



MEMOIRE DE MASTER

DOMAINE SCIENCES ET TECHNIQUES

FILIERE METALLURGIE

OPTION surface et matériaux

Thème

*Elaboration et caractérisation des nanoparticules de ZnO par co-précipitation.
Application à la photo dégradation de méthyle orange*

Présenté par :

MESSADIA Ryma

Encadreur :

Dr : Ouchenane Sihem

Jury de soutenance :

Labaiz Mouhamed

Président

Pr. Univ. Badji Mokhtar- Annaba

Touhami Mohamed Zine

Examineur

Pr. Univ. Badji Mokhtar- Annaba

Assala Omar

Examineur

Dr. Univ. Badji Mokhtar- Annaba

Tlili Samira

Examineur

Dr. Univ. Badji Mokhtar- Annaba

Bououdina Mohamed

Membre invité

Pr. Univ. Bahrain

Promotion : Juin 2018

Sommaire

CHAPITRE I : ETUDE THEORIQUE SUR l'oxyde de Zinc ZnO nanoparticule

INTRODUCTION

I.1- Généralités sur les nanoparticul	3
I.2- Classes de nanoparticules.....	4
I.3- Application des nanoparticules.....	6
I.4- Procédés de synthèse des nanomatériaux	8
I.5-Généralité sur le compose ZnO	9
I.6.1-Propriétés structurales de ZnO	10
I.6.2-Propriétés électriques de ZnO	13
I.6.3-Propriétés optique de ZnO	13
I.7- Applications de l'oxyde de zinc	15
I.7.1- <i>Application de ZnO sous forme de poudre</i>	15
I.7.2- <i>Application des couches minces de ZnO</i>	15

CHAPITR II : technique expérimentale

II.1. Elaboration des nanoparticules de ZnO pur par co-précipitation	18
II.1.2.1-protocole expérimentale goutte à goutte	19
II.1.2.2-protocole expérimentale instantané	20
II.2- Caractérisation Structurale	21
II.2.1-Diffraction de rayon X	21

II.2.2- Spectroscopie Infrarouge	22
II.2.3-La spectroscopie UV-Visible	25
II.3- Conclusion	28

CHAPITRE III : Résultats et Discussions

III.1. Caractérisation structurale des nanoparticules de ZnO par diffraction des rayons X	30
III.1.1- Analyse des spectres des rayons X.....	30
III.2- Identification des phases et calcul des paramètres de maille.....	37
III.3- caractérisation par Spectrophotométrie Infrarouge.....	42
III.4- Effet de ZnO sur la photocatalyse du Méthyle Orange (MO).....	44

CONCLUSION

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Liste des figures

Figures	Titre	Page
I.1	Structures cristallines de ZnO	10
I.2	Structure cristalline du ZnO (Wurtzite)	11
I.3	Projection de la maille le long de la direction	12
II.1	protocole expérimental goutte à goutte	19
II.2	protocole expérimental instantané	20
II.3	Schéma de principe de la diffraction des rayons X par réseau cristallin	21
II.4	Dispositif de diffraction de rayon X utilisé	22
II.5	Schéma de principe de l'analyse de par spectroscopie d'absorption infrarouge	24
II.6	diagramme d'un spectrophotomètre UV-visible à faisceau unique	26
II.7	Phase de la cuve d'UV	27
III.1	Spectre Rayon X de ZnO synthétisé par co-précipitation de l'acétate de zinc et de NaOH versé goutte à goutte.	31
III.2	Spectre Rayon X de ZnO synthétisé par co-précipitation de l'acétate de zinc et de NaOH versé instantanément	32
III.3	Spectre Rayon X de ZnO synthétisé par co-précipitation goutte à goutte a partir de sulfate de zinc	33
III.4	Spectre Rayon X de ZnO synthétisé par co-précipitation instantanément a partir de sulfate de zinc	34
III.5	Diffractogramme X de ZnO [00-005-0664] extrait du fichier JCPDS	36
III.6	Spectre FTIR de ZnO synthétisé par co-précipitation à partir d'acétate zinc et hydroxyde de sodium versement goutte à goutte	42
III.7	Spectre FTIR de ZnO synthétisé par co-précipitation à partir d'acétate de zinc et hydroxyde de sodium versement instantané	43

Liste des tableaux

N° Tableaux	Titre	Page
I.1	Applications des nanotechnologies et des nanomatériaux en fonction des secteurs d'activité	6
I.2	Caractéristique cristallographique de ZnO	12
III.1	Tailles des cristallites de ZnO calculés pour le protocole expérimental de mélange des précurseurs goutte à goutte	38
III.2	Tailles des cristallites de ZnO calculés pour le protocole expérimental de mélange des précurseurs instantanément	39

Introduction

Introduction

L'objectif de la nanotechnologie consiste à produire des objets ou matériaux ayant une taille des grains inférieurs à 100 nanomètres. Ces nanomatériaux sont composés de nanoparticules qui, contrairement aux particules très fines d'origine naturelle ou provenant d'une combustion, sont produites intentionnellement. Les nanomatériaux peuvent être des métaux, céramiques, carbones, polymères ou encore des silicates qui présentent l'intérêt d'avoir des caractéristiques spécifiques et unique par rapport aux mêmes matériaux à l'échelle macroscopique. L'acquisition de ces nouvelles propriétés physico-chimiques ouvre ainsi un immense champ de recherches fondamentales et appliquées regroupées sous l'appellation de «nanosciences».

La possibilité d'élaborer des nanoparticules, avec différentes morphologies et tailles, a permis le développement de nouvelles propriétés, ainsi que l'amélioration de celles plus conventionnelles, quelles soient physique, chimique ou biologique, relativement à ce que l'on connaît de leur équivalent massifs.

Parmi les oxydes des semi-conducteurs on trouve l'oxyde de zinc (ZnO) qui est parmi les oxydes métalliques retrouvés grandement dans l'environnement, présente des propriétés très intéressantes, et utilisé dans des domaines aussi divers et variés tels que les industries pharmaceutiques, électroniques, cosmétiques et médicales.

L'objet de cet étude consiste à synthétiser des nanoparticules de ZnO par la méthode chimique de co-précipitation en suivant deux procédés différentes, le premier consiste à mélanger les deux précurseurs goutte à goutte tandis que le deuxième consiste à un mélange instantané, suivi par des caractérisations par diffraction des rayons X et spectroscopie infrarouge.

Ce mémoire comporte trois (03) chapitres :

Chapitre I : présente des généralités sur les nanoparticules et l'oxydes de zinc.

Chapitre II : présente les différentes conditions et techniques expérimentales utilisées dans cette étude.

Chapitre III : présente les résultats avec discussion ;

Et enfin une conclusion.

CHAPITRE I

Généralités sur les nanoparticules et le ZnO

I.1. Nanoparticules

I.1.1. Généralités

Les nanotechnologies sont l'objet d'un intérêt considérable ces dernières années. Définie par Ferrari comme étant la science impliquant la manipulation de la matière fabriquée par l'homme à l'échelle nanométrique, les nanoparticules (NPs) possèdent au moins une dimension comprise entre 1 et 100 nm. Les NPs possèdent des propriétés qui résultent du fait de leur très petite dimension qui se situe entre les atomes et les molécules. La taille nanométrique de ces particules leur confère une grande aire de surface car la majorité des atomes les composants se retrouvent à leur surface. Ainsi, plus grande est l'aire de surface, plus grand sera le nombre d'atomes se trouvant au pourtour des NPs, leur allouant des propriétés réactives prééminentes par rapport à leurs homologues micrométriques. De plus, de nombreuses autres propriétés comme la chimie de surface, la biodégradabilité, le nombre, la forme, la solubilité, la conductivité, la charge de surface, les composants chimiques, la présence d'une couche externe protectrice, leur confèrent des propriétés particulières telles que d'échapper au système immunitaire et la possibilité de traverser la barrière hémato-encéphalique.

I.1.2. Définition

Il existe de nombreuses définitions du terme « nanomatériau ».

La Commission européenne a proposé en octobre 2011, dans le cadre d'une recommandation, une définition pour le terme « nanomatériau ». Un nanomatériau est un matériau naturel, formé accidentellement ou manufacturé contenant des particules libres, sous forme d'agrégat ou sous forme d'agglomérat, dont au moins 50 % des particules, dans la répartition numérique par taille, présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 nm et 100 nm.

Est également mentionné dans cette recommandation, que tout matériau est à considérer comme relevant de la définition mentionnée ci-dessus dès lors qu'il présente une surface spécifique en volume supérieure à $60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$.

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

I.2. Classes de nanoparticules

Il existe deux grandes familles de nanomatériaux :

- **Les nano-objets:** qui sont des matériaux dont une, deux ou trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique c'est-à-dire approximativement entre 1 et 100 nm. Parmi les nano-objets, il est possible de distinguer trois catégories :
- **Les nanoparticules** qui désignent des nano-objets dont les trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique : nanoparticules de latex, d'oxyde de zinc, de fer et de cérium, d'alumine, de dioxyde de titane, de carbonate de calcium, etc ;
- **Les nanofibres, nanotubes, nanofilaments ou nanobâtonnets** qui se rapportent à des nano-objets dont deux dimensions externes sont à l'échelle nanométrique et la troisième dimension significativement supérieure (nanotubes de carbone, nanofibres de polyester, nanotubes de bore, etc.). Ces termes désignent des nano-objets longilignes de section comprise entre 1 et quelques dizaines de nm et de longueur comprise entre 500 et 10 000 nm ;
- **Les nano-feuillets, nano-plats ou nano-plaquettes** qui définissent des nano-objets dont une dimension externe se situe à l'échelle nanométrique et les deux autres dimensions sont significativement supérieures (nano-feuillets d'argile, nano-plaquettes de séléniure de cadmium, etc.).

Les nano-objets peuvent être utilisés en tant que tels sous forme de poudre, de suspension liquide ou de gel.

- **Les matériaux nanostructurés** qui possèdent une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique. Parmi les matériaux nanostructurés, il est possible de distinguer plusieurs familles parmi lesquelles :
 - *Les agrégats et agglomérats de nano-objets* : Les nano-objets peuvent se présenter soit sous forme individuelle (c'est-à-dire sous forme de particules primaires) ou soit sous forme d'agrégats ou d'agglomérats dont la taille est sensiblement supérieure à 100 nm.
 - *Les nanocomposites* : Ces matériaux sont composés pour tout ou partie de nano-objets qui leur confèrent des propriétés améliorées ou spécifiques de la dimension nanométrique. Les nano-objets sont incorporés dans une matrice ou sur une surface afin d'apporter une nouvelle fonctionnalité ou de modifier certaines propriétés mécaniques, magnétiques, thermiques, etc. Les polymères chargés de nanotubes de carbone utilisés dans le secteur des équipements sportifs, afin d'améliorer leur résistance mécanique et de diminuer leur poids, constituent un exemple de nanocomposites.

- *Les matériaux nanoporeux* : Ces matériaux possèdent des pores de taille nanométrique. Les aérogels de silice sont des matériaux nanoporeux qui présentent d'excellentes propriétés d'isolation thermique.

Les nanomatériaux produits de façon intentionnelle par l'Homme à des fins d'applications précises et possédant des propriétés spécifiques sont nommés « **nanomatériaux manufacturés** ».

Parmi ces nanomatériaux manufacturés, certains sont produits depuis déjà de nombreuses années dans des tonnages importants tels que le dioxyde de titane, le noir de carbone, l'alumine, le carbonate de calcium ou la silice amorphe. D'autres plus récents sont fabriqués dans des quantités moindres tels que les nanotubes de carbone, les quantum dots ou les dendrimères.

Il existe également des nanomatériaux produits par l'homme de façon non intentionnelle, appelés parfois *particules ultra-fines*, issus de certains procédés thermiques et mécaniques tels que les *fumées de soudage ou de projection thermique, les émissions de moteurs à combustion, etc.*

Enfin, des *particules ultra-fines naturelles* sont présentes dans notre environnement, à l'image des fumées volcaniques ou des virus.

I.3. Application des nanoparticules

Toutes les grandes familles de matériaux sont concernées : les métaux, les céramiques, les diélectriques, les oxydes magnétiques, les polymères, les carbonés, etc.

Du fait de leurs propriétés variées et souvent inédites, les nanomatériaux recèlent de potentialités très diverses et leurs utilisations ouvrent de multiples perspectives. Les nanomatériaux permettent ainsi des innovations incrémentales et de rupture dans de nombreux secteurs d'activité tels que la santé, l'automobile, la construction, l'agroalimentaire ou encore l'électronique.

