

N° d'ordre :

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

-----  
UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE  
FILIERE : CHIMIE

**MEMOIRE DE MASTER**

SPECIALITE : CHIMIE-PHYSIQUE

*THEME*

*Synthèse et caractérisation des nanoparticules à base  
de Nickel*

Présenté par : *MEZIANI Lydia*

Soutenu publiquement, le 24/ 06/ 2024, devant le Jury composé de :

*BEKDA Ahmed*

*MCB*

*UMMTO*

*Président*

*BOUDINAR Salem*

*MCA*

*UMMTO*

*Encadrant*

*REKEB Leyla*

*MCB*

*UMMTO*

*Examinatrice*

*MADJOUR Karim*

*MAA*

*UMMTO*

*Examineur*

---

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

*Université Mouloud MAMMERY de Tizi-Ouzou*  
*Faculté des sciences*  
*Département de chimie*



*Laboratoire de Physique  
et Chimie des Matériaux*



**MEMOIRE DE MASTER**

**SPECIALIE : CHIMIE**

**OPTION:CHIMIE-PHYSIQUE**

**Présenté par:**

**M<sup>ELLE</sup>MEZIANI Lydia**

**Synthèse et caractérisation des nanoparticules à base de Nickel**

**Devant le jury d'examen composé de :**

*BEKDA Ahmed*  
*BOUDINAR Salem*  
*REKEB Leyla*  
*MADJOUR Karim*

*MCB*  
*MCA*  
*MCB*  
*MAA*

*UMMTO*  
*UMMTO*  
*UMMTO*  
*UMMTO*

*Président*  
*Encadrant*  
*Examinatrice*  
*Examineur*

---

# Remerciements

*Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux (LPCM) de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.*

*Je remercie le directeur du laboratoire Monsieur BOUDINAR Salem Maître de conférences classe A à l'Université Mouloud MAMMERRI de Tizi-Ouzou pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire et d'avoir proposé ce sujet de master.*

*J'adresse également mes sincères remerciements à l'ensemble des membres de mon jury de ce mémoire pour avoir accepté d'évaluer ce travail.*

*Mes remerciements vont aussi à Monsieur MERZOUK Tahar Ingénieur principal de laboratoire LPCM, pour les analyses de la surface des poudres.*

*Merci également à Monsieur AMIROUCHE Saifi, ingénieur de recherche au centre de recherche en analyse physico-chimique (CRAPC), pour les analyses MEB-EDS.*

*J'adresse aussi mes sincères remerciements à l'ingénieur du Laboratoire LCAGC de l'UMMTO pour les analyses FTIR.*

*Enfin, je voudrais également remercier Monsieur KELLOU Hamza, doctorant au LPCM pour le soutien qu'il m'a apporté tout au long de ce mémoire.*

---

# **Dédicaces**

**Ce projet de fin d'études est dédié à**

**Mes chers parents qui ont été toujours ma source  
d'encouragement et de motivation**

**Ma tendre grand-mère fatma pour son éducation et  
son sacrifice durant tout mon parcours scolaire**

**Mes frères et sœurs Walid, Sofiane, Hanane et Maria.**

**Toute ma famille**

**Mes amies**

**Et toutes mes élèves et collègues de lycée Moudjahid  
Hocine Ait Ahmed**

**A mes professeurs pour leur enseignement précieux et  
leurs conseils avisés**

**Ce travail est le fruit de vos efforts combinés, je vous  
en suis profondément reconnaissante**

## **Tables des Matières**

<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Etude bibliographique</b>	
I.1. Généralités sur les nanoparticules.....	2
I .2. Méthodes d'élaboration des nanoparticules.....	2
I. 2.1. Méthodes physiques.....	2
I. 2.2. Méthodes chimiques.....	3
I. 2.3. Méthodes électrochimiques.....	3
I.3. Présentation du Nickel .....	3
I .4. Propriétés de Nickel.....	4
I.4.1. Propriétés optiques.....	4
I.4.2. Propriétés magnétiques .....	5
I.4.3. Autres propriétés .....	5
<b>Chapitre II : Techniques et Méthodes expérimentales</b>	
II.1. Montage et conditions expérimentales.....	6
II.2. Techniques de caractérisation.....	7
II.2.1. Microscopie électronique à balayage.....	7
II.2.2. Analyse de la porosité.....	8
II.2.3. Spectroscopie Ultraviolet-Visible.....	9
II.2.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	9
<b>Chapitre III : Résultats et discussions</b>	
III.1. Présentation de polyvinylpyrrolidone et borohydrure de sodium.....	11
III.1.1. Polyvinylpyrrolidone.....	11
III.1.2. Borohydrure de sodium.....	11
III.2. Synthèse des nanoparticules de Nickel.....	12
III.3. Caractérisation UV-Vis.....	13
III.4. Analyse par microscopie électronique à balayage.....	14
III.5. Analyse de la surface.....	16
III.6. Caractérisation par spectroscopie infrarouge.....	18
III.7. Etude de la stabilité des nanoparticules en solution.....	19
III.8. <i>Caractérisation optique</i> .....	21
III.9. <i>Application : Photoactivité des nanoparticules de Nickel</i> .....	23
III.9.1. Présentation de Bleu de méthylène .....	23
III.9.2. Dégradation photocatalytique de Bleu de méthylène.....	23

---

<b>Conclusion générale.....</b>	<b>26</b>
<b>Références bibliographiques</b>	

## **Introduction générale**

Les nanoparticules à base de métaux de transition ont attiré une attention considérable en raison de leurs propriétés très intéressantes, ouvrant la voie à plusieurs domaines d'application tels que la catalyse [1], la détection optique [2], le stockage magnétique [3] et la médecine [4],....etc.

La synthèse et la caractérisation des nanoparticules à base de Ni représentent un domaine crucial pour exploiter leurs propriétés. La synthèse de ces particules à l'échelle nanométrique implique des méthodes variées telles que la réduction chimique, la décomposition thermique ou les méthodes physiques. Pour comprendre l'aspect fondamental et optimiser leurs applications potentielles, il est important d'évaluer leurs propriétés physico-chimiques une fois synthétisées, fournissant ainsi des informations essentielles sur leur structure, taille, forme et composition. Dans ce travail, la méthode de réduction chimique a été utilisée pour la synthèse des nanoparticules de Nickel.

Pour bien mener notre travail, ce mémoire est devisé en trois chapitres:

Le **premier chapitre** est consacré à l'étude bibliographique relative à notre thème de master.

Le **deuxième chapitre** est réservé à la description des techniques et méthodes expérimentales utilisées pour la synthèse et la caractérisation des particules de Nickel.

Le **troisième chapitre** intitulé : résultats et discussions, regroupe les différents résultats expérimentaux obtenus et leurs discussions.

Ce mémoire s'achève par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus.

*Chapitre I :*

*Etude bibliographique*

### ***1.1. Généralité sur les nanoparticules***

Le terme nanomètre noté **nm** provient du mot grec *nanos*, il représente un milliardième de mètre ou  $10^{-9}$  mètre. Les nanoparticules correspondent à un assemblage de milliers d'atomes avec des tailles inférieures à 100 nm. Elles constituent un état de la matière intermédiaire entre les atomes et le matériau massif.

La miniaturisation des objets lors du passage de l'état massif de la matière à l'état nanométrique fait apparaître de nouveaux phénomènes liés principalement aux trois effets qui peuvent se manifester individuellement, en compétition ou intervenir de manière synergique.

- ***Effet de confinement***

La modification de la structure électronique des nano-objets conduit à des propriétés électroniques, magnétiques et optiques différentes de celles des matériaux massifs de même composition.

- ***Effet de la multiplication des surfaces***

La diminution de la taille des particules entraîne une augmentation de la proportion d'atomes en surface (réactivité élevée) et de l'énergie de surface, ce qui influe considérablement sur les propriétés physiques du matériau.

- ***Effet de l'intensification des interactions***

La combinaison à l'échelle nanométrique de deux nanomatériaux différents ou plus, permet d'obtenir des propriétés particulières.

### ***1.2. Méthodes d'élaboration des nanoparticules***

Plusieurs méthodes de synthèse des nanoparticules sont rapportées dans la littérature, comme les méthodes physique, chimique et électrochimique [5-7].

#### ***1.2.1. Méthodes physiques***

Dans cette catégorie de méthodes, les particules sont obtenues en réduisant la taille du matériau de départ, approche dite descendante (dissociation). On peut citer le broyage mécanique, la décomposition thermique, la pulvérisation cathodique, ....etc.

### **1.2.2. Méthodes chimiques**

Les méthodes chimiques sont largement utilisées pour synthétiser des nanoparticules en raison de leur simplicité, de leur flexibilité et de leur capacité à contrôler la taille et la forme des nanoparticules. Dans cette catégorie, l'obtention des nanoparticules se fait par assemblage (association) des atomes pour donner naissance à des amas et par la suite aux nanoparticules.

Les méthodes chimiques les plus courantes sont la réduction chimique [8], la précipitation et la méthode sol-gel. Dans la réduction chimique, les ions du métal à synthétiser sont réduits en présence d'un agent réducteur comme le borohydrure de sodium [9], et l'hypophosphite de sodium [10], pour former des nanoparticules métalliques.

