimentaux avec les propriétés structurales et optiques des nanoparticules.

CONCLUSION GENERALE:

La synthèse verte des nanoparticules de ZnO à l'aide de l'extrait des feuilles de Phoenix dactylifera. L est non seulement respectueuse de l'environnement mais fournit un moyen facile, simple et efficace pour synthétiser des nanoparticules d'oxyde de Zinc. Grâce à ce procédé de préparation, les problèmes de pollution de l'environnement ont été évités et des nanoparticules de ZnO ont été obtenues aux propriétés structurales et optiques varié selon les conditions opératoires.

L'un des buts de cette thèse était de caractériser la microstructure des poudre élaborés par la biosynthèse, afin de nous permettre de sélectionner les conditions d'élaborations les mieux adaptées à la préparation des nanoparticules de ZnO, pour que la taille de ces nanoparticules soit la plus fine possible.

La première partie de notre travail a donc porté sur la préparation par voie verte des nanostructures de ZnO avec étude de l'effet de quelques condition d'élaboration. Les résultats obtenus sont en général en très bon accord avec celles de {Matinise, N et al. (2017) [54], Vidya, C et al. (2017) [55]}.

Ces résultats montre que les particules prouvent être synthétisées dans des conditions bien définies qui poussent vers la formation des nanoparticules de ZnO ayant une variation de taille (de 14.12 à 22.72 (nm)) avec une structure hexagonale de type wurtzite.

La deuxième partie est consacré a la présentation et la discussion des résultats obtenue à partir des études menées sur nos échantillons, en utilisant les méthodes de caractérisations suivantes: la difractions des rayons X (DRX), spectroscopie L'ultraviolet, l'infrarouge à transformation de Fourier (IRTF) pour sélectionner les bonnes conditions d'élaborations.

On mentionne qu'à 0.4 M d'acétate de zinc dans 100 mL d'extrait à $T_g = 64^\circ\text{C}$ pendant un temps de gélification 1 h après traitement thermique à 450°C pendant 3 h les nanoparticules obtenues présentent la taille la plus fine avec un rendement appréciable.

L'analyse par UV-Vis, a permis de mettre en évidence la zone d'absorption des nanoparticules au voisinage de 250 nm domaine approprié à l'absorption des semi-conducteurs.

L'analyse par spectroscopie IR a permis de révéler toutes les liaisons chimiques existantes dans nos échantillons, ces liaisons sont similaires pour tous les échantillons. On note en

particulier les liaisons Zn-O qui se révèle dans le parti inorganique du spectre IR exactement à 668 cm^{-1} pour tous les échantillons à différentes concentrations d'acétate de Zinc et de différents temps de gélification.

Ajoutons au précédent la présence de pics indiquons la présence d'une partie organique après recuit. Cette remarque nous pousse à faire des études poussés en vue de quantifié la quantité de la partie organique dans les grains.

L'analyse par DRX, a permis d'identifié les propriétés structurales et de calculer la taille des grains de nos échenillions élaborées, cette dernière est inférieur à 100 nm confirmons la taille nano des grains.

Les spectres DRX présentent des pics dans les positions correspondantes aux plans (100), (002), (101), (102), (110), (103) et (200) témoigne la structure hexagonale de type wurtzite des nanoparticule de ZnO.

L'intensité des pics augmente clairement avec l'accroissement de temps de gélification, ce qui explique que le temps de gélification a un effet important sur la taille des NPs élaborés.

Avec ces remarque on peu ajouté que la taille de la particule augmente presque linéairement avec la concentration d'acétate de zinc jusqu'a $C = 0.3\text{ mol/l}$ puis se stabilise linéairement en fonction de la concentration.