Tableau I.1 : Applications des nanotechnologies et des nanomatériaux en fonction des secteurs d'activité [1].

SECTEURS D'ACTIVITÉ	EXEMPLES D'APPLICATIONS ACTUELLES ET POTENTIELLES
Automobile, aéronautique et aérospatial	Matériaux renforcés et plus légers ; peintures extérieures avec effets de couleur, plus brillantes, anti-rayures, anti-corrosion et anti-salissures ; capteurs optimisant les performances des moteurs ; détecteurs de glace sur les ailes d'avion ; additifs pour diesel permettant une meilleure combustion ; pneumatiques plus durables et recyclables...
Electronique et communications	Mémoires à haute densité et processeurs miniaturisés ; cellules solaires ; bibliothèques électroniques de poche ; ordinateurs et jeux électroniques ultra-rapides ; technologies sans fil ; écrans plats...
Agroalimentaire	Emballages actifs ; additifs : colorants, anti-agglomérants, émulsifiants...
Chimie et matériaux	Pigments ; charges ; poudres céramiques ; inhibiteurs de corrosion ; catalyseurs multi-fonctionnels ; textiles et revêtements anti-bactériens et ultra-résistants...
Construction	Ciments autonettoyants et anti-pollutions, vitrages autonettoyants et anti-salissures ; peintures ; vernis ; colles ; mastics...
Pharmacie et santé	Médicaments et agents actifs ; surfaces adhésives médicales anti-allergènes ; médicaments sur mesure délivrés uniquement à des organes précis ; surfaces bio-compatibles pour implants ; vaccins oraux ; imagerie médicale...

SECTEURS D'ACTIVITÉ	EXEMPLES D'APPLICATIONS ACTUELLES ET POTENTIELLES
Cosmétique	Crèmes solaires transparentes ; pâtes à dentifrice abrasives ; maquillage avec une meilleure tenue...
Énergie	Cellules photovoltaïques nouvelle génération ; nouveaux types de batteries ; fenêtres intelligentes ; matériaux isolants plus efficaces ; entreposage d'hydrogène combustible...
Environnement et écologie	Diminution des émissions de dioxyde de carbone ; production d'eau ultrapure à partir d'eau de mer ; pesticides et fertilisants plus efficaces et moins dommageables ; analyseurs chimiques spécifiques...
Défense	Détecteurs d'agents chimiques et biologiques ; systèmes de surveillance miniaturisés ; systèmes de guidage plus précis ; textiles légers et qui se réparent d'eux-mêmes...

I.4. Procédés de synthèse des nanomatériaux

Les procédés actuels permettant la fabrication de nanomatériaux sont classés en trois grandes catégories :

I.4.1. Procédés par voie physique :

- l'évaporation/condensation,
- l'ablation laser,
- la décharge électrique,
- les flammes de combustion,
- la pyrolyse laser,
- les micro-ondes,
- l'irradiation ionique ou électronique,
- la décomposition catalytique,

- les dépôts physiques en phase vapeur regroupés sous le terme de PVD (Physical Vapor Deposition), etc.

I.4.2. Procédés par voie chimique :

- les réactions en phase vapeur regroupées sous le terme de CVD (Chemical Vapor Deposition),
- les réactions en milieu liquide : co-précipitation chimique, hydrolyse, etc.,
- les réactions en milieu solide,
- les fluides supercritiques avec réaction chimique,
- les techniques sol-gel : sol-gel à base de silice, alkoxyde de métal, etc.

I.4.3. Procédés par voie mécanique :

- le broyage à haute énergie ou mécano-synthèse,
- la consolidation et la densification,
- les techniques de forte déformation : torsion, friction, laminage, etc.

I.5. Généralité sur le composé ZnO

L'oxyde de Zinc est un composé inorganique, de formule ZnO. Il apparaît généralement sous forme de poudre blanche, presque insoluble dans l'eau, largement utilisée comme additif dans de nombreux matériaux et produits biomédicaux [2].

ZnO est présent dans la couche terrestre sous la forme de Zincite minérale, contenant, en général, une certaine quantité de Manganèse et d'autres éléments. Toutefois, dans la plupart des cas, ZnO utilisé en commerce, est produit synthétiquement.

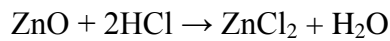
ZnO se décompose en vapeur de Zinc et d'oxygène autour de 1975°C, ce qui reflète sa considérable stabilité.

ZnO est un semi-conducteur de la classe II-VI, de type n, car le Zinc et l'Oxygène appartiennent, respectivement, à la deuxième colonne du tableau périodique des éléments.

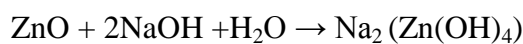
Ce semi-conducteur possède plusieurs propriétés intéressantes: une bonne transparence, une mobilité des électrons importante, une large bande interdite et une forte luminescence à température ambiante.

Par ailleurs, l'oxyde de Zinc cristallin est thermo-chromique, changeant du blanc au jaune lorsqu'il est chauffé de l'air et revenant au blanc, lors du processus de refroidissement; ceci est du à la variation de sa stœchiométrie, en fonction de la température [3].

L'oxyde de Zinc est un oxyde amphotère. Il est presque insoluble dans l'eau et l'alcool, mais soluble dans des acides, comme l'acide chlorhydrique selon la réaction chimique suivante:



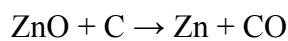
Les bases dégradent également le ZnO pour donner des Zincates solubles:



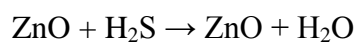
ZnO réagit lentement avec les acides gras dans les huiles pour produire les carboxylates tels que l'Oléate ou Stéarate.

ZnO forme aussi des produits de ciment dentaire lorsqu'il est mélangé avec une solution aqueuse de solide de Chlorure de Zinc.

Le chauffage au Carbone convertit le ZnO en phase vapeur comme le montre la réaction suivante:



Par ailleurs, il réagit aussi avec le Sulfure d'Hydrogène pour donner du Sulfure de Zinc. Cette réaction est utilisée pour éliminer H₂S en utilisant ZnO en poudre (par exemple comme les déodorants):



I.6. Quelques propriétés de ZnO

I.6.1. Propriétés structurales de ZnO

L'Oxyde de Zinc, connu sous le nom de Zincite à l'état naturel, est un semi conducteur du groupe II-VI. Sa structure peut être Rocksalt (symétrie cubique), Zinc blende ou Wurtzite (symétrie hexagonale), comme le montre la **figure I.1** [4].

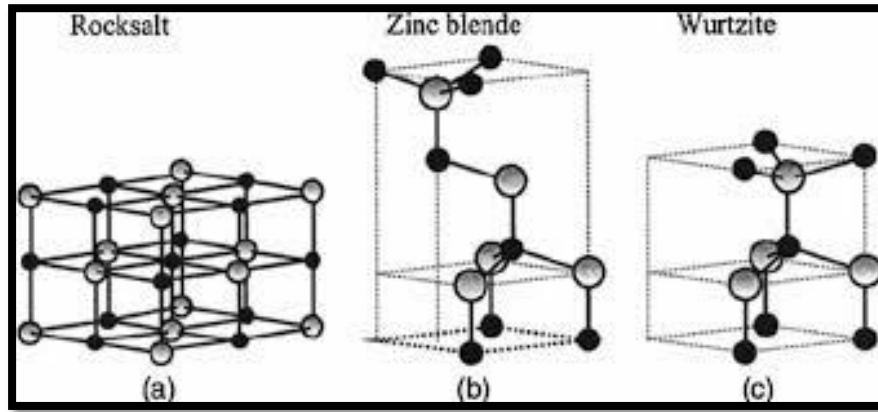


Figure I.1 : Structures cristallines de ZnO.

Toutefois, les cristaux de ZnO se cristallisent dans la structure Wurtzite avec le groupe d'espace $P6_3mc$ [5]. Cette structure est constituée d'une interprétation de mailles hexagonales séparées le long de l'axe c par la coordonnée u définie par :

$$u = \frac{1}{4} + \frac{c^2}{3a^2}$$

La maille prismatique est constituée de 4 atomes, dont les coordonnées sont:

O^{2-} : $(0; 0; 0); (2/3; 1/3; 1/2)$ et Zn^{2+} : $(0; 0; 3/8); (2/3; 1/3; 7/8)$.

Chaque atome de Zn est entouré de quatre atomes de O et vice versa, ce qui donne une coordination de 4:4. La **figure I.2** montre la répartition des atomes de Zn et de O pour former la structure cristallographie Wurtzite de ZnO.

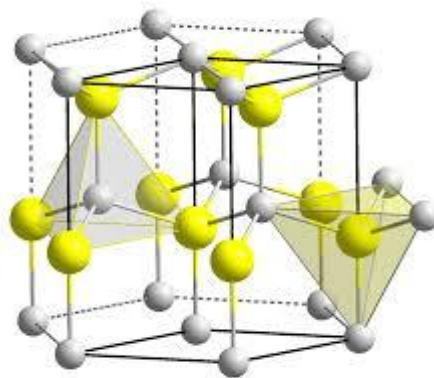


Figure I.2 : Structure cristalline du ZnO (Wurtzite) [6].

En remarque que les ions d'oxygènes, O^{2-} , sont disposés suivant un réseau hexagonal compact, et les ions de Zinc, Zn^{2+} , occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène (voire **figure 3**). Cette maille compte donc 12 atomes: 2 sur les sommets, 7 à l'intérieur, 1 sur les basses et 2 sur les arêtes.

Les principales caractéristiques cristallographiques de ZnO sont représentées dans le **tableau 1**.

Tableau I.2 : Caractéristique cristallographique de ZnO.

<i>Caractéristique</i>	<i>Hexagonal Wurtzite</i>
Paramètre de maille	a= 3,2499 Å c= 5,2060 Å c/a= 1,6019
Distance entre O ²⁻ et Zn ²⁺	Suivant l'axe c d=1,96 Å Pour les autres voisine d= 1,98 Å
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Zn ²⁺ =0,60 Å O ²⁺ =1,38 Å

D'après le **tableau 1**, l'environnement de chaque ion ne possède pas une symétrie exactement tétraédrique. En effet, la distance c, est plus petite que pour les trois autres voisins. Ceci est à l'origine de la pyroélectricité du ZnO. Les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion indiquent que les autres atomes de Zn et de O n'occupent que 40% du volume du cristal, laissant des espaces vides de rayon voisinant 0,95Å [7]. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de Zn en excès puissent se loger dans ces espaces, c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de ZnO, liées aux phénomènes de conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi qu'aux propriétés catalytiques et chimiques du solide [8]. Nous avons représenté sur la figure (4) la projection de la maille de ZnO suivant la direction [011] :

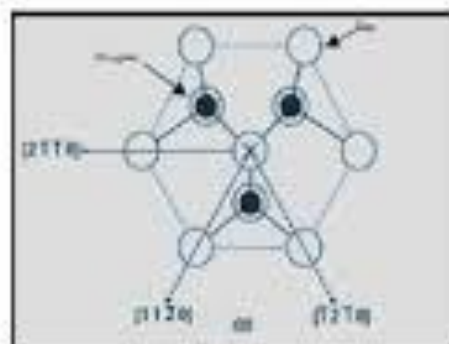


Figure I.3 : Projection de la maille le long de la direction [001].

(L'atome central est dénoté X, afin d'indiquer qu'il est en dehors du plan du dessin) [9].

I.6.2. Propriétés électriques de ZnO

Il est aujourd'hui admis que le composé ZnO est un semi-conducteur à large bande interdite, égale à 3,36 eV à température ambiante. Cette valeur est élevée, si bien qu'un cristal parfait de ZnO posséderait un caractère isolant ; de plus, cette dernière varie suivant le mode de préparation (création des défauts cristallins comme des lacunes de O) et le taux de dopage (qui consiste à remplacer un certain nombre d'atomes de Zn par un autre élément du tableau périodique, souvent les métaux de transition comme le Fe, Ni, Co, Cu etc. et les terres rares comme Er, Nd, etc.), entre 3,30 et 3,39eV [10].