D'autres molécules organiques peuvent être rajoutées au bain de synthèse afin de contrôler la cinétique de la formation et de la croissance des nanoparticules et améliorer leurs stabilités en solution par la création d'une répulsion électrostatique entre les particules pour éviter le phénomène d'agglomération. Les deux molécules les plus utilisées sont la gumaarabic (GA) et le Polyvinylpyrrolidone (PVP). Dans cette étude, le PVP a été utilisé comme additif. L'utilisation du PVP comme additif présente plusieurs avantages du fait de sa non toxicité, sa biodégradabilité et sa solubilité dans l'eau et en des milieux acides.

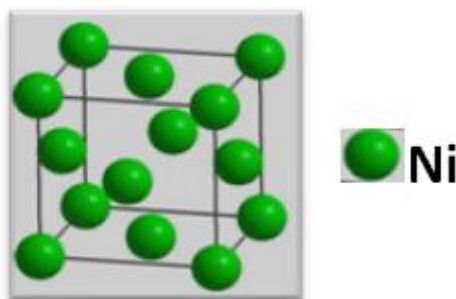
### **1.2.3. Méthodes électrochimiques**

Dans ces méthodes, les ions métalliques présents en solution sont réduits à la surface d'une électrode sous l'effet d'un potentiel ou d'un courant électrique appliqué. Dans ce cas, la formation des particules solides est basée sur les réactions électrochimiques d'oxydo-réductions. L'application d'un potentiel inférieur au potentiel d'équilibre du couple redox mis en jeu conduit à la formation d'une phase solide sur la cathode.

## **1.3. Présentation du Nickel**

Le Nickel de symbole Ni est un métal blanc légèrement jaunâtre de numéro 28, de masse atomique 58.7 g/mol et de configuration électronique  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$ . Il est classé parmi les métaux de transition (ferromagnétique).

Le Nickel cristallise dans un système cubique à faces centrées (CFC) de paramètre de maille environ 3,52 Å.



**Figure I.1** : Structure cristalline du Nickel

En solution, le Nickel donne d'une manière générale des composés de couleur verte. Le Nickel sous forme d'ions, se présente essentiellement sous degré d'oxydation +2. Il peut se présenter au degré +3 et très exceptionnellement au degré +4.

## ***1.4. Propriétés du Nickel***

### ***1.4.1. Propriétés optiques***

Le Ni présente des propriétés optiques liés à sa réflectivité et à son absorption de la lumière. En raison de sa surface lisse et sa couleur argentée, le nickel est souvent utilisé comme le matériau de réflexion dans les applications optiques, telle que les miroirs, les surfaces réfléchissantes et les revêtements optiques. De plus, le nickel peut être utilisé dans la fabrication de lentilles optiques pour les systèmes d'imagerie, bien que son utilisation à cet égard soit moins courante que celle d'autres matériaux comme le verre et le plastique.

Les nanoparticules de Nickel (NPs-Ni) présentent des propriétés optiques importantes à cause de leur taille nanométrique [11]. À cette échelle, les effets quantiques de la surface prédominent provoquent des phénomènes de surface par rapport au nickel massif [12]. Le comportement optique des NPs n'est pas seulement influencé par leur taille, mais aussi par leur forme et leur composition chimique. Les NPs les plus petites ont tendance à absorber la lumière à des longueurs d'onde plus courtes [13]. Ces propriétés peuvent être ajustées en contrôlant les paramètres de synthèse de ces particules, qui peuvent offrir une flexibilité dans la conception de ces matériaux afin de les utiliser dans des applications diverses. De plus, les effets de confinement quantique dans les nanoparticules de nickel peuvent entraîner des transitions électroniques à des longueurs d'onde spécifiques, modifiant ainsi leur comportement optique par rapport au nickel massif [14]. Ces transitions peuvent être

observées expérimentalement qui sont importantes pour comprendre les propriétés optiques des nanoparticules à l'échelle nanométrique pour des applications telles que la photonique, les revêtements optiques et les dispositifs optoélectroniques [15].

#### ***1.4.2. Propriétés magnétiques***

La structure cristalline des nanoparticules de Ni et leur faible taille peuvent conduire à des propriétés magnétiques [16] remarquables, qui sont appliquées dans diverses domaines technologiques comme : le stockage magnétique, les applications biomédicales (imagerie par résonance magnétique), la magnétorésistance géante et d'autres,...etc.

D'une part, à l'échelle nanométrique, les propriétés magnétiques des nanoparticules de nickel peuvent être influencées par des effets de taille quantique, ce qui peut modifier leur comportement magnétique par rapport au nickel massif. De plus, les nanoparticules de nickel peuvent avoir un comportement super-paramagnétique à des températures ambiantes, ce qui implique qu'elles ne conservent pas d'aimantation résiduelle en absence d'un champ magnétique externe, mais qu'elles peuvent être fortement aimantées en présence de ce dernier. L'effet de la taille des NPs-Ni peut engendrer une anisotropie magnétique [17], ce qui signifie que leur réponse magnétique peut varier en fonction de la direction du champ magnétique appliqué.

#### ***1.4.3. Autres propriétés***

L'application des nanoparticules de Ni en imagerie médicale est aussi prometteuse, en imagerie par résonance magnétique (IRM). L'utilisation de nanoparticules pour le théranostic (thérapie et diagnostic simultanés) permet d'accélérer le pas vers la médecine personnalisée de demain. Les nanoparticules de Nickel peuvent être aussi utilisées dans la production de l'hydrogène.

*Chapitre II :*  
*Techniques et méthodes*  
*expérimentales*

### II.1. Montage et conditions expérimentales

Le bain utilisé au cours de ce travail pour la synthèse chimique des nanoparticules est composé de trois éléments. Il contient le chlorure de Nickel ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (source des nanoparticules à synthétiser) et deux autres additifs à savoir le Borohydrure de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ) qui joue le rôle d'un agent réducteur, ce qui permet de réduire les ions métalliques sous forme atomique et le Polyvinylpyrrolidone (PVP) pour contrôler la taille des particules.

La synthèse des particules de Ni a été réalisée à température ambiante dans une Erlenmeyer de 500 ml sous agitation permanente. L'ajout goutte à goutte, de l'agent réducteur ( $\text{NaBH}_4$ ) à la solution de Nickel ( $\text{Ni}^{+2}$ ), est assuré par une burette (Figure II.1).

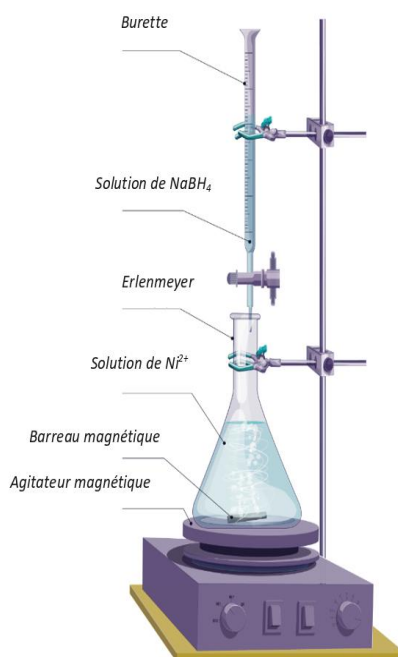


Figure II.1 : Montage expérimental utilisé pour la synthèse des poudres de nickel

Les particules ont été récupérées par centrifugation et nettoyées plusieurs fois avec l'eau distillée. Enfin, elles sont séchées à l'étuve pendant 2 heures à une température de 80 °C.

## II.2. Techniques de caractérisation

### II.2.1. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une méthode de caractérisation physique basée sur l'interaction d'un faisceau d'électron très fin avec la surface à analyser. Suite à cette interaction plusieurs signaux peuvent être émis comme les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés, les photons X ...etc, qui seront récoltés par les différents détecteurs du microscope pour former une image.

Selon les informations recherchées et le type de détecteur utilisé (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, rayons X), on peut avoir des informations sur la morphologie de la surface analysée (forme, taille,..), sur le contraste chimique et sur la nature chimique des éléments constituant le matériau analysé.

Le microscope électronique à balayage est constitué essentiellement :

- D'une source d'électrons.
- D'une colonne maintenue sous vide
- D'un ensemble de détecteurs.
- D'un système électronique permettant la formation d'image

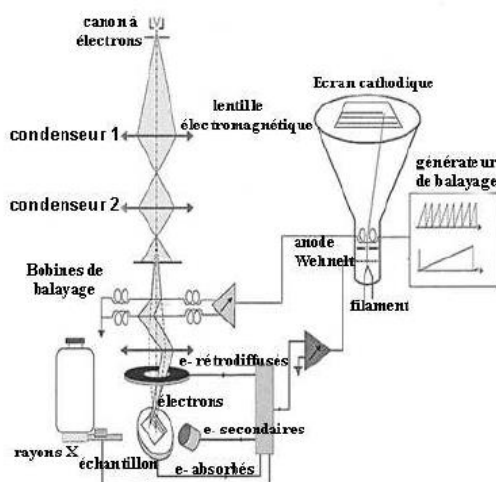


Figure II.2: Différents éléments constituant un microscope électronique à balayage

Dans notre cas, le microscope électronique à balayage utilisé est celui du Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques (CRAPC) de Bouismail.