Références bibliographiques

1. Hapiuk, D., *Nanostructured ZnO : experimental study of the self-organization of nanoparticles and numerical simulations of the doping in expanded phases*. 2013, Université Claude Bernard - Lyon I.
2. Sofiani, Z., *Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO*. 2007, Université d'Angers.
3. Özgür, Ü., et al., *A comprehensive review of ZnO materials and devices*. Journal of applied physics, 2005. **98**(4): p. 11.
4. ZARGOU, S., *ELABORATION DE NANOPARTICULES HYBRIDES PAR LA METHODE CITRATE: FONCTIONNALISATION ET CARACTERISATION*. 2012.
5. Elkaiem, A., *Contribution au Développement des Matériaux Nano-Composites à Base de ZnO et Polymère Etude Structural et Optique*. 2015.
6. Abdelghani, B., *Caractérisation structurale et optique De nanocristaux de ZnO*. 2013.
7. Wang, N., Y. Cai, and R. Zhang, *Growth of nanowires*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2008. **60**(1-6): p. 1-51.
8. El-Hachmi, B., *Caractérisation structurale et optique de couches minces formées par des agrégats des nanocristaux de ZnO*.
9. Yamna, M.N.N.B., *Propriétés optoélectroniques de l'oxyde de zinc préparé chimiquement, phénomènes d'adsorption et application à la détection des gaz*. 2013.
10. Taïnoff, D., *Influence des défauts sur les propriétés optiques et électroniques des nanoparticules de ZnO*. 2009, Université Claude Bernard-Lyon I.
11. Tolbert, S. and A. Alivisatos, *Size dependence of a first order solid-solid phase transition: the wurtzite to rock salt transformation in CdSe nanocrystals*. Science, 1994. **265**(5170): p. 373-376.
12. Muthukumar, S., et al., *Selective MOCVD growth of ZnO nanotips*. IEEE Transactions on Nanotechnology, 2003. **2**(1): p. 50-54.
13. Claude Ostiguy, B.R., Catherine Woods ,Brigitte Soucy, *Les nanoparticules de synthèse Connaissances actuelles sur les risques et les mesures de prévention en SST*. 2010.
14. Rupasingh, R.-A.-T.P., *dissolution and aggregation of zinc oxide nanoparticles at circumneutral pH; a study of size effects in the presence and absence of citric acid*. 2011.
15. Xia, T.K., M.; Liang, M.; Mandler, L.; Gilbert, B.; Shi, H.; Yeh, J. I.; and J.I.N. Zink, A. E., *Comparison of the mechanism of toxicity of zinc oxide and cerium oxide nanoparticles based on dissolution and oxidative stress properties*. hhs public access, 2008: p. 2, 2121-2134.
16. Tabet, A., *Optimisation des conditions d'élaboration (température de substrat et distance bec-substrat) des films minces de ZnO par spray*. 2013, Université Mohamed Khider-Biskra.