En réalité, ZnO présente généralement, dans des conditions classiques de synthèse, un écart à la stœchiométrie: il est excédentaire en Zn si bien que sa formule est en réalité $Zn_{1+x}O$. Cet écart est attribué à la présence de défauts cristallins tels que des atomes de Zn interstitiels (défaut de type Frenkel) et/ou des lacunes de O (défaut de type Schottky) [11]; dans les deux cas, les niveaux électroniques de ces défauts se situent entre 0,01 et 0,05eV sous la bande de conduction intrinsèquement dopé du type n, le terme indiquant que les porteurs de charge majoritaire sont les électrons. La résistivité de ZnO varie de 1 à 10Ω cm en fonction de l'écart à la stœchiométrie, il ne constitue donc pas une varistance s'il est seul.

I.6.3. Propriétés optique de ZnO

L'interaction de la lumière (onde électromagnétique) avec la matière (électrons du matériau) peut expliquer les propriétés optiques d'un matériau.

Une onde électromagnétique interagissant avec le semi-conducteur sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée à l'onde électromagnétique est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, c'est-à-dire, si cette énergie est au moins égale à celle de la bande interdite.

Le ZnO est un matériau transparent dont l'indice de réfraction, dans sa forme massive, est égal à 2,00 [12]. Sous forme de nanoparticules, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration (la morphologie et la taille des particules aussi bien la formation des défauts cristallins lacunes de O ou bien Zn interstitiels). L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20 suivant les auteurs [13,14]. L'amélioration de la stœchiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [15,16].

Le ZnO dopé entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO. Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence.

Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3,4$ eV) ou d'un bombardement d'électrons, ZnO émet des photons; ce phénomène correspond à la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de photoluminescence ont été observées: elles vont du proche UV (350 nm), au visible (rayonnement de couleur vert, de longueur d'onde proche de 550 nm). La luminescence visible est due aux défauts qui sont liés aux émissions des niveaux profonds, tels que les interstitiels de Zn et les lacunes de O [17].

Fons et al. [18] ont rapporté que l'étude des propriétés de photoluminescence des nanoparticules dans la région du visible peut fournir des informations sur la qualité et la pureté du matériau.

Comme la luminescence dépend du dopage du matériau, on utilise cette propriété dans les dispositifs optoélectroniques, tels que les écrans à tubes cathodique, les diodes électroluminescentes pour l'affichage couleur ou encore la signalisation ou l'éclairage. Récemment, l'émission des films de ZnO a été étudiée intensivement en raison de son efficacité lumineuse élevée, de sa propriété non ohmique et de sa grande énergie de liaison d'excitation (60 meV). Celle-ci est plus grande que celle de ZnS (20 meV) et de GaN (21 meV) [19], de plus, ZnO peut être préparée à une plus basse température que ses deux matériaux.

I.7. Applications de l'oxyde de zinc

I.7.1. Application de ZnO sous forme de poudre

L'industrie du caoutchouc est la plus grosse consommatrice d'oxyde de zinc, avec 57% du marché. Une faible quantité ajoutée, 3 à 5%, permet d'activer le processus de vulcanisation. Une plus grande quantité, 20 à 30%, améliore la conductibilité thermique, la résistance à l'usure, et ralentit le vieillissement du caoutchouc. L'industrie de la peinture l'utilise également beaucoup car il permet d'obtenir un grand pouvoir couvrant, une meilleure rétention de la couleur, une durabilité plus grande et une protection contre les rayons ultraviolets, du fait de sa capacité à absorber ces rayonnements. Il entre également dans l'industrie des céramiques, en participant à la fabrication du verre, de la porcelaine et des frittés, car il permet de diminuer le coefficient de dilatation et d'améliorer la stabilité en tension. Il peut servir aussi pour la fabrication de varistances car, en présence de petite quantité d'oxydes métalliques (bismuth, praséodyme), l'oxyde de zinc présente d'excellentes propriétés de non linéarité électrique. Ceci permet de l'utiliser largement dans la

protection de dispositifs électroniques et notamment dans les stations électriques à haute tension. Enfin, ce composé a d'autres atouts tels que sa non toxicité et un faible coût d'utilisation. [20].

I.7.2. Application des couches minces de ZnO

L'application de ZnO sous forme de couche mince est diverse, il peut être utilisé comme détecteurs mécaniques, ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image. Des couches minces d'oxyde de zinc peuvent servir également de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz, oxydés ou réduits. Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc sont exploitées dans des capteurs intégrés de guides d'ondes optiques. Il peut servir aussi d'électrode transparente dans des dispositifs optoélectroniques (diodes émettant de la lumière), dans des cellules solaires et des photopiles.

Ainsi, les propriétés électrochromes des couches minces de ZnO sont utiles pour la fabrication des fenêtres intelligentes qui modulent la transmission de la lumière en fonction du rayonnement incident.

Des revêtements d'oxyde de zinc peuvent être déposés sur des polymères et permettent ainsi d'augmenter leur durabilité.

D'autres polymères, comme le polyester et le poly (éthylène-naphthalate) (PEN), revêtus de ZnO par pulvérisation cathodique magnétron peuvent être utilisés dans l'affichage des dispositifs électroniques comme les ordinateurs portables et les téléphones cellulaires. Après avoir montré les nombreuses propriétés et applications de l'oxyde de zinc, nous allons maintenant décrire quelques méthodes de préparation qui permettent d'élaborer des couches minces de cet oxyde [21].

CHAPITRE II

Méthodes et techniques expérimentales

Les nanoparticules de ZnO ont été élaborées par voie chimique par la technique co-précipitation, Le but principal était élaborer les NPs de ZnO selon le même procédé par deux techniques différentes (une par versement goutte à goutte et l'autre par versement instantané) en utilisant différents précurseurs (X et Y) acétate et sulfate.

Cela a été fait en suivant des protocoles opératoires existant dans la littérature et d'en maîtriser les différentes étapes, tout en les adaptant à nos besoins. Ensuite, la caractérisation des NPs de ZnO a été effectuée par la diffraction aux rayons X et la spectroscopie infrarouge.

II.1. Protocole expérimental d'élaboration des nanoparticules de ZnO pur par co-précipitation

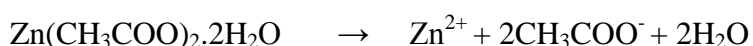
La poudre oxyde de zinc a été obtenue en premier temps en ajoutant à la solution de l'acétate de zinc ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2, 2\text{H}_2\text{O}$), l'hydroxyde de sodium (NaOH) goutte à goutte pendant 15 minutes sous agitation magnétique continue avec les proportions volumiques adéquates sous la température 60°C pendant deux heures du temps.

La suspension obtenue, contenant les nanoparticules de ZnO a été séparée par centrifugation à 3500 rpm pendant 5 minutes, pour isoler le précipité des nanopoudres de ZnO. La poudre obtenue a été ensuite lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée et de l'éthanol, puis introduite pour séchage dans une étuve à 60°C pendant toute la nuit.

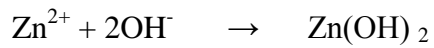
Le deuxième protocole utilisé pour la synthèse des nanoparticules de ZnO est le même protocole cité ci-dessus mais les deux précurseurs (l'acétate de zinc ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2, 2\text{H}_2\text{O}$), l'hydroxyde de sodium (NaOH)) ont été mélangés instantanément (**figure 1 et 2**). Notons que sulfate l'Acétate de Zinc ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2, 2\text{H}_2\text{O}$) est parmi les précurseurs le plus utilisés.

Les différentes étapes de synthèse réalisées à partir de ce précurseur sont détaillées ci-dessous [\[22\]](#).

La première étape correspond à une dissolution préalable du précurseur :



La deuxième étape est une réaction chimique entre les espèces présentes en solution pour former la précipitation de l'hydroxyde métallique.



La dernière consiste à convertir les particules d'hydroxyde de zinc en oxyde de zinc : $\text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}$

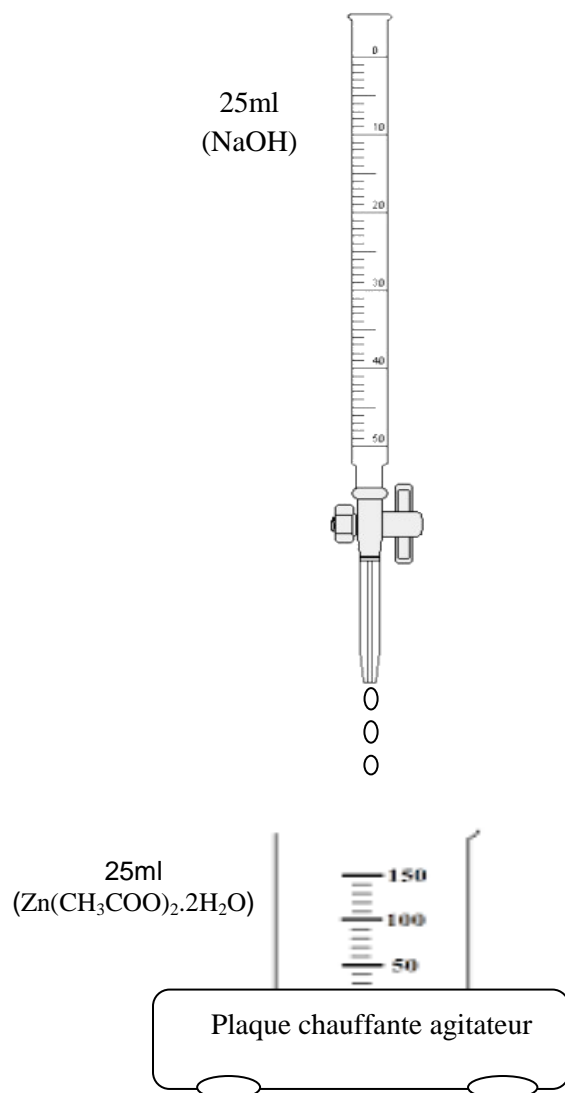


Figure II.1 : Protocole expérimental suivi pour la synthèse de ZnO par la méthode co-précipitation en ajoutant le NaOH goutte à goutte.

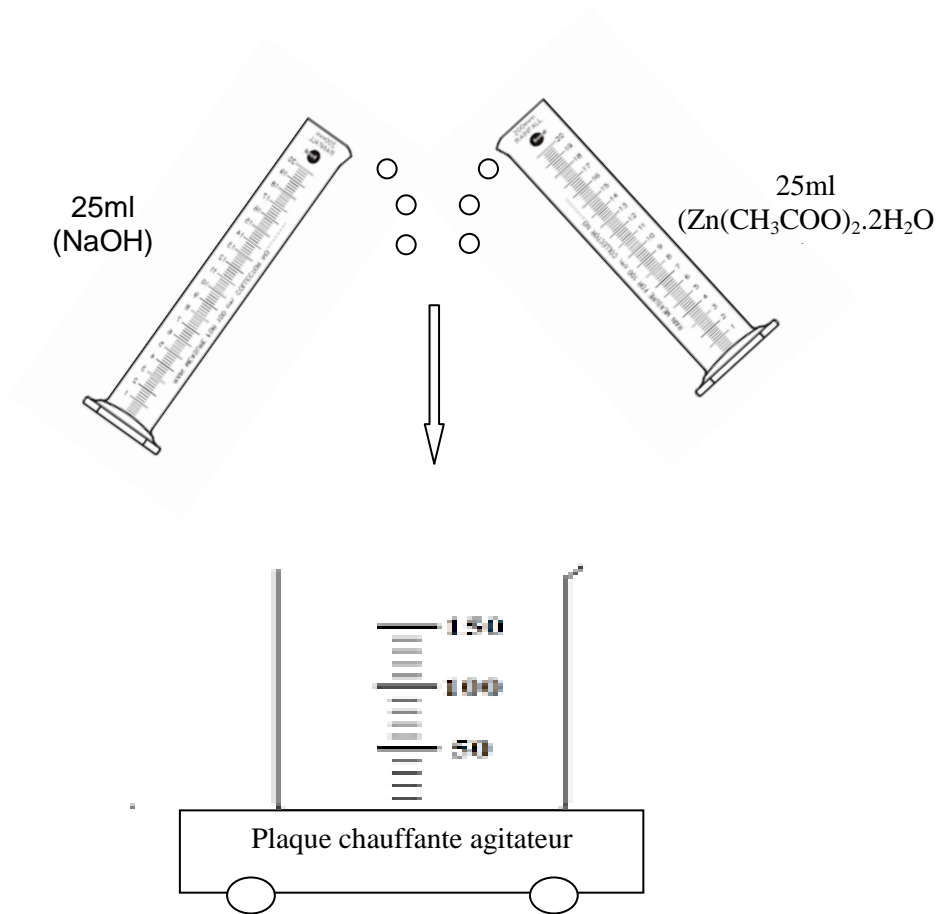


Figure II.2 : Protocole expérimental suivi pour la synthèse de ZnO par la méthode co-précipitation en ajoutant le NaOH et l'acétate de zinc instantanément.