### II.2.2. Analyse de la porosité

L'analyse de la surface et la porosité des poudres a été réalisée par la méthode BET (Brunauer-Emmett-Teller). Elle est basée sur la mesure de la quantité du gaz adsorbé en fonction de sa pression relative. Elle met en jeu l'adsorption physique d'un gaz chimiquement inerte sur la poudre analysée. Les courbes d'adsorption-désorption obtenues représentent les isothermes d'adsorption. Cette analyse permet d'avoir plusieurs informations comme la surface spécifique, la taille et la distribution des pores.



**Figure II.3 :** Photographie de l'analyseur de porosité de marque Quantachrome model NOVA 2000e

L'analyse a été effectuée à l'aide d'un instrument Quantachrome model NOVA 2000e, disponible au Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux (LPCM) de l'université Mouloud MAMMERRI de Tizi-Ouzou.

### II.2.3. Spectroscopie Ultraviolet-Visible

Cette technique repose sur l'interaction d'une onde électromagnétique avec l'échantillon à analyser (solide ou liquide), dont la longueur d'onde est comprise entre 200 et 400 nm (domaine UV) et dans l'intervalle de 400 à 800 nm pour le domaine visible (Vis). Une partie du faisceau incident sera transmise, absorbée ou réfléchi par l'échantillon. Suite à un balayage en longueur d'onde, l'absorbance mesurée est tracée en fonction de longueur d'onde pour avoir un spectre UV-Visible. L'absorbance (A) est définie comme étant le rapport de l'intensité émise ( $I_0$ ) par le spectrophotomètre et l'intensité transmise (I) à travers l'échantillon, donnée par :

$$A = \log \frac{I_0}{I}$$



Figure II.4 : Photographie du spectrophotomètre UV-Visible

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre de marque EVOLUTION 220, Thermo SCIENTIFIC, disponible au Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux (LPCM) de l'université Mouloud MAMMERRI de Tizi-Ouzou.

### II.2.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ou Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) en anglais, est une technique de mesure fondée sur l'analyse d'un rayonnement infrarouge à travers l'échantillon. L'appareil émet un rayonnement sur une plage de longueur d'onde infrarouge (25 à 2,5 micromètres) en longueur d'onde de 4000 à

400  $\text{cm}^{-1}$ . Quand la longueur d'onde (énergie des photons) voisine de l'énergie de vibration des atomes présents dans l'échantillon, une partie du rayonnement lumineux est absorbée.

Par la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques constituant l'échantillon analysé, elle permet d'enregistrer un spectre représentant l'évolution de l'intensité absorbée (ou transmise) en fonction du nombre d'onde.

Les mesures par FTIR ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre de marque SHIMADZU, disponible au niveau du Laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique (LCAGC) de l'université Mouloud MAMMERRI de Tizi-Ouzou.



**Figure II.5:** Photographie du spectrophotomètre IR

Chapitre III :

Résultats et discussions

### III.1 : Présentation de polyvinylpyrrolidone et de borohydrure de sodium

#### III.1.1 : Polyvinylpyrrolidone

Le Polyvinylpyrrolidone (PVP) est un polymère organique synthétisé par polymérisation de la N-vinylpyrrolidone, ses propriétés physico-chimiques sont indiquées dans le tableau suivant :

Masse molaire :	2500 –2500 000 g .mol <sup>-1</sup>
Masse volumique :	1 .2 g.cm <sup>-3</sup>
Température de fusion :	150 °C
Solubilité :	(Eau)

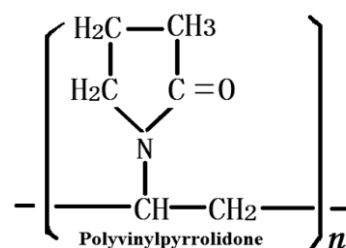


Tableau III.1: Quelques propriétés de (PVP)

#### III.1.2 : Borohydrure de sodium

Le borohydrure de sodium (NaBH<sub>4</sub>) est un agent réducteur utilisé dans l'industrie et dans divers processus chimiques en raison de ses performances, il s'agit d'une poudre cristalline blanche.

Masse molaire	37,83 g/mol
Masse volumique	1,07 g/cm <sup>3</sup>
Température de fusion	400 °C
Solubilité	(Eau)

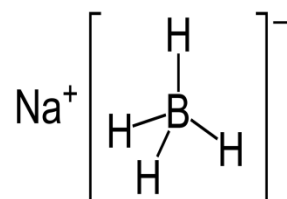


Tableau III.2: Quelques propriétés de NaBH<sub>4</sub>

### III.2 : Synthèse des nanoparticules de Nickel

La première étape de notre travail expérimental consiste à synthétiser les particules de Nickel en solution par voie chimique. Cela consiste à réduire les ions métalliques  $Ni^{2+}$  présents en solution à l'intermédiaire d'un agent réducteur ( $NaBH_4$ ) sans et en présence de polyvinylpyrrolidone (PVP). Les concentrations massiques des éléments utilisés sont données dans le tableau III.3.

Composition (g/l)	Sans PVP	PVP50%	PVP100%	PVP200%
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	22.96	22.96	22.96	22.96
$NaBH_4$	0.378	0.378	0.378	0.378
PVP	0	0.1891	0.3782	0.7564

Tableau III.3 : Composition chimique du bain de synthèse des poudres de Ni

La Figure (III.1), montre le changement de la couleur de la solution aux premiers instants de synthèse.



Figure III.1 : Photographie montrant le changement de la couleur

Initialement, la couleur de la solution en présence des ions  $\text{Ni}^{2+}$  prend la couleur verte, juste après l'introduction de l'agent réducteur dans la solution nous avons remarqué un changement instantané de la couleur de la solution du vert au noir. Ce changement est dû probablement à la réduction des ions  $\text{Ni}^{2+}$  en Ni atomique.

### III.3 : Analyse par spectrophotométrie UV-visible

La figure III.2 montre les spectres d'absorption UV-Visible des ions  $\text{Ni}^{2+}$  seuls et avec ajout de l'agent réducteur ( $\text{NaBH}_4$ ).

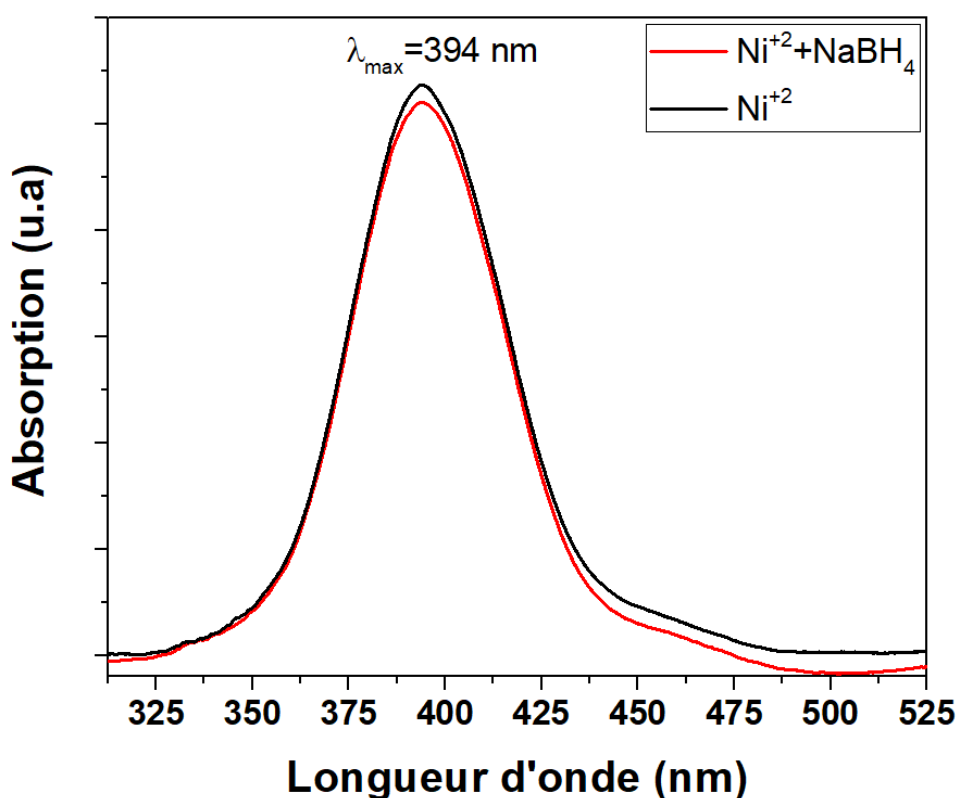
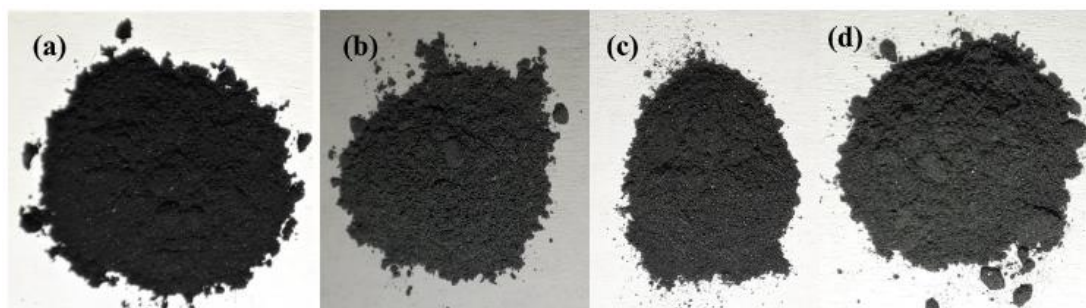


Figure III.2 : Spectre d'absorption UV-Visible

Les spectres UV-visible obtenus montrent une large bande qui s'étale de 325 nm à 500 nm avec une absorption maximale centrée à 394 nm, qui représente une signature de la résonance plasmonique caractéristique des nanoparticules de Ni. Au début de l'expérience, tout le Nickel est sous forme d'ions  $\text{Ni}^{2+}$ . La réduction de ces ions en Ni permet de former des

germes de nanoparticules. Ainsi, la concentration en ions  $Ni^{2+}$  diminue dans la solution pendant la réaction, ce qui se traduit par une diminution de l'intensité du pic d'absorption. Les poudres obtenues après synthèse sont montrées sur la figure III.3.