17. Uikey, P. and K. Vishwakarma, *Review of zinc oxide (ZnO) nanoparticles applications and properties*. International Journal of Emerging Technology in Computer Science & Electronics, 2016. **21**(2): p. 239.
18. BENSMAIN, F., *Etude théorique sur les applications actuelles du ZnO et les dopages possibles sur ce matériau*. 2015.
19. Boroumand Moghaddam, A., et al., *Eco-friendly formulated zinc oxide nanoparticles: induction of cell cycle arrest and apoptosis in the MCF-7 cancer cell line*. Genes, 2017. **8**(10): p. 281.
20. Wei, S., J. Lian, and H. Wu, *Annealing effect on the photoluminescence properties of ZnO nanorod array prepared by a PLD-assistant wet chemical method*. Materials Characterization, 2010. **61**(11): p. 1239-1244.
21. Srivastava, V., D. Gusain, and Y.C. Sharma, *Synthesis, characterization and application of zinc oxide nanoparticles (n-ZnO)*. Ceramics International, 2013. **39**(8): p. 9803-9808.
22. Rani, S., et al., *Synthesis of nanocrystalline ZnO powder via sol-gel route for dye-sensitized solar cells*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2008. **92**(12): p. 1639-1645.
23. Uthanna, S., et al., *Structure-composition-property dependence in reactive magnetron sputtered ZnO thin films*. Optical materials, 2002. **19**(4): p. 461-469.
24. Oudrhiri Hassani, F., *Couches minces d'oxydes spinelles et de nanocomposites spinelle-CuO à propriétés semi-conductrices destinées à la réalisation de capteurs de gaz*. 2009, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier.
25. Kumar, B.V., et al., *ZnO nanoparticle as catalyst for efficient green one-pot synthesis of coumarins through Knoevenagel condensation*. Journal of Chemical Sciences, 2011. **123**(5): p. 615-621.
26. Yang, K., et al., *ZnO nanotube arrays as biosensors for glucose*. The Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(47): p. 20169-20172.
27. Suresh, D., et al., *Green synthesis of multifunctional zinc oxide (ZnO) nanoparticles using Cassia fistula plant extract and their photodegradative, antioxidant and antibacterial activities*. Materials Science in Semiconductor Processing, 2015. **31**: p. 446-454.
28. BAJJOU, O., *Methodes-de-synthese-des-nanomateriaux*.
29. Mouici, L., Z. Benyessad, and R. Aitout, *Synthèse chimique et caractérisation des nanoparticules Cu, Ag et Ag-Cu en présence de l'extrait de la plante de romarin: Application antibactérienne et à l'électrooxydation de l'hydrazine*. 2015.
30. ast_visu, i.c.f.P.V.d.l.A. and ت.ه. الصفحة, *Nanoparticules par pyrolyse laser - Iramis - CEA*. 2018.
31. Maya, L., et al., *Gold oxide as precursor to gold/silica nanocomposites*. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena, 1996. **14**(1): p. 15-21.
32. Ledoux, G., et al. *Host size effects on optical properties of Y2O3: Eu3+ and Gd2O3: Eu3+ nanoparticles synthesized by laser pyrolysis*. in *Solid State Phenomena*. 2007. Trans Tech Publ.
33. Diouf, M., *Synthèse de nanoparticules par ablation laser en liquide et étude de leurs propriétés optiques*. 2012, Université Claude Bernard-Lyon I.

-
34. Ozerov, I., et al., *Production of gas phase zinc oxide nanoclusters by pulsed laser ablation*. Applied Surface Science, 2005. **247**(1-4): p. 1-7.
 35. Rim, G., *Étude des propriétés de l'oxyde de zinc non dopé et dopé*. 2017.
 36. Yang, L. *Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu*. 2012. Littoral.
 37. Ayachi, A.A., *Synthèse des nanoparticules d'oxydes métalliques pour des applications photocatalytiques solaires*. 2015.
 38. Pan, H., et al., *Preparation and Characteristics of Nb 5+, Ta 5+/TiO 2 Nanoscale Powders by Sol-Gel Process Using TiCl 3*. Journal of sol-gel science and technology, 2005. **34**(1): p. 63-69.
 39. Murillo, G.C., et al., *Study of the substrate influence in ZnO nanowires oriented growth*. Procedia Materials Science, 2015. **8**: p. 630-634.
 40. Sönmezoğlu, S., et al., *Synthesis and characterization of tellurium-doped CdO nanoparticles thin films by sol-gel method*. Journal of sol-gel science and technology, 2013. **67**(1): p. 97-104.
 41. Arab, L., *Elaboration par différentes méthodes et étude optique de poudres nanocristallines de ZnO pur et dopé par différents oxydes*. 2012.
 42. Chelouche, S., *Propriétés des fenêtres optiques ZnO: Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS*. 2018.
 43. Hafri, S., *Etude de la croissance des nanostructures de ZnO déposées par le technique spray ultrasonique*. mémoire de magister, univ. Mohamed Boudiaf Oran, 2015.
 44. Philip, D., *Honey mediated green synthesis of gold nanoparticles*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2009. **73**(4): p. 650-653.
 45. Philip, D., *Honey mediated green synthesis of silver nanoparticles*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2010. **75**(3): p. 1078-1081.
 46. Sangeetha, G., S. Rajeshwari, and R. Venckatesh, *Green synthesis of zinc oxide nanoparticles by aloe barbadensis miller leaf extract: Structure and optical properties*. Materials Research Bulletin, 2011. **46**(12): p. 2560-2566.
 47. Aromal, S.A. and D. Philip, *Green synthesis of gold nanoparticles using Trigonella foenum-graecum and its size-dependent catalytic activity*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2012. **97**: p. 1-5.
 48. Yallappa, S., et al., *Microwave assisted rapid synthesis and biological evaluation of stable copper nanoparticles using T. arjuna bark extract*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2013. **110**: p. 108-115.
 49. Sastry, A., et al., *Large-scale green synthesis of Cu nanoparticles*. Environmental chemistry letters, 2013. **11**(2): p. 183-187.
 50. Reddy, N.J., et al., *Evaluation of antioxidant, antibacterial and cytotoxic effects of green synthesized silver nanoparticles by Piper longum fruit*. Materials Science and Engineering: C, 2014. **34**: p. 115-122.
-