II.2. Caractérisation Structurale par Diffraction de rayon X

La technique des rayons X est une technique d'analyse de l'organisation de la matière à grand distance. Cette méthode non destructive permet d'identifier les composés cristallins par comparaison avec des spectres de composés référencés dans une base de données.

La diffraction d'un rayonnement monochromatique, sur les différentes familles de plans.

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques de longueur d'onde comprise entre $0,1\text{\AA}$ et 10\AA . Ceux utilisés en radiocristallographie ont des longueurs d'ondes voisines de 1\AA , ordre de grandeur des distances interatomiques dans les cristaux métalliques. Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatiques (de longueur d'onde λ) interagit avec un matériau métallique, une partie du faisceau est diffusée par les atomes du cristal, c'est-à-dire réémise sous forme d'un rayonnement X de même longueur d'onde. Pour que l'intensité du rayonnement X réémis soit observable, il faut que les rayonnements diffusés par les différents atomes du cristal soient en phase et forment ainsi un faisceau diffracté [23].

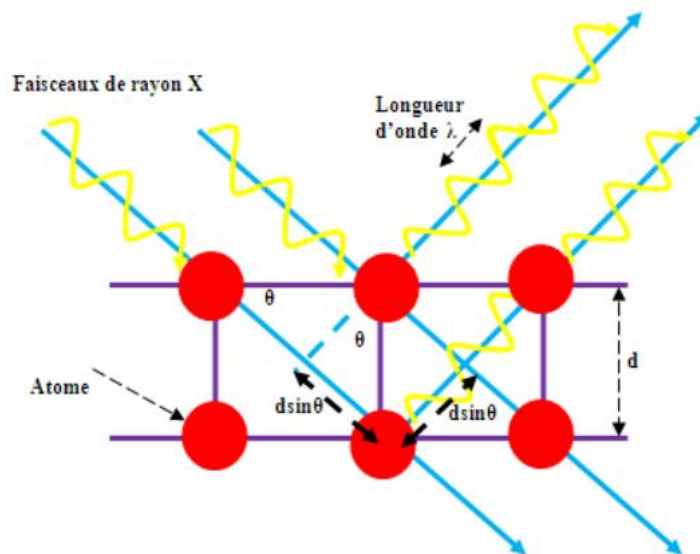


Figure II.3 : Schéma de principe de la diffraction des rayons X par réseau cristallin.

Cette condition de diffraction est connue sous le nom de loi de Bragg qui s'exprime sous la forme:

$$2d \sin \theta = n \cdot \lambda \dots\dots\dots (Eq.1)$$

Où d : est la distance entre deux plans cristallographiques,

θ : est l'angle d'incidence des rayons X avec le plan atomique,

n : est l'ordre de réflexion (nombre entier) et

λ : est la longueur d'onde des rayons X.

Nos mesures ont été effectuées sur un diffractomètre de type Rigaku Ultima IV (**Figure II.3**) à géométrie horizontale dans une configuration θ - 2θ . Les rayons X ont été produits à partir d'une source de radiation $\text{CuK}\alpha$, ayant une longueur d'onde moyenne de $1,5406\text{\AA}$, avec une tension d'accélération de 40 KV et un courant de 40 mA. L'enregistrement du spectre de diffraction va nous permettre l'identification du matériau étudié et estimation de la taille des cristallites, et la détermination des différents paramètres de maille de sa structure cristalline.

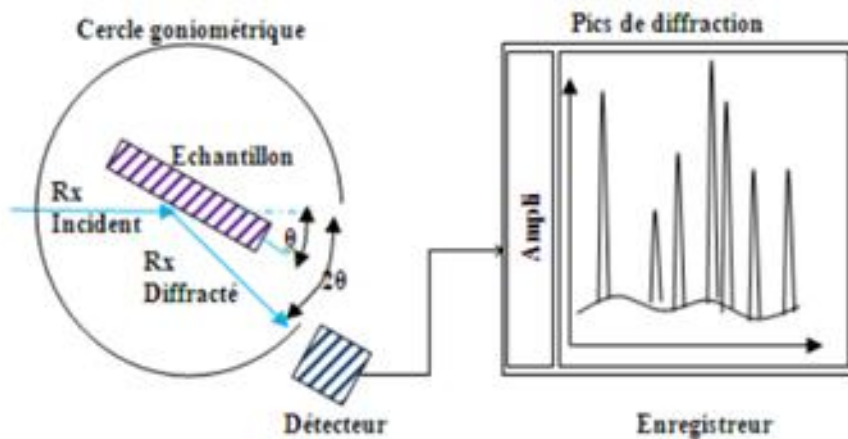


Figure II.4 : Illustration de la technique de mesure $\theta/2\theta$.

II.3. Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une classe de spectroscopie qui traite de la région infrarouge du spectre électromagnétique. Elle recouvre une large gamme pour toutes les techniques, la plus commune étant un type de spectroscopie d'absorption. Comme pour toutes les techniques de spectroscopie, elle peut être employée pour l'identification de composés ou pour déterminer la composition d'un échantillon.

La spectroscopie infrarouge exploite le fait que les molécules possèdent des fréquences spécifiques pour lesquelles elles tournent ou vibrent en correspondance avec des niveaux d'énergie discrets

(modes vibratoires). Ces fréquences de résonance sont déterminées par la forme des surfaces d'énergie potentielle, les masses atomiques et par couplage vibronique associé. Afin qu'un mode vibrationnel dans une molécule soit actif dans l'infrarouge, il doit être associé à des modifications du dipôle permanent.

Les molécules diatomiques n'ont qu'une seule liaison, qui peut être étirée. Les molécules les plus complexes ont beaucoup de liaisons, et les vibrations peuvent être conjuguées, ce qui conduit à des absorptions infrarouge à des fréquences caractéristique qui peuvent être liées a des groupes chimiques.

Le spectre infrarouge d'un échantillon est établi en faisant passer un faisceau de lumière infrarouge au travers de cet échantillon. L'examen de la lumière transmise indique la quantité d'énergie absorbé à chaque longueur d'onde dans le temps, ou en utilisant un instrument à transformée de Fourier afin de mesurer toutes les mesures d'onde simultanément. On peut alors produire les spectre en absorbance ou en transmittance, et indiquer les longueurs d'onde d'absorption. L'analyse de ces caractéristiques indique des détails de la structure moléculaire de l'échantillon.

Cette technique fonctionne quasiment exclusivement sur les échantillons présentant des liaisons covalentes. Des spectres simples sont obtenus à partir d'échantillons avec peu peut des liaisons actives dans l'infrarouge et avec de haut degrés de pureté. Les structures moléculaires plus complexe conduisent à plus de bandes d'absorption et donc à des spectres plus complexe. Cette technique a cependant été utilisée pour la caractérisation de mélanges très complexe [24].

II.3.1. Principe

La spectroscopie infrarouge est un moyen de diagnostic permettent de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule. En effet, l'expérience montre que certaines fréquences de vibration, la théorie mécanique des vibrations permet de prévoir l'existence des fréquences de groupe à partir des ordres de grandeur des différents types de constante de force. Ainsi, la spectroscopie infrarouge est un très puissant moyen de caractérisation pour identifier des groupements moléculaires et obtenir de nombreuses informations microscopiques sur leur conformation et leurs éventuelles interactions.

L'échantillon est soumis à un rayonnement électromagnétiques dans la gamme de longueur d'onde du centre infrarouge ($2.5\mu\text{m} < \lambda < 50\mu\text{m}$) [25]. Le champ électrique induit par l'onde électromagnétique peut interagir avec un moment dipolaire d'une entité moléculaire présentant

dans le matériau. Lorsque la fréquence de champs coïncide avec la fréquence de vibration d'un mode propre de la molécule, l'interaction crée engendre la vibration de certaines liaisons et l'absorption de l'énergie de l'onde excitatrice correspondante. La fréquence à laquelle est absorbé le rayonnement dépend de la nature des liaisons.

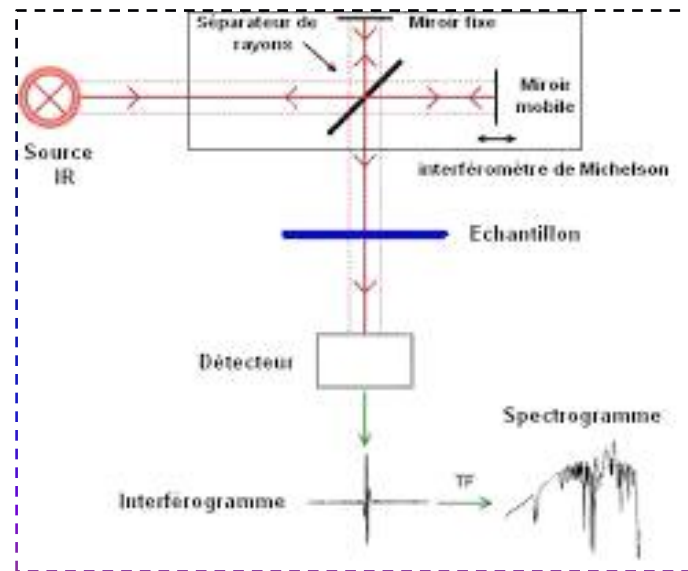


Figure II.5 : Schéma de principe de l'analyse de par spectroscopie d'absorption infrarouge [26].

La source émet dans le centre infrarouge et la totalité du rayonnement est envoyée vers interféromètre de Michelson, le cœur de l'instrument. L'intensité du rayonnement de la source est divisée en deux : 50% retournent à la source et 50% (2 fois 25%) sont recombinés de manière cohérente et envoyés vers l'échantillon. L'intensité des interférences créées par le séparateur de rayons est enregistrée par le détecteur en fonction de la différence de marche induite par le déplacement du miroir mobile (c-à-d. en fonction du temps) pour constituer un interférogramme. La transformée de Fourier de cet interférogramme permet d'obtenir un graphe dans l'espace des fréquences qui est directement exploitable.

II.4. Spectroscopie UV-Visible

II.4.1. Généralités

La spectroscopie (ou spectrométrie) ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu des photons incidents dont les longueurs d'ondes sont dans le domaine de l'ultraviolet (200 nm – 400 nm), du visible (400 nm - 750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm – 1400 nm) [27].

Les molécules, les ions ou les complexes soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, sont susceptibles de subir une ou plusieurs transition(s) électronique(s).

Les substrats analysés sont le plus souvent en solution, mais peuvent également être en phase gazeuse et plus rarement à l'état solide, ce qui est notre cas.

Le spectre électronique obtenu est une courbe qui relie l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde. Il est le plus souvent présenté comme étant l'évolution d'un paramètre appelé absorbance en fonction de la longueur d'onde.

II.4.2. Principe

L'instrument utilisé pour effectuer un spectre UV-visible est appelé spectrophotomètre UV-visible. Il mesure l'intensité de la lumière (I) passant au travers d'un échantillon et compare à l'intensité de la lumière passant dans un échantillon de référence contenant le même solvant que celui utilisé pour l'échantillon, dans cuve identique (I_0). Le rapport I/I_0 , appelé transmittance T , est habituellement exprimé en pourcent (%). L'absorbance A , quand à elle, elle, est déterminée à partir de la transmittance par la relation :

$$A = -\text{Log}(T) \dots \dots \dots (\text{Eq. 2})$$

Les éléments de base du spectrophotomètre sont une source lumineuse, un support pour l'échantillon, un monochromateur (généralement équipé d'un réseau de diffraction) afin de séparer les différentes longueurs d'ondes de la lumière, et un détecteur.

La source de radiation est parfois un filament de tungstène (émettent dans la zone 350-1700 nm), une lampe à arc au Deutérium qui émet un spectre continu dans la région ultraviolette (190-400nm), et plus récemment des lampes à arc au Xénon utilisable dans toute la région UV-Visible [28] et des diodes électroluminescentes (DEL) pour les longueurs d'onde du visible.

Le détecteur est typiquement une photodiode, un photomultiplicateur ou un CCD. Les photodiodes sont utilisé avec monochromateur, qui sélectivement une seul longueur d'onde perçue par le détecteur, mais on utilise de plus en plus souvent les CCD et barrettes de photodiodes qui peuvent enregistrer le spectre complet en un temps très court (de l'ordre de quelques millisecondes).