Figure

III.3 : Photographies des poudres synthétisées (a) sans PVP, (b) 50% PVP, (c) 100 % PVP et (d) 200%PVP

#### **III.4. Analyse par microscopie électronique à balayage**

La figure III.4 montre les images MEB et les spectres EDS correspondants des nanopoudres de Nickel préparées à différentes concentrations de PVP.

Les résultats obtenus montrent un aspect morphologique similaire, qui se présente sous forme de poudres agglomérées constituées de particules très fines.

Tous les spectres EDS révèlent la présence du pic caractéristique de Ni et un deuxième pic d'oxygène de forte intensité. D'autre part, nous avons noté la présence des traces chlore dans le cas de l'échantillon préparé avec une concentration de 100 % de PVP, ce qui est attribué au reste du chlore après le lavage des poudres.

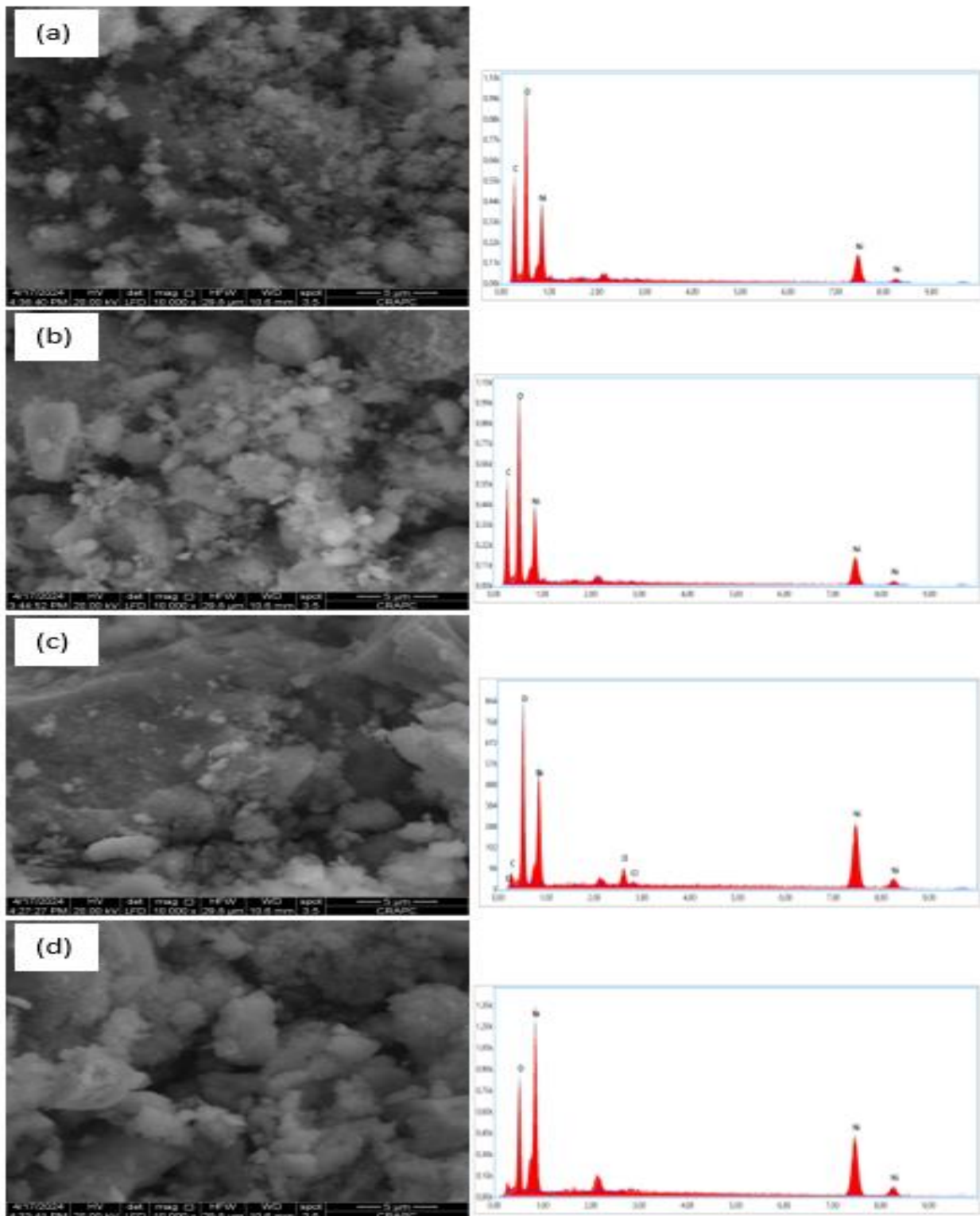


Figure III.4: Images MEB des nanoparticules de Ni obtenues, (a) sans PVP et avec (b) 50 % PVP, (c) 100% PVP et (d) 200 %PVP

### III.5. Analyse de la surface

La surface spécifique des matériaux joue un rôle crucial dans les applications faisant intervenir leurs réactivités vis-à-vis le milieu environnant, par conséquent, il est très intéressant d'évaluer ce paramètre. Plus la surface des poudres est élevée, la réactivité est plus importante.

La mesure de la surface spécifique des poudres de nickel a été effectuée en analysant les isothermes d'adsorption-désorption de  $N_2$  à l'aide de la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET).

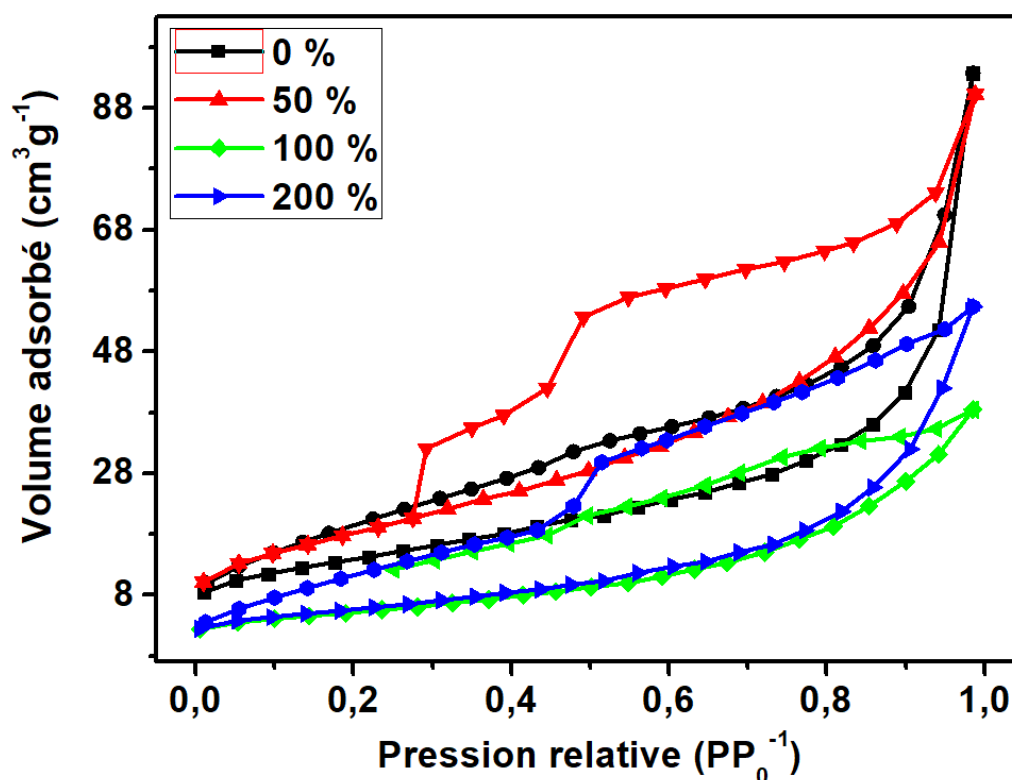
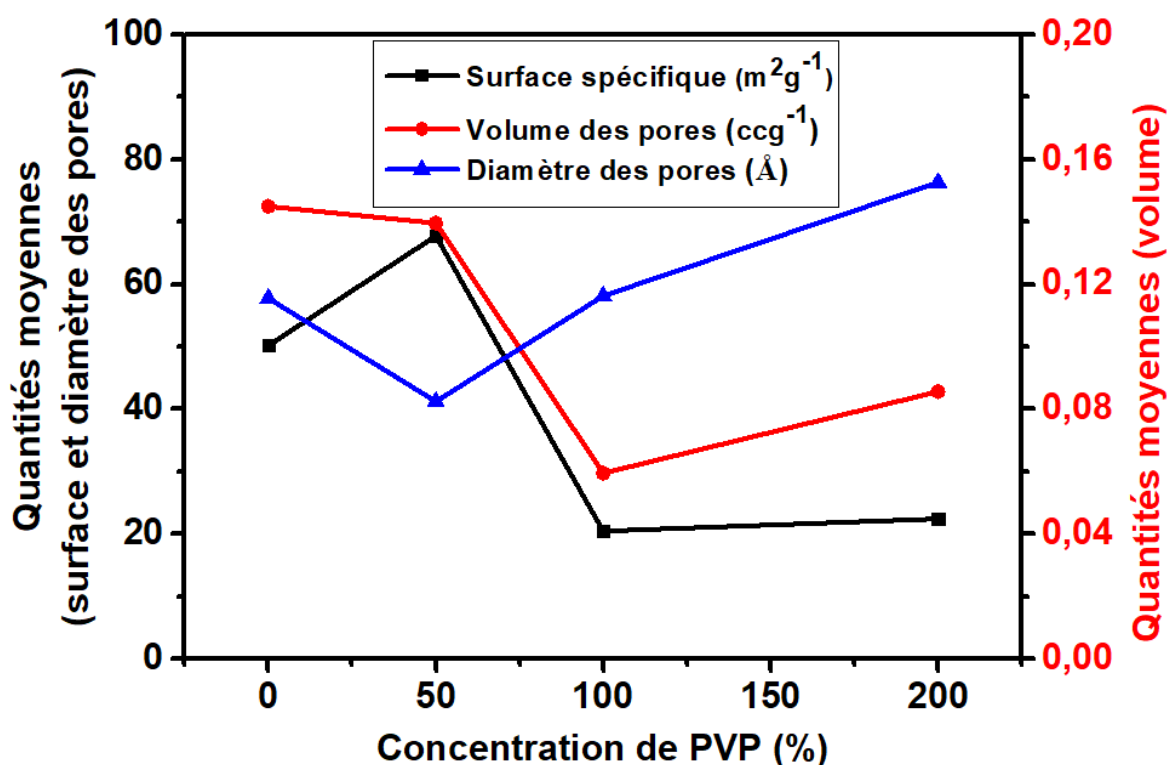