51. Sadeghi, B. and F. Gholamhoseinpoor, *A study on the stability and green synthesis of silver nanoparticles using Ziziphora tenuior (Zt) extract at room temperature*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2015. **134**: p. 310-315.
52. Kumari, M.M., J. Jacob, and D. Philip, *Green synthesis and applications of Au–Ag bimetallic nanoparticles*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2015. **137**: p. 185-192.
53. Yew, Y.P., et al., *Green synthesis of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles using seaweed (Kappaphycus alvarezii) extract*. Nanoscale research letters, 2016. **11**(1): p. 276.
54. Matinise, N., et al., *ZnO nanoparticles via Moringa oleifera green synthesis: Physical properties & mechanism of formation*. Applied Surface Science, 2017. **406**: p. 339-347.
55. Vidya, C., et al., *Hazard free green synthesis of ZnO nano-photo-catalyst using Artocarpus Heterophyllus leaf extract for the degradation of Congo red dye in water treatment applications*. Journal of environmental chemical engineering, 2017. **5**(4): p. 3172-3180.
56. Siripireddy, B. and B.K. Mandal, *Facile green synthesis of zinc oxide nanoparticles by Eucalyptus globulus and their photocatalytic and antioxidant activity*. Advanced Powder Technology, 2017. **28**(3): p. 785-797.
57. Mouet, T., *Etude et caractérisation des structures MIS sur InP et des nanostructures à base de ZnO*. 2011.
58. sali, H., *Étude de la croissance des nanostructures de ZnO déposées par la technique spray ultrasonique*. 2015.
59. Medjnoun, K., *Etude et réalisation de semi-conducteurs transparents ZnO dopé vanadium et oxyde de vanadium en couches minces pour applications photovoltaïques*. 2015, Université Mouloud Mammeri.
60. Fateh, M.M., *Elaboration et caractérisations de l'alumine par sol-gel*. 2017.
61. المطعمة (الزنك دراسة الخصائص الفيزيائية للأغشية الرقيقة ZnO) باللائثانوم (و المرسبة بتقنية رذاذ الانحلال الحراري La), خولة م لأكسيد. 2016.
62. Zhour, K., *Elaboration et Caractérisation des nanopoudres de ZnO par Voie Chimique Sol-gel*. 2014.
63. Said, T.H., *Etude ethnobotanique, activité antioxydante et analyse phytochimique de quelques cultivars de palmier dattier (Phoenix dactylifera L.) du Sud-Est Algérien*. 2010, Université d'Oran1-Ahmed Ben Bella.
64. Barani, D., et al., *green synthesis of zno nanoparticles using phoenix dactylifera. l leaf extract: effect of zinc acetate concentration on the type of product*. Digest Journal of Nanomaterials & Biostructures (DJNB), 2019. **14**(3).
65. Dhanam, M. and B. Kavitha, *Influence of tea (complexing agent) on the structural properties of cbd zns thin films*. Chalcogenide Letters, 2009. **6**(7).
66. Lekiket, H., *Elaboration et caractérisation des films ZnS par bain chimique*. 2016.
67. Hellal, M., *Elaboration et caractérisation des couches minces nanocristallines*.
68. Zhour, K., *Elaboration et Caractérisation des nanopoudres de ZnO par Voie Chimique Sol-gel*. 2014.
69. Larkin, P., *Infrared and Raman spectroscopy: principles and spectral interpretation*. 2017: Elsevier.