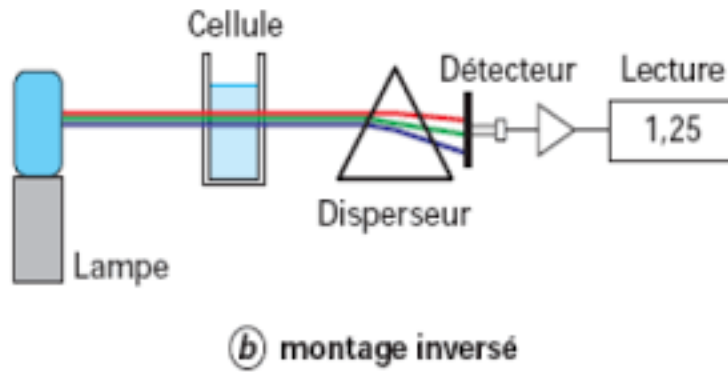


Figure II.6 : Diagramme d'un spectrophotomètre UV-visible à faisceau unique.

Un spectrophotomètre est le plus souvent à double faisceau. Cependant, certains instruments bon marché ou anciens peuvent être à simple faisceau. Dans un instrument à simple faisceau, toute la lumière passe par la cellule contenant l'échantillon. L'intensité de référence est mesurée en remplaçant l'échantillon par une référence. Ce dispositif est le premier qui fut utilisé. Il se rencontre encore dans les spectrophotomètres conçus pour l'enseignement ou pour des mesures dans l'industrie.

Dans un instrument à double faisceau, la lumière est séparée en deux faisceaux avant d'atteindre l'échantillon. L'un des faisceaux est utilisé comme référence et traverse un « blanc » (même cuve et même solvant que l'échantillon), l'autre passe par l'échantillon.

Certains instruments à double faisceau ont deux détecteurs (photodiode ou photomultiplicateurs), et les faisceaux de référence et d'échantillonnage sont mesurés en même temps. Dans d'autres instruments équipés d'un seul détecteur, les deux faisceaux passent par un séparateur optique, qui bloque l'un des faisceaux à la fois. Le détecteur alterne entre la mesure du faisceau échantillon et celui du blanc.

Les échantillons pour le spectrophotomètre UV-visible sont la plupart du temps des solutions, bien que l'absorbance de gaze ou de solide puisse également être mesurée. Les échantillons sont typiquement placés dans cellules transparentes, connues parfois sous le nom de cuvettes. Ces cuvettes sont typiquement de forme parallélépipédique, avec un trajet optique souvent de l'ordre du 1cm (correspondant à longueur l dans les lois de Beer-Lambert). Les tubes à essai peuvent aussi être utilisés comme cuvettes dans certains instruments. Le type de contenant d'échantillon utilisé doit permettre le passage des longueurs d'ondes de la plage d'intérêt. Les cuvettes les plus utilisées sont en général en silice fondue de haute qualité ou en quartz car elles sont transparentes dans les

régions UV-visible et proche-Infrarouge. Les cuvettes en verre et en plastique sont aussi communes, bien que si le verre et la plupart des plastique absorbent dans l'UV, ce qui limite leur usage au visible et proche infrarouge [29].

II.4.3. Loi de Beer-Lambert

La technique d'analyse est souvent utilisée dans mode quantitatif pour déterminer la concentration d'une entité chimique en solution, en utilisant la loi de Beer-Lambert :

$$A_\lambda = -\log_{10} \frac{I}{I_0} = \epsilon_\lambda \cdot l \cdot c \dots\dots\dots(Eq. 3)$$

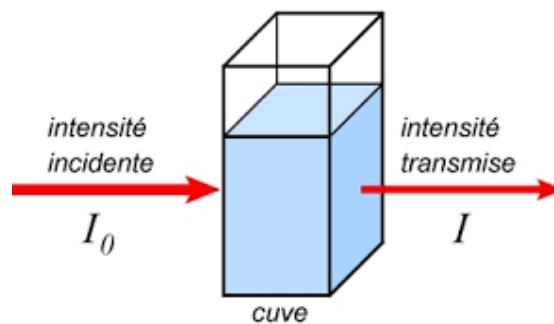


Figure II.7 : Phase de la cuve d'UV.

Où I/I_0 est la transmittance de la solution (sans unité), A l'absorbance ou densité optique à une longueur d'onde λ (sans unité) et ϵ_λ , le coefficient d'extinction molaire (en $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$). Il dépend de la longueur d'onde, de la nature chimique de l'entité et de la température. Cette constante représente une propriété moléculaire fondamentale dans un solvant donné, à une température et une pression données et s'exprime en $M^{-1} \cdot cm$ ou parfois en $AU/M \cdot cm$.

l est la longueur de trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuvette utilisée (en cm).

II.5. Test photocatalytique

II.5.1. Conditions expérimentales

- Colorant : Méthyle Orange (MO), $C=10mg/l$.
- Irradiation : 120 min UV irradiation.
- Photocatalyseur ZnO , $C=0,4$ à $5 g/l$
- Concentration optimale de photocatalyseur : $2,5g/l$

II.5.2. Protocol

L'expérience de photocatalyse a été effectuée en utilisant une chambre préfabriquée comme photoréacteur. Les dimensions de cette chambre sont 70cm*100cm*100cm. Une lampe de 2W est utilisée pour la radiation UV.

La distance entre la lampe UV et la solution est de 6 cm.

Dans l'expérience de radiation, on a préparé 100ml de solution de MO avec concentration initiale égale à 10 mg/l (PH=6.5). Le photocatalyseur est ajouté avec une masse égale à (10.0 mg) à la solution de colorant.

Avant l'irradiation, la suspension contenant le MO et le photocatalyseur est agitée continuellement pendant 30 min à l'obscurité dans le but d'atteindre l'équilibre adsorption/désorption, ensuite le système est maintenu en face de la source d'irradiation en allumant la lampe. A des temps fixes (=1 heure), on prélève 2 ml de la solution et la faire centrifuger pour éliminer les molécules de ZnO puis mesurer l'absorbance de MO à la longueur d'onde 464 nm avec un spectromètre de type 6405 UV/Vis. Spectrophotometer correspond à la longueur d'onde d'absorption de MO. La durée de l'expérience est 5 heures (**figure II.8**).



Figure II.8 : Montage expérimental utilisé pour les tests de photodégradation de méthyle orange.

CHAPITRE III

Résultats et discussion

Dans ce chapitre nous présentons les résultats obtenus de cette étude, concernant l'élaboration des nanopoudres d'oxyde de zinc (ZnO) par la méthode chimique co-précipitation.

La caractérisation des NPs de ZnO a été effectuée par les techniques suivantes: la diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude des propriétés structurales, l'infrarouge à transformation de Fourier (IRTF) pour déterminer la nature des différentes liaisons présentes dans les NPs.

L'analyse de ces résultats nous a conduits à la compréhension de l'influence des paramètres expérimentaux et le protocole d'élaboration sur les propriétés des NPs de ZnO dans le but d'atteindre les conditions optimales.

III.1. Caractérisation structurale des nanoparticules de ZnO par diffraction des rayons X

III.1.1. Analyse des spectres

La caractérisation DRX a été faite en utilisant un diffractomètre de type Rigaku Ultima IV où un rayonnement X provenant de l'émission $K\alpha$ du cuivre, de longueur d'onde $\lambda=1.5406\text{ \AA}$.

La diffraction des rayons X constitue une empreinte de chaque matériau. L'identification du matériau et de la structure est effectuée par une comparaison des spectres obtenus de la fiche JCPDS N° 00-005-0664.

La **figure 1** montre le spectre de diffraction des rayons X d'une poudre élaborée par la méthode co-précipitation avec les conditions expérimentales suivantes :

- Le rapport de concentration $[\text{OH}^-] / [\text{acétate de zinc}]$ égale à 8.
- La température de l'expérience est de 60°C .
- Le temps nécessaire pour la co-précipitation est de $t=2\text{h}$.

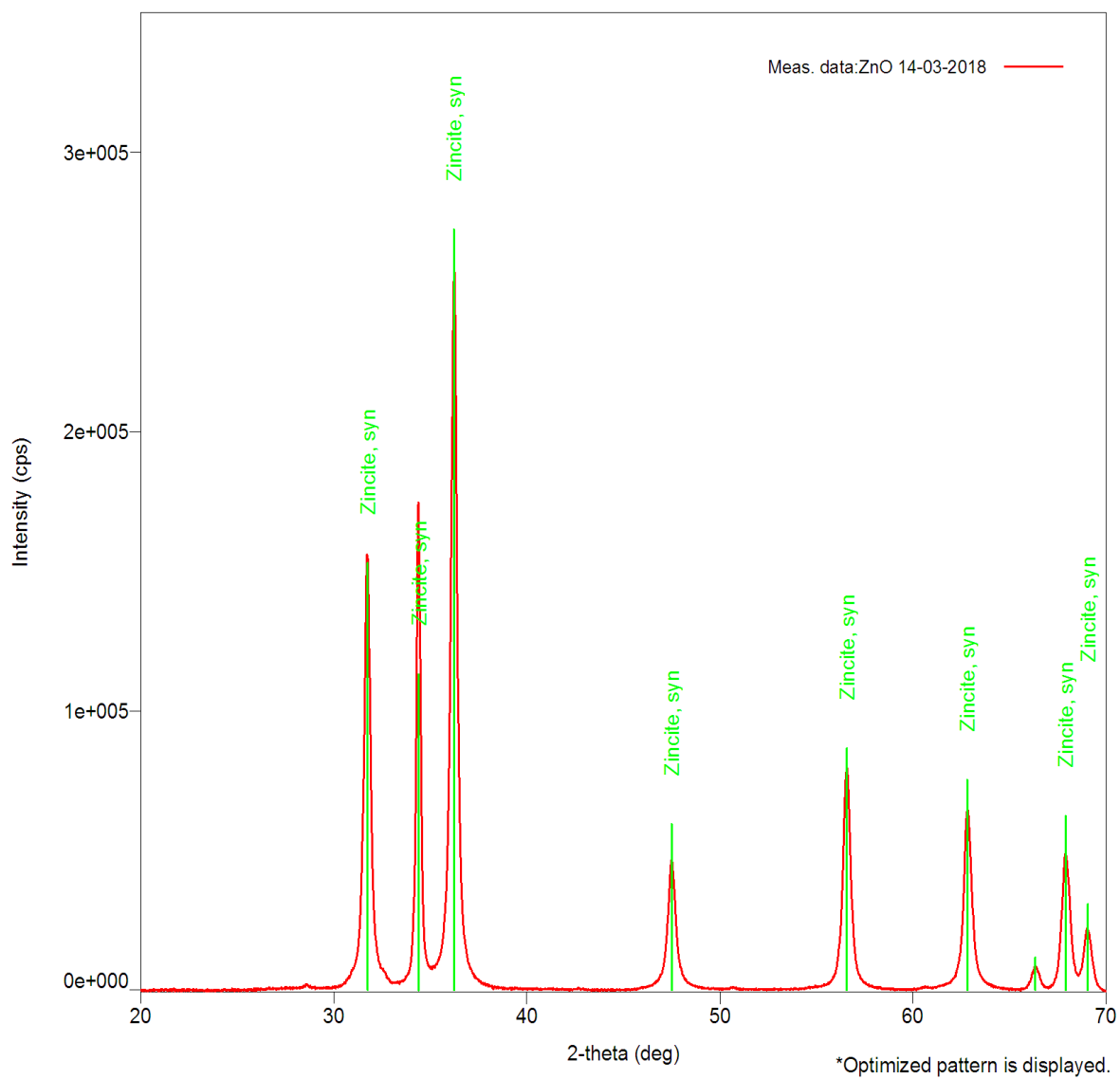


Figure III.1 : Spectre Rayon X de ZnO synthétisé par co-précipitation de l'acétate de zinc et de NaOH versé goutte à goutte.