Figure III.5: Isothermes d'adsorption-désorption du  $N_2$  des poudres de Ni en fonction de la concentration du PVP

La Figure III. 5 montre les isothermes enregistrés en fonction de la concentration du PVP dans la solution.

L'ensemble des isothermes enregistrés présentent une courbe de type IV avec une hystérésis de type H3 qui apparaît généralement dans le cas des matériaux mésoporeux. Cependant, la région d'hystérésis est large, ce qui indique que les mésopores sont de grande taille. La surface spécifique, le rayon des pores et le volume des pores des échantillons ont été déterminés par la méthode BET.

L'évolution de la surface spécifique, le rayon des pores et le volume des pores en fonction de la concentration du PVP dans le bain de synthèse est représentée sur la figure III.6.



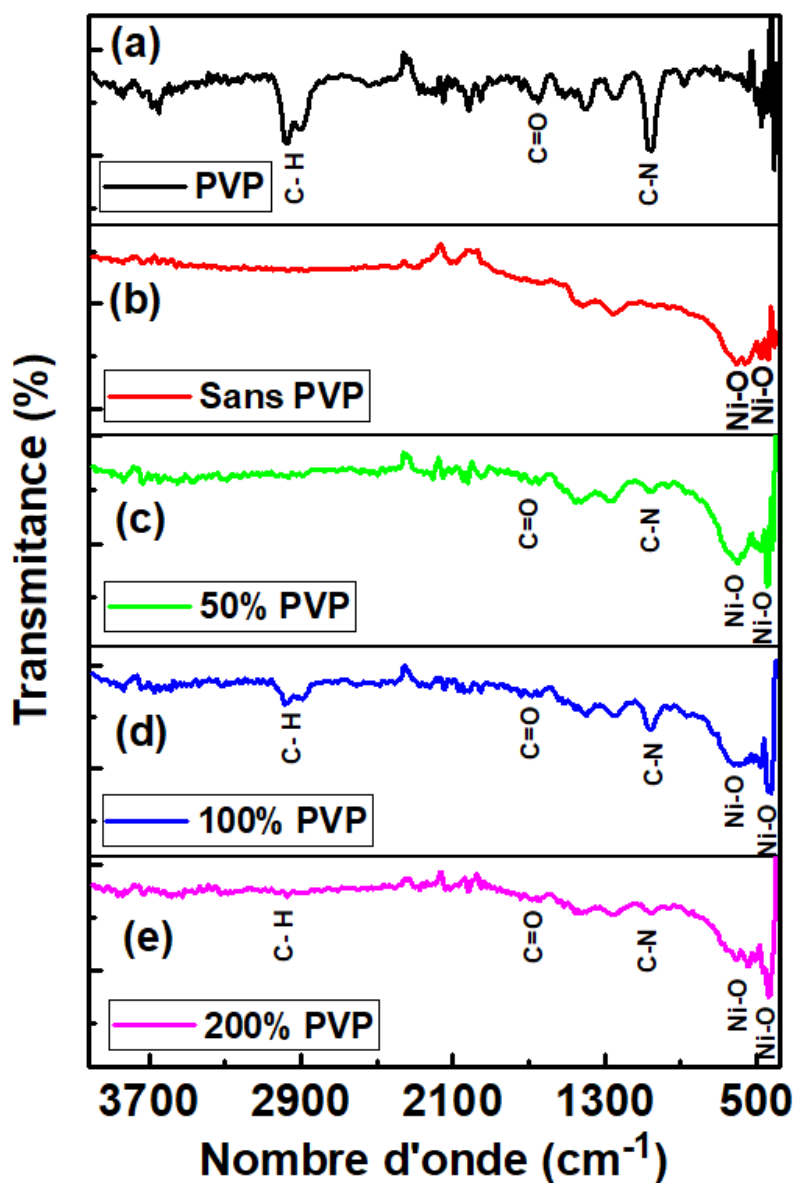
**Figure III.6:** Surface spécifique, volume et rayons des pores des poudres de Ni calculés à différentes concentrations de PVP

La surface spécifique la plus élevée est enregistrée pour une concentration de 50 % en PVP (67.75 m<sup>2</sup>/g), qui diminue ensuite pour atteindre une valeur minimale égale à 20.46 m<sup>2</sup>/g pour une concentration plus élevée en PVP (200 %).

La valeur la plus élevée de la surface spécifique de ces poudres est de 67.75 m<sup>2</sup>/g, leur volume et leur rayon de pores correspondants sont respectivement de 0.14 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> et 41.21 Å.

### III.6. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Afin de mettre en évidence les changements possibles dans la structure des nanoparticules de Ni lorsque le PVP est ajouté, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été utilisée.



**Figure III.7:** Spectres FTIR des poudres de Ni obtenues, (a) sans PVP et avec, (b) 50 % PVP et (c) 100% PVP, (d) 200% PVP

Le spectre FTIR du PVP seul (Figure 7.III. a) indique la présence de pics aux positions 2982, 1660, 1050 cm<sup>-1</sup>, correspondant respectivement à la vibration d'élongation C-H, à

l'élongation C=O et C-N [18,19]. Dans le cas des poudres synthétisées en présence du PVP (Figures III.7c,d et e), les spectres FTIR enregistrés montrent des pics autour de  $438\text{ cm}^{-1}$  et  $620\text{ cm}^{-1}$  attribués aux vibrations caractéristiques de Ni-O [20-22]. Les pics additionnels dans les poudres synthétisées en présence de PVP, s'aligne avec les pics des fonctions caractéristiques de ce dernier, indiquant l'adsorption du PVP à la surface des nanoparticules du Nickel. Les résultats obtenus suggèrent la formation de l'oxyde de Nickel.

### III.7 : Etude de la stabilité des nanoparticules de Ni en solution

L'analyse de la stabilité par spectrométrie UV-visible des nanoparticules de Ni en suspension à différentes concentrations en PVP est montrée sur la figure III.8.