70. Helali, K., *Modélisation d'une cellule photovoltaïque: Etude comparative*. 2012, Université Mouloud Mammeri.
71. Smith, B.C., *Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy*. 2011: CRC press.
72. unckow, *ch5_spectroscopie_el_*. terminale.
73. Pavia, D.L., et al., *Introduction to spectroscopy*. 2008: Cengage Learning.
74. Zeng, H., et al., *Composition/structural evolution and optical properties of ZnO/Zn nanoparticles by laser ablation in liquid media*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005. **109**(39): p. 18260-18266.
75. Piva, D., et al., *Antibacterial and photocatalytic activity of ZnO nanoparticles from Zn (OH) 2 dehydrated by azeotropic distillation, freeze drying, and ethanol washing*. *Advanced Powder Technology*, 2017. **28**(2): p. 463-472.
76. Biémont, E., *Spectroscopie moléculaire: structures moléculaires et analyse spectrale*. 2008: De Boeck Supérieur.

Annexe

A. PRESENTATION GENERALE SUR LES POLYPHENOLS

A.1 Définition:

Le terme "composés phénoliques" est utilisé pour tous les produits chimiques dont la composition contient un noyau aromatique, portant un ou plusieurs groupes hydroxyle. Il peut être constitué d'un phénol ou de deux cycles benzéniques reliés par un hétérocycle.[1]

Ils prennent une importance croissante, notamment grâce à leurs nombreux effets bénéfiques dans divers domaines d'application. Ils sont souvent associés en structures complexes généralement de haut P.M. Ils constituent le principe actif de nombreuses plantes médicinales. On les trouve, d'une manière générale, dans toutes les plantes, où ils peuvent être localisés dans diverses parties de la plante: racines, tiges, bois, feuilles, fleurs et fruit.[2].

A.2 Classification des Polyphénols

La classification des polyphénols est basée essentiellement sur la structure, le nombre de noyaux aromatiques et les éléments structuraux qui lient ces noyaux. On peut distinguer deux catégories :

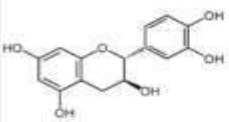
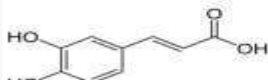
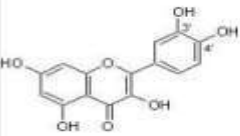
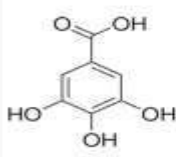
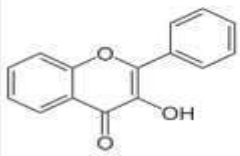
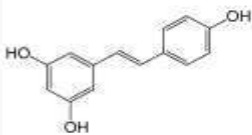
Flavonoïdes	Non Flavonoïdes
<p><u>Flavanols</u></p>  <p><i>Catéchine</i></p>	<p><u>Acides Hydroxycinnamiques</u></p>  <p><i>Acide Caféique</i></p>
<p><u>Anthocyanidols</u></p>  <p><i>Anthocyanone (hétéroside des anthocyanidols)</i></p>	<p><u>Acides Hydroxybenzoïques</u></p>  <p><i>Acide Gallique (élément constitutif des tannins)</i></p>
<p><u>Flavonols</u></p>  <p><i>Structure de Base</i></p>	<p><u>Stilbènes</u></p>  <p><i>Resvératrol</i></p>

Figure A.1: classification des polyphénols. [3]

A.3 Propriétés des polyphénols:

- Donneurs et accepteurs de liaisons hydrogène (OH du phénol : acide)
- Caractère anti oxydant et piégeage des radicaux libres
- Chélation des ions métalliques (fer, cuivre, zinc,...)
- Solubilité: solvants polaires (selon leur structure).[2]

A.4 Applications des polyphénols

Les polyphénols peuvent être appliqué dans divers domaine, le tableau suivant illustre l'essentiel de ces domaines.