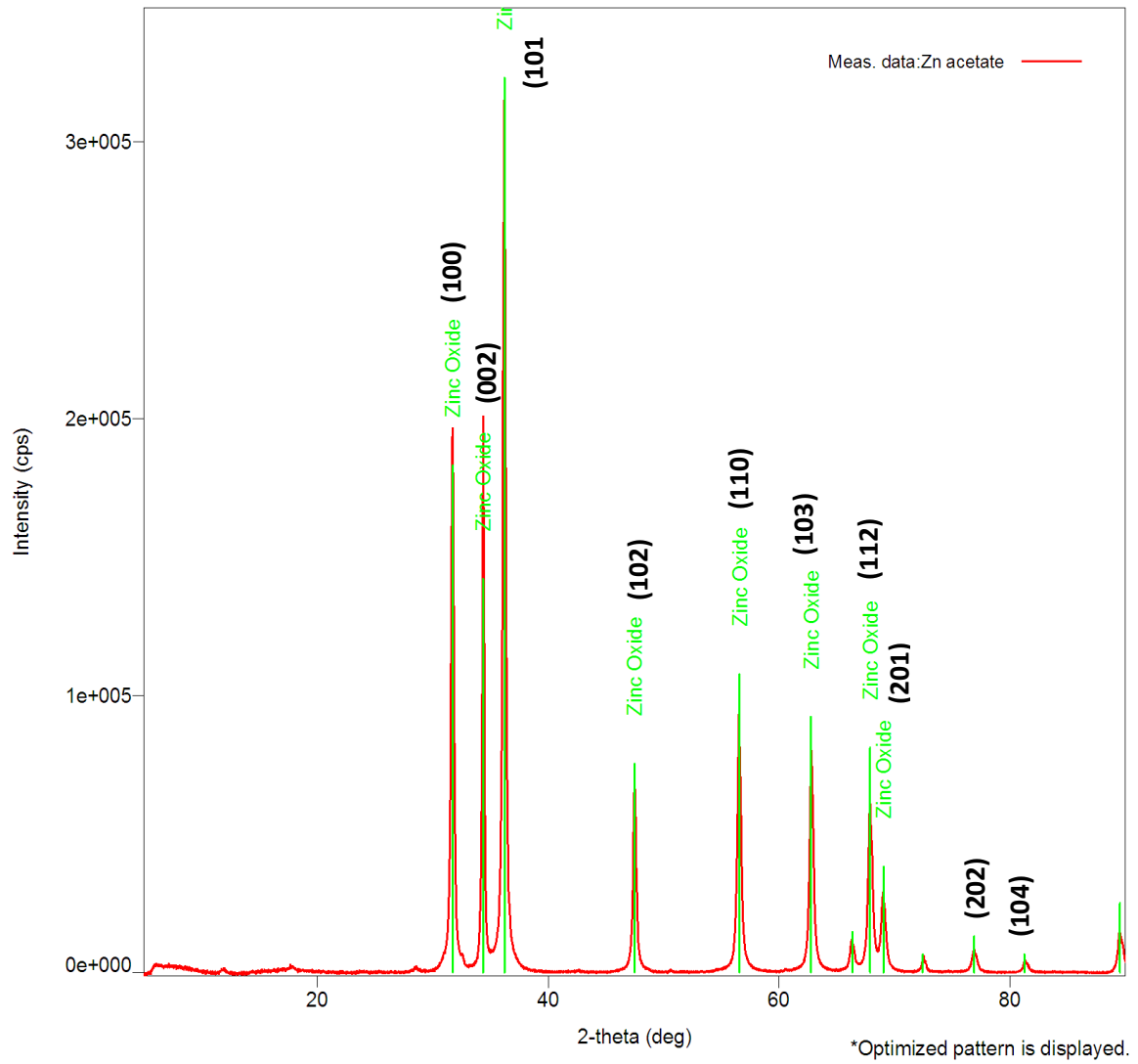


Figure III.2 : Spectre Rayon X de ZnO synthétisé par co-précipitation de l'acétate de zinc et de NaOH versé instantanément.

La comparaison avec les données des fichiers JCPDS (**Figure 2**) montre que la poudre obtenue n'est autre que ZnO pur avec une structure hexagonale de type Zincite (wurtzite) selon la fiche N° 00-005-0664.

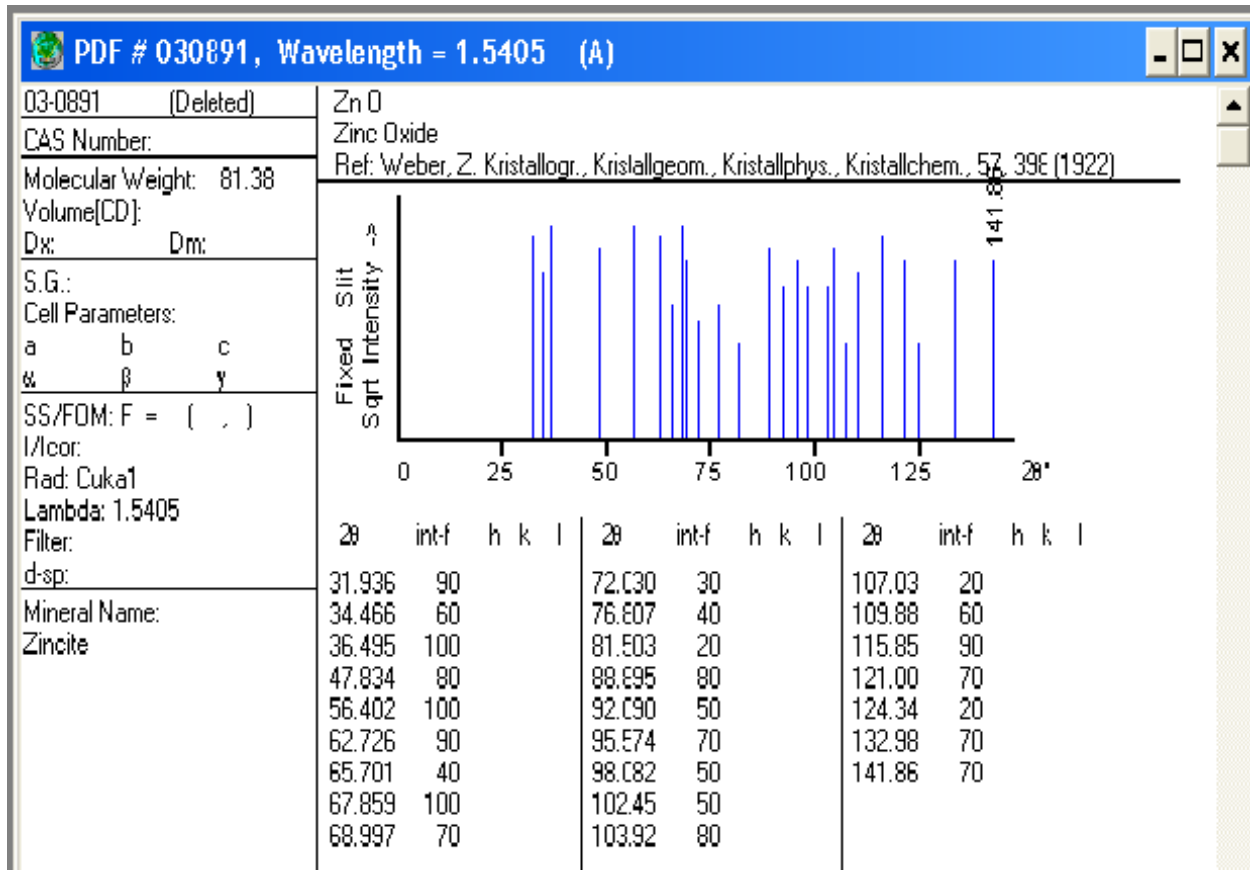


Figure III.3 : Diffractogramme X de ZnO [00-005-0664] extrait du fichier JCPDS

L'analyse des spectres de rayons X (**figure 1 et 2**) de ZnO montre la présence des pics bien définis avec une largeur des pics relativement petite.

A partir de la fiche JCPDS N° 005-0664. Les pics observés sont indexés selon la phase hexagonale du type Wurtzite (Zincite) de la phase ZnO.

Ce résultat confirme que la méthode de synthèse adapté co-précipitation en utilisant l'acétate de zinc comme précurseur de Zn permet d'obtenir une phase ZnO pure sans procéder au traitement thermique.

Ce résultat est identique à celui trouvé par S. Akir *et al* [30] où ils ont élaboré des NPs de ZnO sous différentes morphologies par co-précipitation en utilisant l'acétate de zinc comme précurseur, ils ont trouvé que la forme et la morphologie des NPs de ZnO est en fonction de procédé de mixture des précurseurs.

III.1.2. Calcul de la taille des cristallites

Le calcul de la taille des cristallites est effectué en utilisant la formule de Debye-Scherrer [31].

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

Où :

k: constante qui dépend de la forme des cristallites en prendre (0.9) sphérique.

λ : la longueur d'onde des RX ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$).

β : FWAM (in radions) du pic choisi.

θ : la position de pics choisi.

Cette formule montre que l'élargissement du à l'effet de taille dépend de l'angle de diffraction. En d'autres termes la taille calculée en supposant que l'élargissement est du seulement à la taille des cristallites entraine grossièrement une sous-estimation de la taille vrai. La contribution de fautes d'empilement l'élargissement ou déplacement de la position des pics est très importante dans les alliages.

Les **tableaux 1 et 2** présentent les tailles des cristallites de ZnO calculés pour les deux protocoles expérimentales (mélange par goutte à goutte et mélange instantanément)

Tableau III.1 : Tailles des cristallites de ZnO calculés pour le protocole expérimental de mélange des précurseurs goutte à goutte.

No.	2-theta(deg)	theta (deg)	cos (theta)	FWHM(deg)	FWHM (rad)	Crystallite size (Ang)
5	31,7394	15,8697	0,961924442	0,2838	0,004950733	291,3802132
8	34,3941	17,19705	0,955338563	0,1822	0,003178378	456,9910836
9	36,2244	18,1122	0,950499366	0,2888	0,005037956	289,7773171
10	47,5024	23,7512	0,915387666	0,3181	0,005549078	273,1773466
11	56,5461	28,27305	0,880818719	0,3422	0,005969489	263,9045433
12	56,6963	28,34815	0,880197702	0,1223	0,002133456	738,9358214
13	62,7958	31,3979	0,853714593	0,2975	0,005189722	313,1942156
15	66,3226	33,1613	0,837294431	0,4199	0,007324922	226,250387
16	67,8695	33,93475	0,82984144	0,4253	0,007419122	225,3839089
18	69,0183	34,50915	0,824208672	0,4535	0,007911056	212,8133835
19	72,5073	36,25365	0,806596586	0,2477	0,004320989	398,1356085
21	76,8844	38,4422	0,783447179	0,5038	0,008788511	201,5327
22	81,2745	40,63725	0,759082177	0,4601	0,008026189	227,7573389
23	89,5137	44,75685	0,710379978	0,3309	0,005772367	338,3965511
Taille moyenne des cristallites						318,402173

Tableau III.2 : Tailles des cristallites de ZnO calculés pour le protocole expérimental de mélange des précurseurs instantanément.

No.	2-theta(deg)	theta (deg)	cos theta	FWHM(deg)	FWHM(rad)	Crystallite size (Ang)
1	31,7599	15,87995	0,96187556	0,3385	0,005904944	226,0339232
2	34,4007	17,20035	0,95532155	0,2231	0,003891856	340,6147195
3	36,2605	18,13025	0,95040148	0,3403	0,005936344	222,1562637
4	47,5288	23,7644	0,91529494	0,4287	0,007478433	169,832572
5	56,5833	28,29165	0,88066505	0,4317	0,007530767	162,2714518
6	62,8357	31,41785	0,85353331	0,4532	0,007905822	149,8110968
7	66,3823	33,19115	0,83700961	0,4923	0,0085879	135,2427579
8	67,9119	33,95595	0,82963502	0,4878	0,0085094	135,287817
9	69,0636	34,5318	0,82398486	0,5074	0,008851311	129,1761023
Taille moyenne des cristallites						177,6050128

L'analyse des **tableaux 1 et 2** montre que les valeurs des tailles des cristallites calculée pour les deux procédés expérimentaux sont proches à celle donnée par le logiciel de calcul i.e .32 et 18 nm pour goutte à goutte et instantané.

Il est très intéressant de noter que la taille des cristallites obtenue par la voie instantané (18nm) représente presque la moitié de celle obtenue par goutte à goutte (32nm). Ceci met en évidence.

L'importance des conditions expérimentales qui permettent de contrôler la morphologie et la taille des nanoparticules qui exercent une influence directe sur les propriétés physico-chimiques.