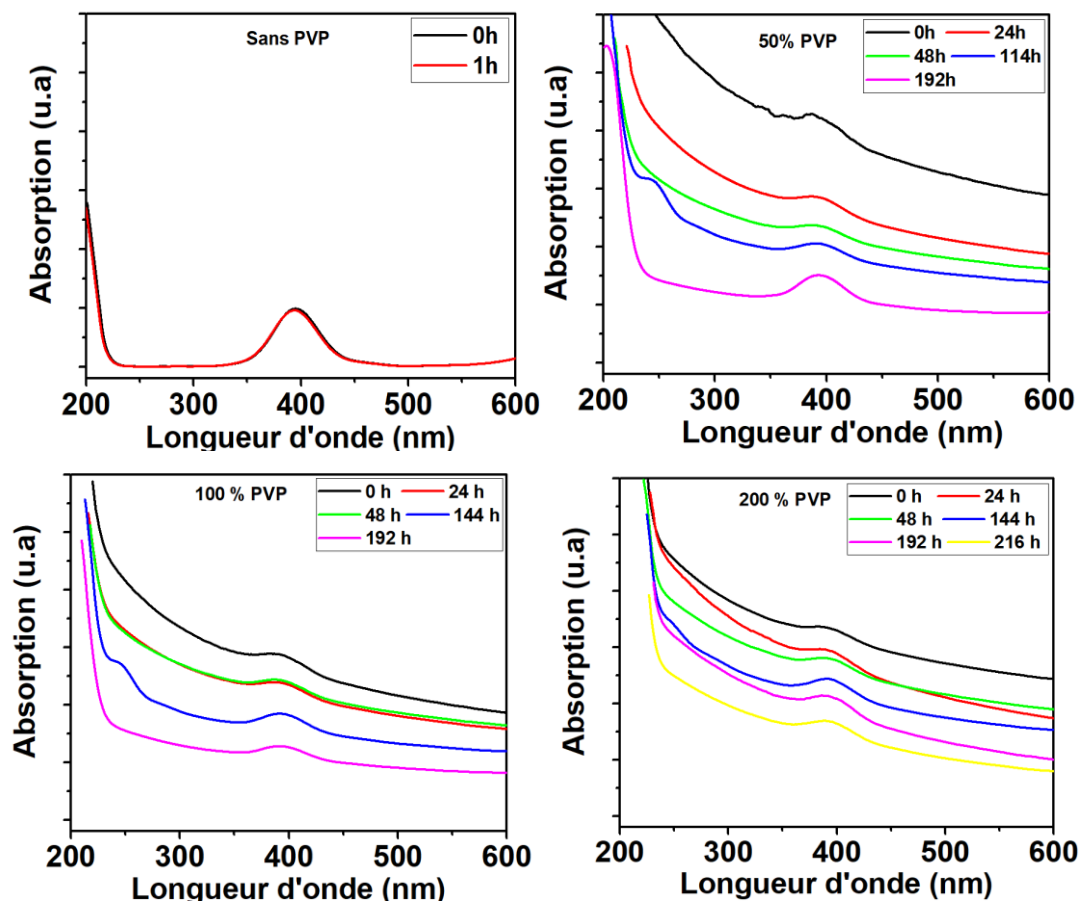


Figure III.8 : Spectres d'absorption UV-Visible des nanoparticules de Ni en suspension à différentes concentrations de PVP

Tous les spectres UV-visible enregistrés à différentes concentrations de PVP montrent une large bande à environ de 394 nm, caractéristique des nanoparticules de Ni.

Le suivi de l'intensité du pic d'absorption au cours du temps (figure III.9) montre une augmentation du temps de stabilité des nanoparticules lorsque la concentration en PVP augmente dans le bain de synthèse, cela peut être expliqué par l'absorption de cet additif à la surface des nanoparticules empêchant leur agglomération.

Le temps de stabilité le plus élevé (216 heures) est obtenu pour le bain le plus concentré en PVP. Par ailleurs, aucun changement de couleur n'est constaté pendant 10 jours sur la même solution suite à des observations visuelles.

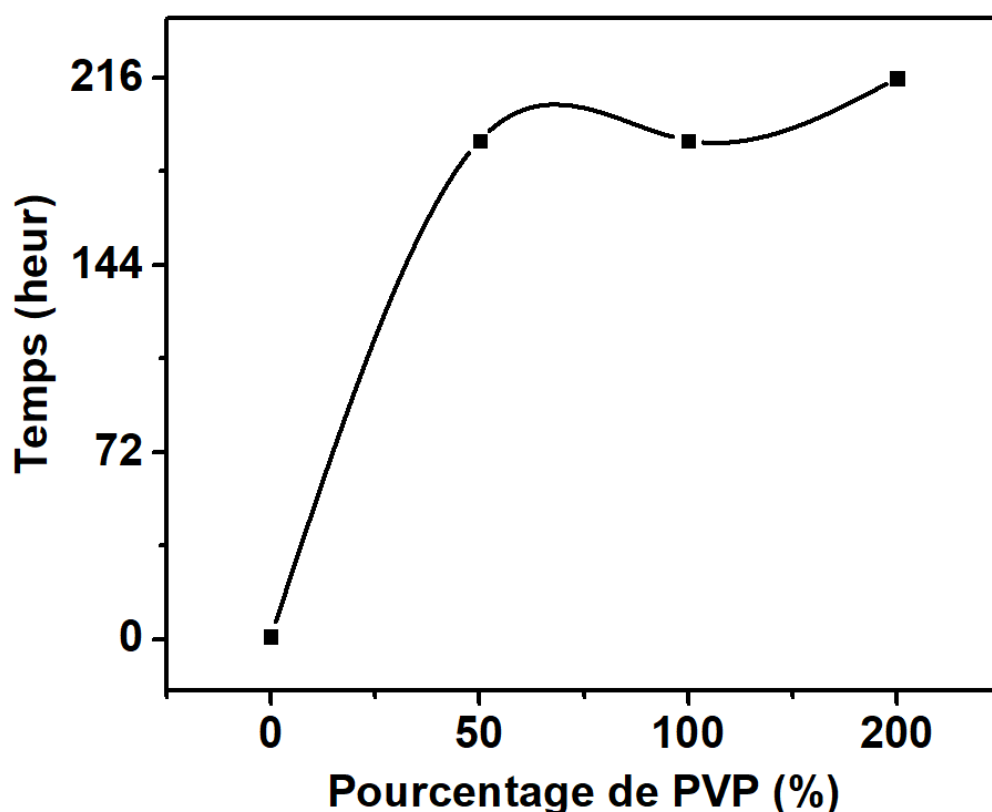


Figure III.9 : Evolution de la stabilité des nanoparticules de Ni au cours du temps

### III.8 : Caractérisation optique

Les propriétés optiques des nanoparticules de NiO synthétisées à différentes concentrations de PVP ont été étudiées par spectrophotométrie UV-Visible dans la gamme de longueurs d'onde allant de 200 à 1000 nm. La Figure III.10 illustre les spectres d'absorbance obtenus.

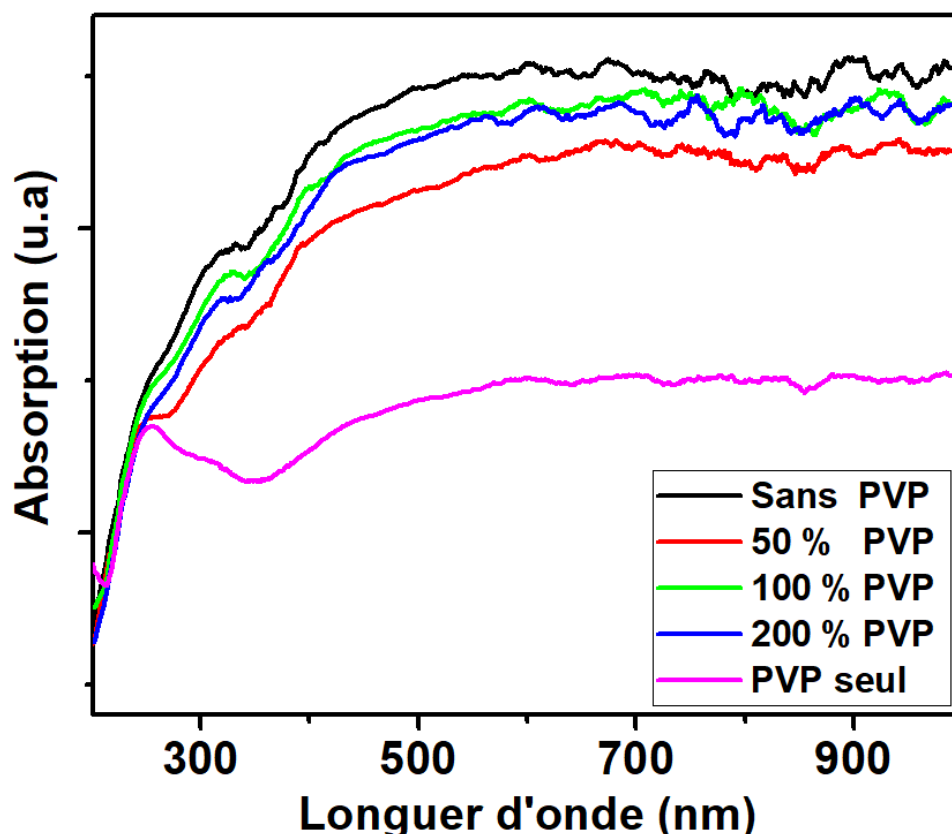


Figure III.10: Spectres d'absorbance des nanoparticules de Ni

D'une manière globale, toutes les courbes enregistrées présentent la même allure. On peut voir clairement une évolution des intensités d'absorbance en fonction de la longueur d'onde, elle est plus importante dans le domaine visible.

Par ailleurs, nous pouvons remarquer que l'intensité d'absorption la plus élevée est enregistrée dans le cas des nanoparticules synthétisées sans le PVP, ce qui peut être expliqué par l'adsorption du PVP à la surface des nanoparticules, ce qui diminue la quantité des photons absorbée. En effet, le spectre d'absorption du PVP seul présente une absorption nettement inférieure comparée aux autres spectres.