Tableau A.1 Importance des polyphénols. [2]

Polyphénols	Utilisations
Flavonols	Luttent contre la sénescence cérébrale, propriétés neurosédatives, antispasmodiques, antioxydants, anti-inflammatoires, diurétiques
Anthocyane	Utilisés dans les troubles de fragilité capillaire, antiseptiques urinaires, propriétés d'améliorer la vision nocturne, diurétiques
Tanins	Pouvoir astringent, propriétés vasculoprotectrices, propriétés cicatrisantes, anti-diarrhéiques,
Acides	phénoliques Propriétés antipyrétiques, propriétés anti-inflammatoires
Coumarines	Propriétés vasculoprotectrices, neurosédatives, diurétiques-Quinones Laxatifs stimulants
Stilbènes	Luttent contre le cancer du prostate

Référence bibliographique:

1. GUERRICHA, M et SELMANE, S., la synthèse verte des nanoparticules métallique de cuivre CuO par l'extrait Moringa. 2018, université d'El Oued.
2. D. DEHAK K. Méthodes d'extraction et de séparation des substances naturelles. Mars 2013, Université KASDI MerbahOuargla.
3. Sabiha Achat. Polyphénols de l'alimentation : extraction, pouvoir antioxydant et interactions avec des ions métalliques. 2013, Autre. Université d'Avignon,.

B. Données standard de ZnO selon le fichier JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards):

Date: 06/08/2019 Time: 12:06:03		File: 19_07_09_0003	User: Administrateur
<u>Name and formula</u>			
Reference code:	01-089-1397		
Compound name:	Zinc Oxide		
ICSD name:	Zinc Oxide		
Empirical formula:	OZn		
Chemical formula:	ZnO		
<u>Crystallographic parameters</u>			
Crystal system:	Hexagonal		
Space group:	P63mc		
Space group number:	186		
a (Å):	3,2530		
b (Å):	3,2530		
c (Å):	5,2130		
Alpha (°):	90,0000		
Beta (°):	90,0000		
Gamma (°):	120,0000		
Calculated density (g/cm ³):	5,66		
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	47,77		
Z:	2,00		
RIR:	5,43		
<u>Subfiles and quality</u>			
Subfiles:	Alloy, metal or intermetallic Corrosion ICSD Pattern Inorganic		
Quality:	Calculated (C)		
<u>Comments</u>			
ICSD collection code:	086254		
Creation Date:	01/01/1970		
Modification Date:	01/01/1970		
ICSD Collection Code:	086254		
Temperature Factor:	ATF. Structure parameters and polarity of the wurtzite type compounds (Si C)-2H and Zn O. b2 (P63MC). AX.		
<u>References</u>			
Primary reference:	<i>Calculated from ICSD using POWD-12++</i>		
Structure:	Schulz, H., Thiemann, K.H., <i>Solid State Commun.</i> , 32 , 783, (1979)		

1 Of 2

Figure B.1 paramètres de maille pour la structure hexagonal des nanoparticules de ZnO selon le standard : ZnO (JCPDS 01-089-1397).