II.1.3. Calcul des paramètres de maille

La structure hexagonale de ZnO est définie comme suit (h,k,l), {h=a, k=b, l=c}. Les paramètres de maille a, b et c peuvent être calculés à l'aide de l'expression de la distance intergranulaire en fonction des indices de Miller (hkl) et de la loi de Bragg (**Eq. 2**)

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

- **Exemple de calcul de paramètre de maille pour le ZnO élaboré par mélange goutte à goutte.**

- En prend le plan (100) correspond au premier pic : on fait une application numérique à l'équation 2 :

$$\frac{1}{2.8169^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{1 + 0 + 0}{a^2} \right) + \frac{0}{c^2}$$

$$a = \sqrt{\frac{4(2.8169^2)}{3}} = 3.3681 \text{ \AA}$$

- En prend le plan (002) correspond au deuxième pic, on fait application numérique à l'équation 2 :

$$\frac{1}{2.74861^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{0 + 0 + 0}{a^2} \right) + \frac{2^2}{c^2}$$

$$c = \sqrt{(2.74861^2) \cdot 4} = 5.4972 \text{ \AA}$$

On note que les valeurs expérimentaux de a=b et c égalent à **0.3361 nm** et **0.54972 nm** pour le ZnO élaboré par mélange goutte à goutte.

- **Exemple de calcul de paramètre de maille pour le ZnO élaboré par mélange instantané**

- Suivant le plan (100), on a :

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

$$\Rightarrow \frac{1}{2.81512^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{1+0+0}{a^2} \right) + \frac{0}{c^2}$$

- Suivant le plan (002),

$$\frac{1}{2.60482^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{0+0+0}{a^2} \right) + \frac{2^2}{c^2}$$

$$a = \sqrt{\frac{4(2.8169^2)}{3}} = 3.3681 \text{ \AA}$$

$$c = \sqrt{(2.74861^2) \cdot 4} = 5.4972 \text{ \AA}$$

On note que les valeurs expérimentaux de a et c égalent à **0.3361 nm** et **0.54972 nm** respectivement.

Selon les calculs précédentes, on note que les valeurs des paramètres de maille obtenus par les deux méthodes, goutte à goutte et instantané, sont les proche des valeurs reportées par la fiche JCPDS N° 00-005-0664, a=b=3.3681°A et c=5.4972°A

III.2. Caractérisation par Spectrophotométrie Infrarouge

La caractérisation en spectroscopie Infra rouge est faite dans le but de déterminer les différentes liaisons intervenant dans le processus d'élaboration des poudres de ZnO. Les **figures 4 et 5** montres les spectres infrarouge enregistrés pour les poudres de ZnO élaborées par la méthode co-précipitation à différents mode d'élaboration : mélange des précurseurs par goutte à goutte et mélange instantané.

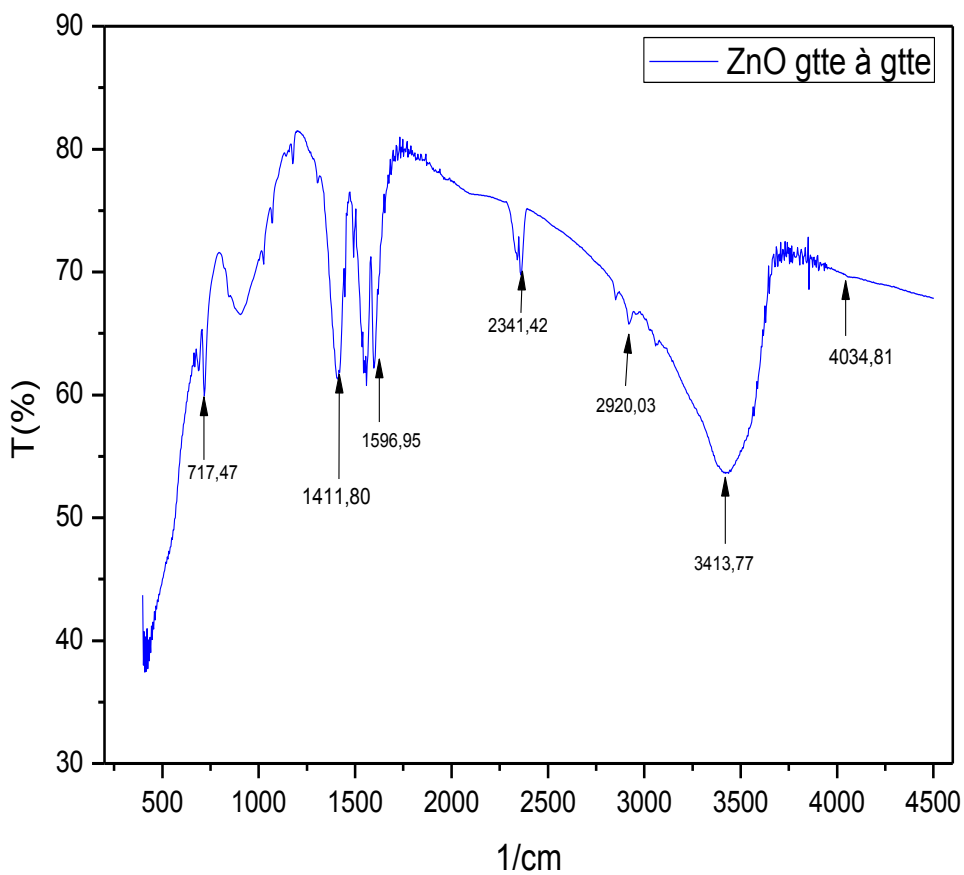


Figure III.4 : Spectre FTIR de ZnO synthétisé par co-précipitation à partir d'acétate de zinc et hydroxyde de sodium versement goutte à goutte.

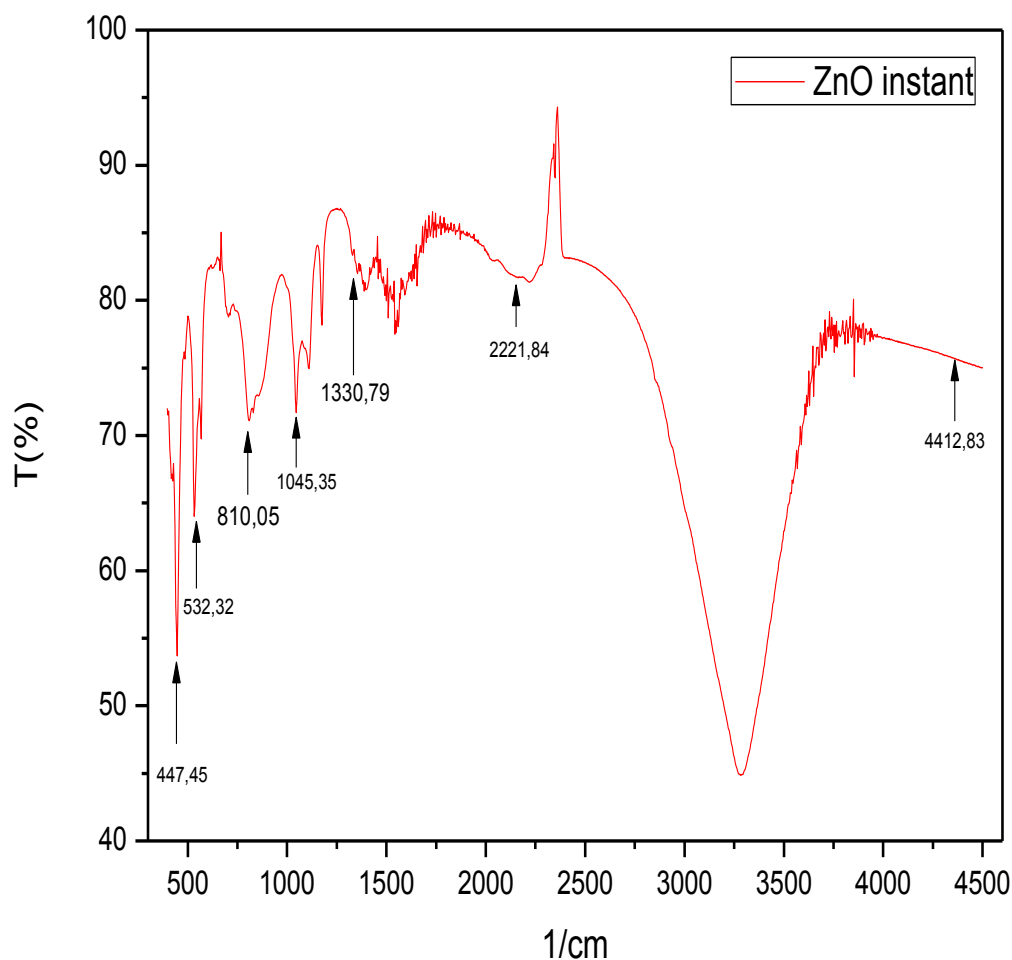


Figure III.5 : Spectre FTIR de ZnO synthétisé par co-précipitation à partir d'acétate de zinc et hydroxyde de sodium versement instantané.

On a enregistré sur les deux spectres la présence d'un pic, plus prononcé, localisé au nombre d'onde $447,4 \text{ cm}^{-1}$, qui est attribué à la liaison de Zn-O. La liaison la plus enfoncée est localisé au nombre d'onde égal à $3413,44 \text{ cm}^{-1}$ et $3272,98 \text{ cm}^{-1}$ respectivement attribué à la liaison O-H issus de la molécule de NaOH utilisé en mélange avec l'acétate de zinc, Ce pic enfoncé est due au fait que les NPs de ZnO sont couvert par ces molécules. Ces deux dernières bandes sont le résultat des conditions expérimentales dans lesquelles a eu lieu la préparation des poudres qui se fait par mélange de NaOH.

On a enregistré également des modes de vibrations aux nombres d'onde égaux à 1330.97cm^{-1} et $1411,80\text{cm}^{-1}$ attribués à la liaison double asymétrique et symétrique C=O relative aux mode de vibration stretching.

III.3. Effet de ZnO sur la photodégradation de Méthyle Orange (MO)

III.3.1. Généralités

Le secteur industriel est considéré comme une locomotive de croissance économique de plusieurs pays, malheureusement, il génère de diverses catégories de déchets qui polluent l'environnement. A titre d'exemple, l'industrie textile est responsable des rejets chargés en colorants très toxiques et non biodégradables. Actuellement, la pollution est devenue un problème de grande ampleur, qui se pose à l'échelle mondiale. Le remède réside dans un traitement préalable des rejets industriels avant de les débarquer dans la nature. La photo-catalyse hétérogène constitue une alternative prometteuse pour le traitement des polluants organiques présents dans l'eau. Depuis la découverte du phénomène de décomposition photo-catalytique de l'eau sur une électrode de ZnO et sous irradiation UV. La recherche de nouveaux matériaux photo-catalytiques, pouvant être employés dans la production d'une énergie propre ou dans la dégradation des contaminants organiques et photo-réduction des métaux lourds, n'a cessé d'évoluer. La majorité des catalyseurs utilisés dans la photo-dégradation sont des oxydes de métaux de transition. Il pourra être utilisé dans la photo-dégradation des composés organiques en milieu aqueux sous irradiation UV, et même sous la lumière visible. La littérature montre que les oxydes ayant de grandes surfaces spécifiques révèlent de meilleures capacités photo-catalytiques [32-34].

L'objectif de ce travail est l'application des NPs de ZnO sur la photodégradation de méthyle orange. A titre comparatif nous avons testé le TiO₂ comme photocatalyseur.

La **Figure III.5** présente les changements de couleur des deux solutions selon la dégradation photocatalytique du MO en présence de ZnO et de TiO₂, tandis que le tableau III.3 présente les valeurs de l'absorbance mesurée en fonction du temps.