Les énergies de gap optique des différentes nanopoudres de NiO sont déterminées en utilisant la relation de Tauc [23], à partir de la variation de  $(\alpha h\nu)$  en fonction de l'énergie des photons incidents (figure III.11).

$$\alpha(h\nu) = B(h\nu - E_g)^{\frac{1}{n}}$$

Avec :  $h$  la constante de Planck  $\approx 6.63 \times 10^{-34} \text{ m}^2\text{Kg/s}$ ,  $\nu$  la fréquence de l'onde lumineuse émise en Hz,  $B$  une constante,  $n$  un paramètre tel que : ( $n = 1/2$  pour une transition directe permise,  $n = 3/2$  pour une transition directe interdite,  $n = 2$  pour une transition indirecte permise et  $n = 3$  pour une transition indirecte interdite).

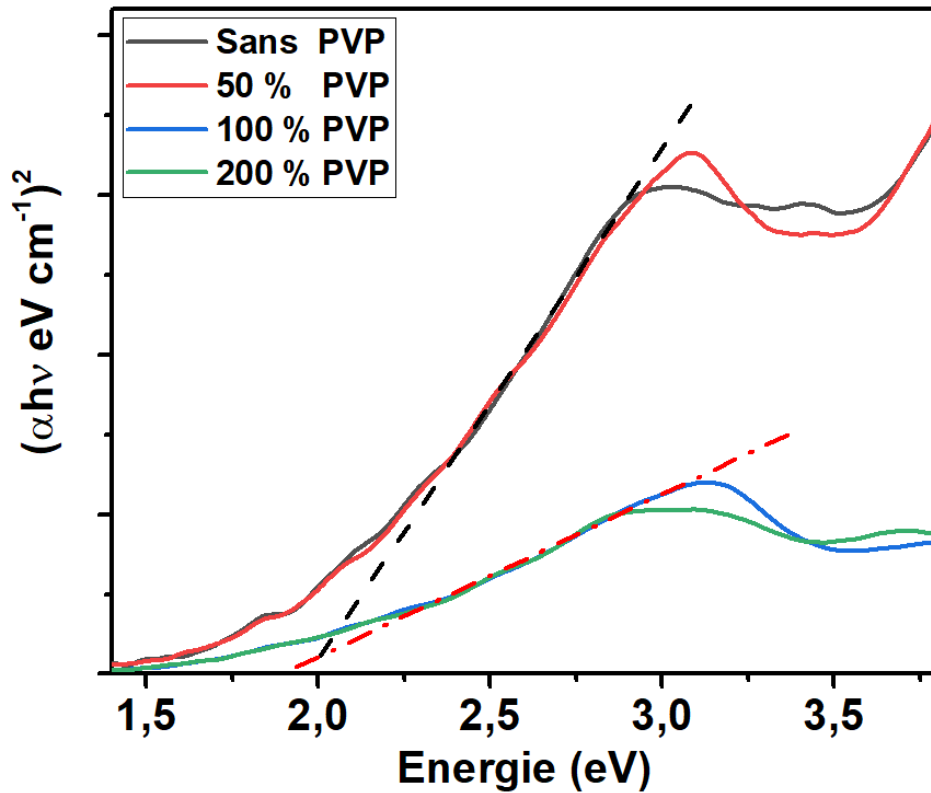


Figure III.11 : Tracé de Tauc des poudres de NiO

La valeur des énergies de gap obtenues par extrapolation de la partie linéaire à  $(\alpha h\nu)^2 = 0$  sont estimées à 2 eV.

### III.9. Application : Photoactivité des nanoparticules de Nickel

Dans cette partie, les poudres de NiO, ont été testées sur la dégradation d'un colorant à savoir bleu de méthylène (BM).

#### III.9.1. Présentation de bleu de méthylène

Le bleu de méthylène de formule chimique  $C_{16}H_{18}ClN_3S$  est un composé organique, solide, inodore et soluble dans l'eau. À l'état pur, il se présente sous la forme d'une poudre de couleur vert foncé. En solution, sa couleur dépend de son état d'oxydation : il est incolore à l'état réduit, mais est bleu à l'état oxydé. Sa formule et sa couleur sont présentées dans la Figure ci-dessous :

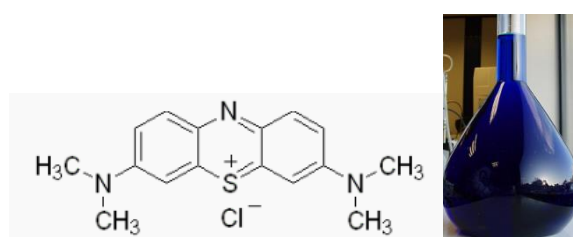


Figure III.12 : Structure de B-M et photographie

Le tableau III.4 regroupe quelques propriétés de BM

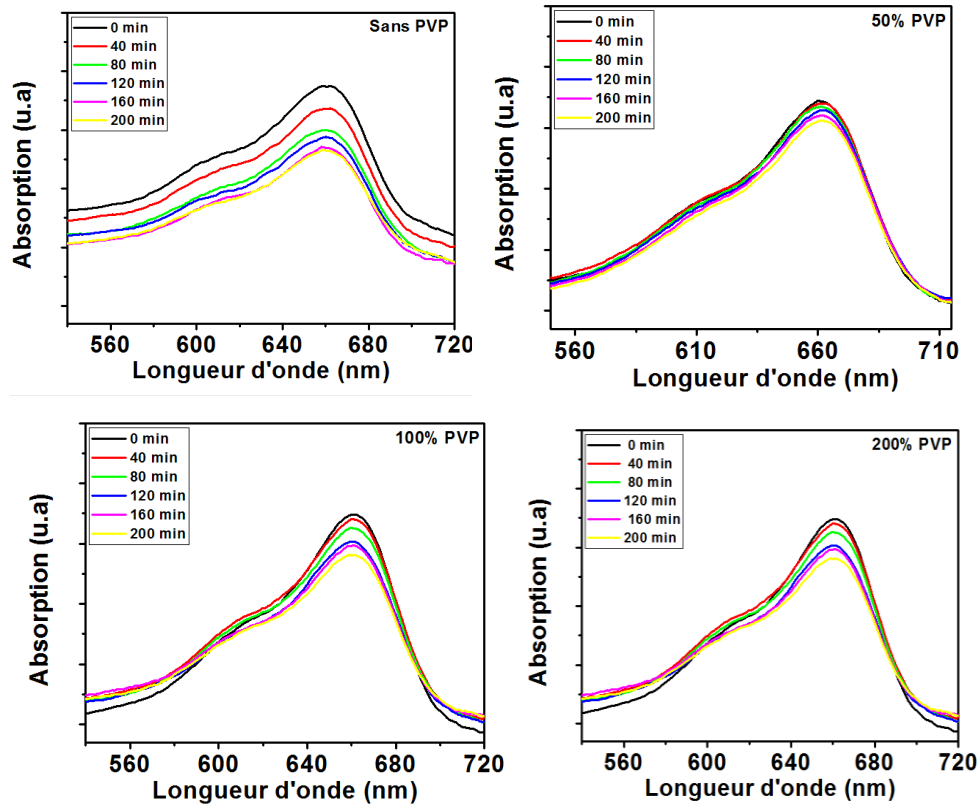
Masse molaire	319,852 g.mol <sup>-1</sup>
Masse volumique	1.694 g.cm <sup>-3</sup>
Température de fusion	190 °C
Solubilité	40 g.l <sup>-1</sup> (eau)

Tableau III.4 : Propriétés physico-chimiques de B-M

#### III.9.2. Dégradation photocatalytique de bleu de méthylène

Comme application, les poudres de Nickel synthétisées ont été testées pour la photodégradation de bleu de méthylène (BM) sous irradiation UV.

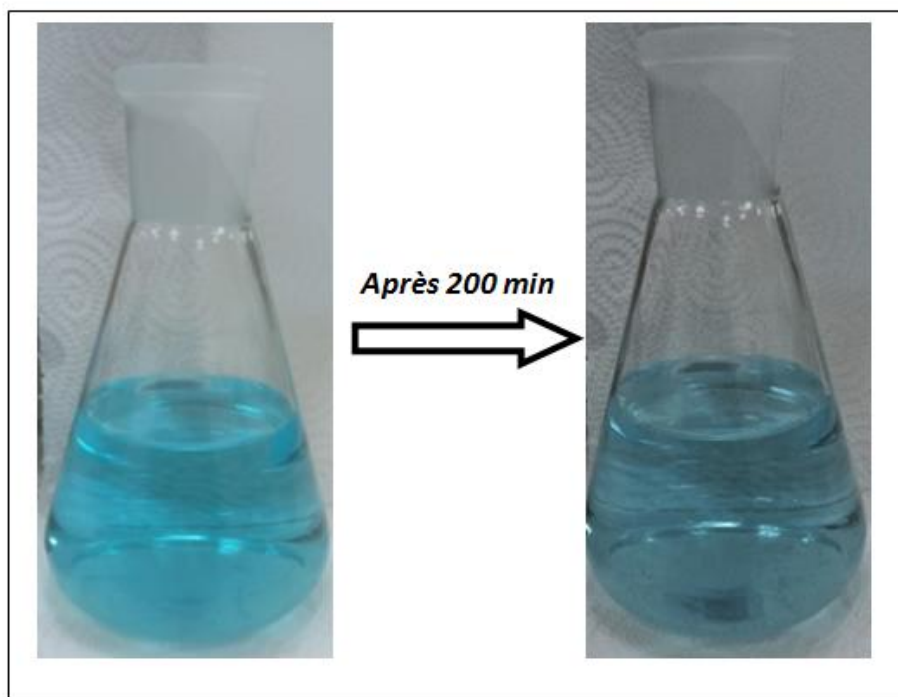
La figure III.13 montre les spectres d'absorbance de dégradation photocatalytique de BM en présence des nanoparticules de NiO obtenues à différentes concentrations de PVP.