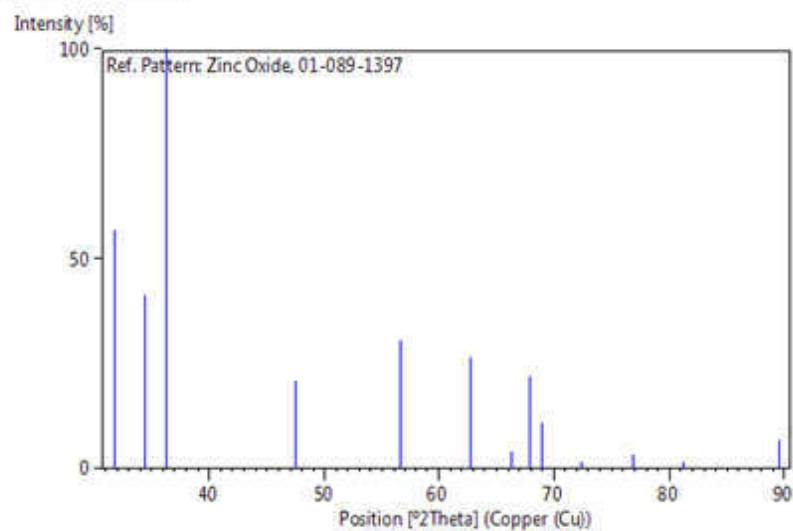
Date: 06/08/2019 Time: 12:06:03

File: 19_07_09_0003

User: Administrateur

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	2,81718	31,737	57,0
2	0	0	2	2,60650	34,379	41,5
3	1	0	1	2,47842	36,215	100,0
4	1	0	2	1,91322	47,484	21,2
5	1	1	0	1,62650	56,536	30,8
6	1	0	3	1,47896	62,777	26,5
7	2	0	0	1,40859	66,304	4,1
8	1	1	2	1,37988	67,868	22,0
9	2	0	1	1,35982	69,009	10,9
10	0	0	4	1,30325	72,465	1,6
11	2	0	2	1,23921	76,867	3,4
12	1	0	4	1,18282	81,270	1,6
13	2	0	3	1,09423	89,492	6,7

Stick Pattern

2 Of 2

Figure B.2 Spectres DRX des nanoparticules de ZnO et attribution des plans de diffraction selon le standard : ZnO (JCPDS 01-089-1397).

Résumé:

Le développement de nouvelles méthodes de synthèse de NPs utilisant des produits biologiques non toxiques, des solvants non nocifs pour l'environnement et des matériaux renouvelables reste un défi pour la communauté scientifique. Le présent travail rapporte la synthèse verte de nanoparticules de ZnO utilisant l'extrait aqueux des feuilles de Phoenix (DJAMAA- OUED SOUF) comme agent réducteur. La voie est basée sur la réduction de l'acétate de zinc par l'extrait aqueux des feuilles de Phoenix. Cette méthode est simple, efficace, économique et non toxique. Des nanoparticules de ZnO ayant des tailles différentes dans la plage de 14.12 à 22.72 nm pourraient être obtenues en contrôlant les paramètres de synthèse tel que la concentration de l'acétate de zinc, le temps de gélification, température de recuit temps de recuit ... etc.

Mot-clé: synthèse verte, nanoparticules de ZnO, méthodes de synthèse, spectroscopie UV-vis, (DRX) , analyse FTIR.

Abstract

The development of new methods for synthesizing nanoparticles using not toxic biological products, solvents not damaging for environment and renewable materials a challenge for the scientific community stays. The present job brings back the green synthesis of nanoparticles of ZnO using the aqueous extract of the leaves of Phoenix (DJAMAA - OUED SOUF) as reductionist agent. The way is based on the discount of the acetate of zinc by the aqueous extract of the leaves of Phoenix. This method is simple, efficient, economic and not toxic. Nanoparticles of ZnO having different sizes in the range from 14.12 to 22.72 nm could be obtained by controlling the parameters of synthesis such as the acetate of zinc concentration, the gelling time, time and heat treatment temperature....

Keyword: green synthesis, ZnO nanoparticles, synthesis methods, UV-vis spectroscopy, (DRX), FTIR analysis.

المخلص

لا يزال تطوير أساليب جديدة لإعداد الجسيمات النانوية باستخدام المنتجات البيولوجية غير السامة والمذيبات غير ضارة بالبيئة والصحة و بوسائل متجددة يمثل تحديًا للمجتمع العلمي. يشير العمل الحالي إلى التوليف الأخضر للجسيمات النانوية ZnO باستخدام المستخلص المائي لأوراق النخيل المجمعة محليا من بلدية جامعة ولاية واد سوف كوسيط مرجع. تعتمد الطريقة المتبعة على إرجاع أسيتات الزنك بواسطة المستخلص المائي لأوراق النخيل. هذه الطريقة بسيطة وفعالة واقتصادية وغير سامة أيضا. حيث أمكنتنا من الحصول على الجسيمات النانوية لأكسيد الزنك بأحجام مختلفة ابتداء من 14.12 إلى 22.72 نانومتر عن طريق التحكم في ظروف التوليف مثل تركيز أسيتات الزنك ، وقت الهلام ، درجة حرارة الحرق و وقت الحرق ... الخ.

الكلمات الرئيسية : التوليف الأخضر ، الجسيمات النانوية ZnO ، طرق التوليف ، التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية ، (DRX)، تحليل FTIR.