



THÈSE DE DOCTORAT 3ème cycle LMD

Filière : Physique

Spécialité : Matière et Rayonnement

Présentée par :

KELLOU Hamza

Sujet :

**Synthèse et propriétés physico-chimiques des nanoparticules de NiO,
Cr₂O₃ et de Bi.**

Devant le jury d'examen composé de :

Mme BENFEDDA Baya	Professeur	UMMTO	Présidente
Mr BOUDINAR Salem	MCA	UMMTO	Rapporteur
Mr SOUCI Abdelhafid	Professeur	UAM Bejaia	Co-Rapporteur
Mme HAMMOUM Karima	MCA	UMMTO	Examinatrice
Mr MESSAOUDI Yazid	MCA	UFA Sétif 1	Examineur

Année universitaire 2024-2025

Résumé

Le travail présenté dans le cadre de cette thèse porte sur la synthèse par réduction chimique et la caractérisation physicochimiques des nanoparticules de bismuth, d'oxyde de Chrome et d'oxyde de Nickel, pour des applications faisant intervenir principalement leurs propriétés optiques. Dans un premier temps, le travail expérimental consiste à une optimisation des conditions de synthèse telles que les concentrations des agents réducteur et stabilisant et le pH de la solution. Plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées pour étudier les propriétés structurale, morphologique et optique des matériaux synthétisés. Afin d'évaluer les performances de ces nanopoudres, plusieurs applications ont été envisagées en électrochimie et en photocatalyse.

Mots clés : Réduction chimique, Bi, Cr₂O₃, NiO, Propriétés optiques, Performances électrochimique et catalytique.

Abstract

The work presented in this thesis concerns the synthesis by chemical reduction and the physicochemical characterization of bismuth, chromium oxide and nickel oxide nanoparticles for applications mainly involving their optical properties. Initially, the experimental work consisted of optimizing the synthesis conditions, such as the concentrations of reducing and stabilizing agents and the pH of the solution. Various characterization techniques were used to study the structural, morphological and optical properties of the synthesized materials. In order to evaluate the performance of these nanopowders, several applications were considered in electrochemistry and photocatalysis.

Keywords: Chemical reduction, Bi, Cr₂O₃, NiO, Optical properties, Electrochemical and catalytic performances.

Présentée par
KELLOU Hamza
Synthèse et propriétés physico-chimiques des nanoparticules de NiO,
Cr₂O₃ et de Bi.

Présentée par

KELLOU Hamza

**Synthèse et propriétés physico-chimiques des nanoparticules de NiO,
Cr₂O₃ et de Bi.**

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMARI, TIZI-OUZOU

FACULTÉ DES SCIENCES

DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE



THÈSE DE DOCTORAT 3^{ème} cycle LMD

Filière : Physique

Spécialité : Matière et Rayonnement

Présentée par :

KELLOU Hamza

Sujet :

**Synthèse et propriétés physico-chimiques des nanoparticules de NiO,
Cr₂O₃ et de Bi.**

Devant le jury d'examen composé de :

Mme BENFEDDA Baya	Professeur	UMMTO	Présidente
Mr BOUDINAR Salem	MCA	UMMTO	Rapporteur
Mr SOUCI Abdelhafid	Professeur	UAM Bejaia	Co-Rapporteur
Mme HAMMOUM Karima	MCA	UMMTO	Examinatrice
Mr MESSAOUDI Yazid	MCA	UFA Sétif 1	Examinateur

Année universitaire 2024-2025

Remerciements

Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé au Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux (LPCM) de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, en collaboration avec le Laboratoire de Physico-chimie des Matériaux et Catalyse (LPCMC), de l'université Abderrahmane Mira de Béjaia.

En premier, je tiens à remercier mon directeur de thèse Monsieur BOUDINAR Salem Maître de conférences classe A à l'Université Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou pour m'avoir accueilli au sein de leur équipe de recherche Surfaces, Interfaces, Électrocristallisation, Magnétisme (SIEM) et d'avoir dirigé ce travail. Merci pour votre aide, disponibilité et l'intérêt que vous avez porté à l'aboutissement de ce travail.

J'adresse également mes sincères remerciements à Monsieur SOUCI Abdelhafid Professeur à l'université Abderrahmane Mira de Béjaia d'avoir participé à la direction de ce travail.