**Figure III.13:** Spectres d'absorbance de dégradation photocatalytique de BM en présence des nanoparticules de Nickel

Globalement, on peut noter que tous les spectres d'absorption présentent un pic caractéristique de BM localisé à environ de 660nm. On peut remarquer que les intensités du pic d'absorption du bleu de méthylène diminuent avec le temps pour toutes les concentrations de PVP utilisées, ce qui signifie la dégradation de ce composé. Néanmoins, cette diminution se déroule d'une manière lente.

Le changement de la coloration de la solution est illustré sur la figure III.14 après 200 minutes d'irradiation.



**Figure III.14** : Changement de la coloration de BM en présence des nanoparticules de NiO

### **Conclusion générale**

L'objectif de ce mémoire était la synthèse par réduction chimique des nanoparticules de Ni et leurs caractérisations morphologique, structurale et optique.

Les caractérisations morphologiques menées par microscopie électronique à balayage (MEB) ont indiqué la formation des nanoparticules de Ni agglomérées de tailles nanométriques.

L'analyse par spectroscopie à dispersion d'énergie des poudres de Ni a mis en évidence les pics caractéristiques de Ni et d'oxygène de forte intensité, ce qui peut conduire à la formation des nanoparticules d'oxyde de Nickel.

La surface spécifique la plus élevée est enregistrée pour une concentration de 50 % en PVP (67.75 m<sup>2</sup>/g), qui diminue ensuite pour atteindre une valeur minimale égale à 20.46 m<sup>2</sup>/g pour une concentration plus élevée en PVP (100 %).

La caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a suggéré la formation de l'oxyde de Nickel.

La caractérisation optique par spectroscopie UV-Vis a montré que l'augmentation de la concentration du PVP dans le bain de synthèse a conduit à une légère diminution de l'absorption dans la gamme de longueurs d'onde visible.

L'étude de la stabilité des nanoparticules de nickel en suspension a indiqué que l'ajout de PVP conduit à une bonne dispersion des nanoparticules de Ni en solution et améliore leur stabilité.

Le test de dégradation de BM en présence des nanoparticules de Ni a montré une légère photodégradation après 200 minute d'irradiation.

Dans l'avenir, il serait très intéressant de tester d'autres agents réducteurs et additifs afin d'avoir les particules plus dispersés et de morphologies particulières. Chercher d'autres applications comme la réduction de l'hydrogène.

## Résumé

L'objectif de ce travail est d'élaborer des nanoparticules de nickel par réduction chimique et d'étudier leur propriété morphologique, structurale et optique. Les nanoparticules de nickel ont été préparées par voie chimique via la réduction des ions  $\text{Ni}^{2+}$  en présence d'un agent réducteur ( $\text{NaBH}_4$ ) et d'un additif organique polyvinylpyrrolidone (PVP). Plusieurs caractérisations ont été menées afin de déterminer les propriétés physico-chimiques des poudres synthétisées, à savoir, l'UV-Vis, FTIR, MEB-EDX et la BET.

Les Nanoparticules de Nickel obtenues sont ensuite été utilisées dans la photodégradation de BM.

**Mots clés :** Nickel, Réduction chimique, Propriétés optiques

## Abstract

The aim of this work is to synthesis nickel nanoparticles by chemical reduction and to study their morphological, structural and optical properties. Nickel nanoparticles were prepared chemically via the reduction of  $\text{Ni}^{2+}$  ions in the presence of a reducing agent ( $\text{NaBH}_4$ ) and an organic additive polyvinylpyrrolidone (PVP). Several characterizations were carried out to determine the physicochemical properties of the synthesized powders, namely, UV-Vis, FTIR, MEB-EDX and BET.

The Ni Nanoparticles obtained were then used in the photodegradation of BM.

**Keywords:** Nickel, Chemical reduction, Optical properties

## Bibliographie

- [1] Lemaire R Paccard D. Structures cristallines de composés intermétalliques entre le nickel et les métaux de terres rares ou l'yttrium. *Bulletin de Minéralogie*, (1969)92(1), 9-16.
- [2] BOUDJAHM Abdel-Ghani. Nanoparticules de nickel supportées sur silice préparées en milieu aqueux. 2003. Thèse de doctorat. Nancy.
- [3] OUAFEK Nora et KEGHOUCHE Nassira. *Étude de l'interaction nickel-oxyde de magnésium. Propriétés et application de nanoparticules Ni-Mg et NiO-MgO*. 2023. Thèse de doctorat. Université Frères Mentouri-Constantine 1.
- [4] Morcrette Mélissa. Micro et nanoparticules pour des applications biotechnologiques: fabrication de nanoparticules par copolymère dibloc pour l'imagerie médicale; destruction de cellules cancéreuses par vibrations magnéto-mécaniques de microparticules magnétiques. 2015. Thèse de doctorat. Université Grenoble Alpes.
- [5] Petsom K, Kopwitthaya A, Horphathum M, Kaewkhao J, Sangwanate N. 2018. The effect of additive chemicals on synthesis of bismuth nanoparticles, *Materials Today: Proceedings* 5 14057-14062.
- [6] Zhao Y-B, Zhang K-J, Dang H-X 2004. A simple way to prepare bismuth nanoparticles, *Materials Letters*, 58(5), 790-793.
- [7] Song Z, Zhang Q, Z.Hu 2019. Electrochemical synthesis and characterization of bismuth pyrostannate nanoparticles for visible-light-driven photocatalysis, *Optik-International Journal for Light and Electron Optics* 182, 548-554.
- [8] ROBERT François. Synthèse et caractérisation de nanoparticules bimétalliques NiFe et applications en catalyse. 2022. Thèse de doctorat. Université Paul Sabatier-Toulouse III.
- [9] Wang Y, Chen J, Chen L, Chen YB, LM, Wu 2010. Shape-controlled solventless syntheses of nano Bi disks and sphere, *Crystal growth and design*, 10 (4) 1578-1584.
- [10] D.Ma, J.Zhao, R.Chu, S.Yang, Y.Zhao, H.Hao, L. Li, L.Zhang, Y.Lu, C.Yu 2013. Novel synthesis and characterization of bismuth nano/microcrystals with sodium hypophosphite as reductant, *Advanced Power Technology*, 24 (1) 78-85.
- [11] Chuto G., & Chaumet-Riffaud P. (2010). Les nanoparticules. *Médecine Nucléaire*, 34(6), 370-376.
- [12] BENGONE, Olivier. Étude des propriétés électroniques et structurales de NiO massif et des surfaces NiO (001) et NiO (111). 2000. Thèse de doctorat. Université Paul Verlaine-Metz.
- [13] Halim, W. (2021). Synthèse contrôlée par additifs latex de nanoparticules mésoporeuses à base de TiO<sub>2</sub>: M (M= Pd, Ag, Cu, Ni...): caractérisation et applications en photocatalyse (Doctoral dissertation, Le Mans).

- [14] BAIDA Hatim. *Propriétés optiques et spectroscopie non-linéaire de nanoparticules individuelles*. 2010. Thèse de doctorat. Université Claude Bernard-Lyon I
- [15] LEKBIR CHAHLA, Yahia Assia. L'effet des traitements thermiques sur les propriétés physico-chimiques des revêtements chimiques Ni-P.
- [16] Ung D. (2005). *Nanoparticules métalliques anisotropes synthétisées par voie chimique: fils, plaquettes et particules hybrides de cobalt-nickel, propriétés structurales et magnétiques; fils d'argent auto-organisés* (Doctoral dissertation, Université Paris-Diderot-Paris VII).
- [17] Nakouri Kalthoum . *Synthèse et caractérisation de poudres magnétiques pour aimants nanocomposites*. Diss Normandie Université, 2020.
- [18] KOCZKUR Kallum M, MOURDIKOU DIS Stefanos, POLAVARAPU Lakshminarayana, et al. Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticlesynthesis. *Dalton transactions*, 2015, vol. 44, no 41, p. 17883-17905.
- [19] SELVAM Samayanan et SUNDRARAJAN Mahalingam . Functionalization of cotton fabric with PVP/ZnO nanoparticles for improved reactive dyeability and antibacterial activity. *Carbohydrate polymers*, 2012, vol. 87, no 2, p. 1419-1424.
- [20] Kanthimathi A. Dhathathreyan B.V. Nair, Mater. Lett. 58 (2004) 2914–2917.
- [21] F Davar Z . Fereshteh M. Salavati-Niasari Journal of Alloys and Compounds.476(2009) 797–801.] Rahdar, Abbas M. Aliahmad and Y. Azizi. "NiO nanoparticles: synthesis and characterization." (2015): 145-151.
- [22] K. S. Khashan, G. M. Sulaiman, F. A. K. Abdul Ameer, G. Napolitano, Synthesis, characterization and antibacterial activity of colloidal NiO nanoparticles. *Pakistan journal of pharmaceutical sciences*, 2016, vol. 29, no 2.
- [23] Tauc J, Amorphous and Liquid Semiconductor, Plenum Press, New York, 1974, 179.