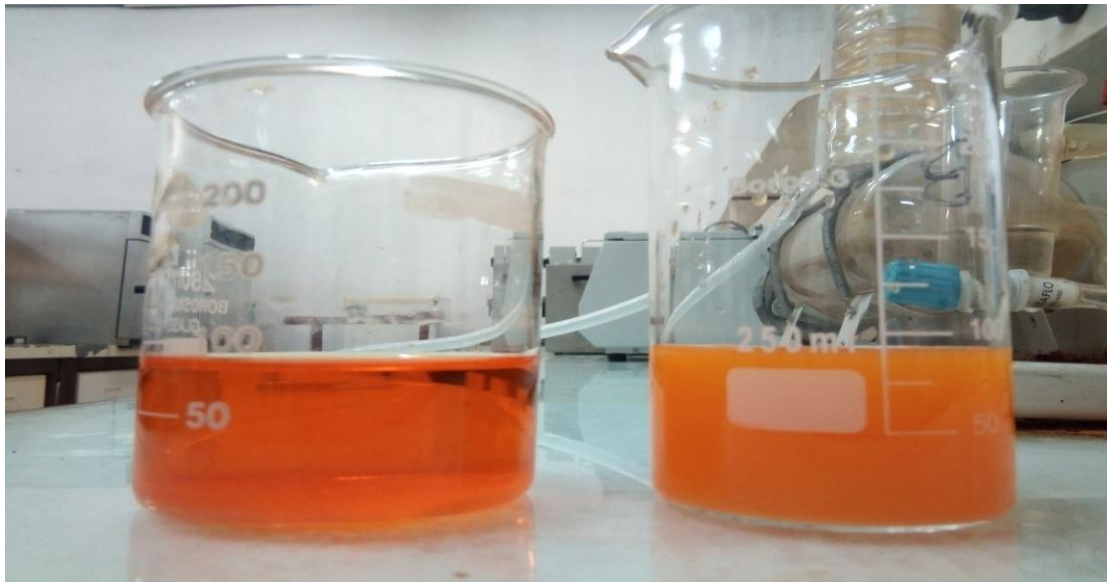


Figure III.6 : Changement de couleur des deux solutions selon la dégradation photocatalytique du MO en présence de ZnO et de TiO₂.

On note diminution de l'intensité de couleur de la solution en présence de TiO₂ par contre la couleur est persistante en présence de ZnO, ceci montre que le ZnO nécessite une lampe plus puissante que celle que nous avons utilisé (2W) pour que l'électron de bande de valence être excité pour rejoindre la bande conductance, puis extrait de son orbital vers la solution pour dégrader le MO (**figure III.3**).

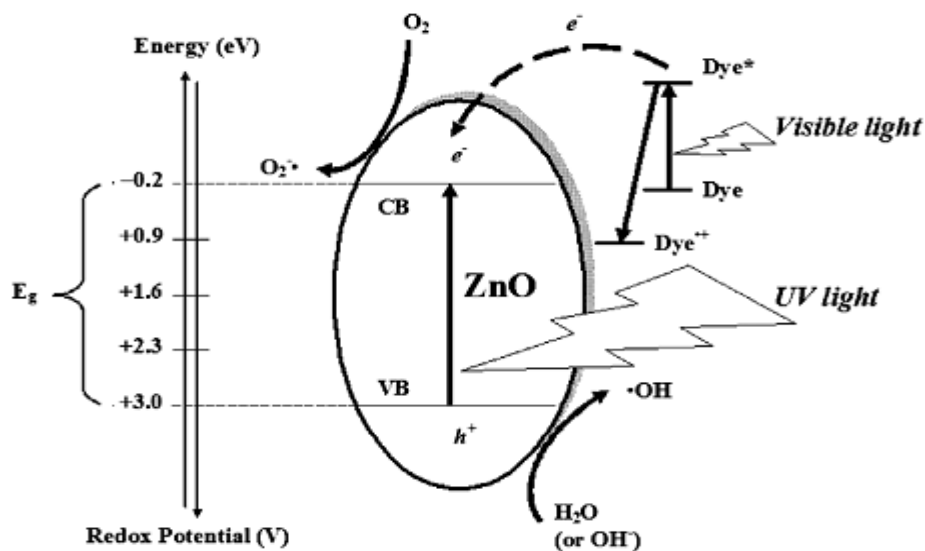


Figure III.7 : Schéma illustrant l'effet photocatalyseur de ZnO.

Tableau III.3 : Valeurs de l'absorbance mesurée en fonction du temps

Temps	Absorbance	
	ZnO	TiO ₂
0	2,156	2,030
1	2,163	2,148
2	2,190	1,123
3	2,156	0,078
4	2,163	0,070
5	2,123	0,055

L'analyse du tableau ci-dessus montre que les valeurs obtenues sont erronées, nous avons constaté que le problème est au niveau de l'instrument, car la dégradation de MO a été approuvée par la diminution de l'intensité de couleur de la solution, comme le montre la figure ci-dessous :

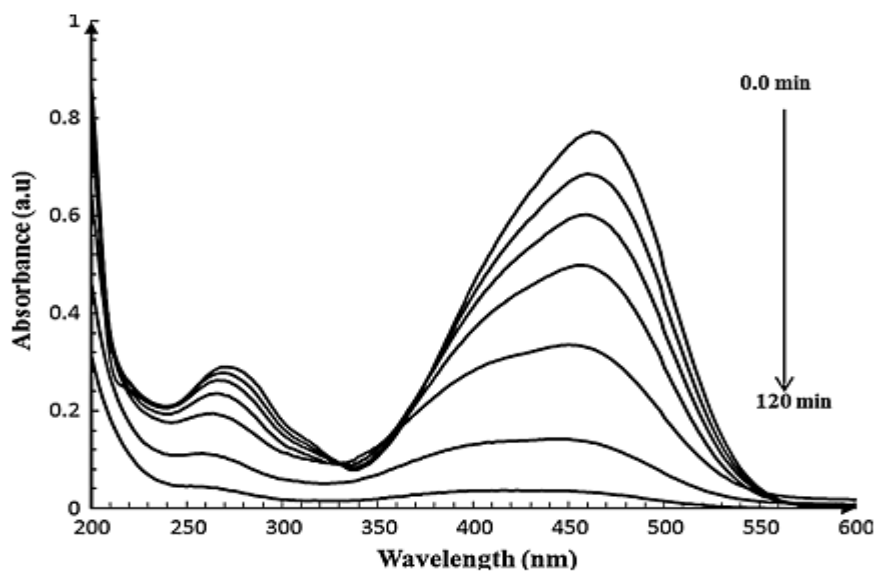


Figure III.8 : Spectre UV/Vis de la solution de MO en présence de ZnO en fonction de temps d'exposition aux radiations UV [35].

Conclusion

Conclusion

L'objectif de ce travail est l'élaboration et l'étude des propriétés structurales des nanopoudres de ZnO pur, partant du fait que la diminution de la taille des grains, jusqu'à l'échelle nanométrique, présente des propriétés physico-chimiques nouvelles et ouvre des perspectives prometteuses en terme d'applications.

Les échantillons ont été élaborés par la méthode chimique co-précipitation, une méthode simple, non couteuse et facile à mettre en œuvre.

La caractérisation structurale a été effectuée par la technique Diffraction des Rayons X, qui a montré que les poudres synthétisées de ZnO, cristallisent dans une structure hexagonale würtzite, le calcul de la taille des cristallites a montré que ces derniers sont d'un ordre nanométrique, i.e. 31 et 17 nm pour les NPs de ZnO Préparées par mélange des précurseurs goutte à goutte et instantané respectivement.

La caractérisation spectroscopique par IR a permis de révéler toutes les liaisons chimiques existant dans les nanopoudres de ZnO pure, on notera en particulier les liaisons de Zn-O et les liaisons hydroxyde, ces deux dernières sont dues aux conditions de préparation. Il faudra retenir à partir de ces résultats la confirmation de ce qu'on a trouvé par DRX c'est-à-dire que nos poudres sont des solutions solides où n'apparaît aucune nouvelle phase.

L'application de ZnO synthétisés comme photocatalyseur en comparaison avec le TiO₂ pour la photodégradation de méthyle orange nous permet d'apprendre des initiatives en photocatalyse. Les résultats obtenus montrent qu'un instrument bien calibré ainsi qu'une lampe de radiation UV plus puissante doivent être utilisés pour la bonne production et réalisation de l'expérience.

Références

References

- [1]. Myriam Ricaurd, Olivier Witschger, les nano-matériaux, Définitions, risques toxicologiques, caractérisation de l'exposition professionnelle et mesures de prévention, Revues, Institut national de recherche et de sécurité (INRS), Septembre 2012.
- [2]. T. Jacobsson, Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles, 1,2009,58-60.
- [3]. E. HarveyBrown, Zinc oxide Rediscovered, The New Jersey Zinc Company, New York, NY, 1957.
- [4]. J.E. Jaffe and A. C. Hess, Phys. Rev. B48, 1993,7903.
- [5]. A. Rivaton, B. Mailhot, J. Soulestion, H. Varghese, J.-L. Gardette, Euro. Polym. J38 2002, 1349.
- [6]. Z. Sofiani, thèse de doctorat, Université d'Agers-Université d'Ibn Tofail 2007.
- [7]. J. Jousot-Dubien, Nouveau Traité de Chimie Minérale, vol. V, Masson & Cie. Paris 1962.
- [8]. Y. Huiying, PHD Thesis, Nanyang Technological University Singapore, 2007.
- [9]. Z. Y. Xiao, Y. C. Liu, D. X. Zhao, J. Y. Zhang, Y. M. Lu, D. Z. Shen, X. W. Fan, Journal of luminescence, 2007,122-123.
- [10]. Ed. R. C. Weast, Handbook of Chemistry and Physics, 56th Edition, CRS Pressys, 1975.
- [11]. E. M. Bachiri, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, Thin Solid Films, 348, 1999, 165.
- [12]. T. K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna. Cryst. Res. Technol., 35, 200, 1193.
- [13]. M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, App. Phys. Lett., 80, 2002, 3518.
- [14]. F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, J. Phys. D:Appl. Phys, L71, 1998, 31.
- [15]. W. Li, D. Mao, F. Zhang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, Q. Li, and J. Xu, Nucl. Instrum. Methode. Ph. Res., Bes., B169, 2000, 59.
- [16]. P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara, J. cryst. Growth 627, 1999, 201-202.
- [17]. B. Lin, Z. Fu, Y. Jia, App. Phys. Lett., 79, 2001, 943.

- [18]. L. Spanhel. Colloidal ZnO nanostructures and functional coatings: A survey. *J sol-Gel Sci Techn*, 39, 2006, 7-4.
- [19]. R. Viswanatha, S. Sapra, B. Satpti, P.V. Satyam, B. N. Dev, D. D.Sarma. Understanding the quantum size effects in ZnO nanocrystals. *Jourbal of material chemistry*, 14, 2004, 661-668.
- [20]. L. Selegard, V. Khranovskyy, F.S.oderlind, C.Vahlberg, M.Ahren, P.-Ok” all, R.Yakimova, K.Uvdal, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2, 2010, 2128.
- [21]. Khaled Zhour, Elaboration et Caractérisation des nanopoudres de ZnO par Voie Chimique Sol-gel. Mémoire de Master, Université Med Khider Biskra. 2013-2014.
- [22].Khaled Zhour, Elaboration et Caractérisation des nanopoudres de ZnO par Voie Chimique Sol-gel. Mémoire de Master, Université Med Khider Biskra. 2013-2014.
- [23]. S.Fisher, S.Wong, Xiaouhui Peng, Shelagh Palma, Nicholas. Stanislaus, Effect of morphology of ZnO nanostructures on their toxicity to marine alage, *Aquatic toxicology*, 102,2011,186-196.
- [24]. R.Ondo-Ndong, F.Pascal-Delannoy, A.Boyer, A.Giani, A.foucaran; *Materials Science and Engineering B97* (2003) 68-73.
- [25]. Deepali. Sharma, Jaspreet. Rajput, Mohinder. Kaur, Sharma, synthesis of ZnO nanoparticules, 519,2010,1224-1229.
- [26]. Z. Wang, H. Zang, L. Zang, J. Yaun, S. Yan, C. Wang, *Nanotechnologie*, 14,2003,11.
- [27]. S. Maensiri, P. Laokul, V. Promarak, *J. Cryst, Growth*, 289,2006,102]
- [28]. Skoog, et. al., *Pricipales of Instrumental Analysis*, 6th ed., Thomson Brooks/Cole, 2007, 349-351.
- [29]. Skoog, et. al., *Pricipales of Instrumental Analysis*, 6th ed., Thomson Brooks/Cole, 2007, 349-351.
- [30]. K. Vignesh, A. Sugabthia, M. Rajaran, S.A.Sara, *PowderTechnology*, 224,2012, 331-337.
- [31] S. Daikh, F.Z. Zeggai, A. Bellil, A. Benyoucef, Chemical polymerization, characterization and electrochemical studies of PANI/ZnO doped with hydrochloric acid and/or zinc chloride:

Differences between the synthesized nanocomposites, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, (2018), doi: 10.1016/j.jpms.2018.02.003.