Mes sincères remerciements vont aussi à Madame BENBRAHIM Nassima, Professeur à l'UMMTO pour sa contribution et l'intérêt porté pour l'aboutissement de ce travail.

Merci à Monsieur MERZOUK Tahar, ingénieur au Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux (LPCM) de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou pour les analyses BET.

Mes sincères remerciements, à Monsieur BELKHALFA Hakim responsable du Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques de Ouargla, d'avoir facilité l'accès au centre et d'effectuer des analyses MEB/EDS.

Je remercie également Monsieur ERIC CHAINET directeur de recherche CNRS, au Laboratoire d'Électrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et Interfaces (Grenoble

Alpes), pour les analyses MEB, DRX et granulométrie réalisées dans le cadre d'un stage de courte durée.

Je voudrais aussi, remercier Madame BENFEDDA Baya, Professeur à l'Université Mouloud MAMMERY Tizi-Ouzou, d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Mes remerciements vont également à Madame HAMMOUM Karima, Maître de conférences A à l'Université Mouloud MAMMERY Tizi-Ouzou et Monsieur MESSAOUDI Yazid Maître de conférences A à l'Université Ferhat ABBAS Setif1, d'avoir accepté de juger ce travail en tant que examinateurs.

Je remercie également Monsieur AMIROUCHE Saifi pour ses nombreuses et enrichissantes discussions.

A tous les membres du Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux, merci pour les agréables moments partagés.

Je tiens à remercier toute ma famille plus précisément mes parents, mes frères et ma sœur pour leur soutien permanent, et leurs encouragements tout au long de cette thèse, sans oublier mon grand-père.

Je remercie tous mes amis pour les bons moments passés ensemble qui ont rendu mon séjour agréable à Tizi-Ouzou.

Table des matières

Remerciements	I
Table des matières	III
Liste des figures	IX
Liste des tableaux	XVI
Abréviations et symboles	XVII
Introduction générale	1
Chapitre I : Nanoparticules : Synthèse, propriétés et applications	8
Introduction	8
I.1. Méthodes de synthèse des nanoparticules	9
I.2. Méthode de réduction chimique	10
I.3. Stabilisation des nanoparticules métalliques	11
I.3.1. Stabilisation stérique : La Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek	12
I.3.2. Stabilisation électrostatique : Énergie totale	14
I.3.3. Stabilisation électrostérique	17
I.3.4. Stabilisation chimique	17
I.4. Méthodes de contrôle de taille, forme et composition des nanoparticules	18
I.4.1. Variation des ratios de réactifs	19
I.4.2. Utilisation de surfactants	19

I.4.3. Utilisation de micro-ondes	20
I.4.4. Modification de la température et du temps de réaction	20
I.4.5. Utilisation de ligands	21
I.4.6. Utilisation de catalyseurs	21
I.4.7. Le réglage du pH	22
I.5. Propriétés des nanoparticules	22
I.5.1. Effet de taille sur les différentes propriétés des nanoparticules	23
I.5.1.1. Propriétés optiques	23
I.5.1.2. Propriétés mécaniques	23
I.5.1.3. Propriétés catalytiques	24
I.5.1.4. Propriétés électroniques	24
I.5.1.5. Propriétés chimiques	25
I.5.1.6. Propriétés électrochimiques	25
I.5.1.7. Activité biologique	26
I.5.2. Domaines d'utilisations des nanoparticules	27
I.5.2.1. Les nanoparticules dans l'alimentation	27
I.5.2.2. Les nanoparticules dans les produits cosmétiques	27
I.5.2.3. Les nanoparticules dans les médicaments	28
I.5.2.4. Les nanoparticules dans l'industrie	28
I.5.3. Effet plasmonique dans les nanoparticules	29
I.5.4. Photocatalyse dans les semi-conducteurs	30
I.6. Les nanoparticules de Bismuth	32
I.7. Les nanoparticules de l'oxyde de Chrome et de l'oxyde de Nickel	33
I.8. Stockage électrochimique de l'énergie	33
I.8.1. Principe de fonctionnement de stockage électrochimique	33
I.8.2. Les supercondensateurs électrochimiques	35

Chapitre II : Méthode de synthèse et techniques de caractérisation	48
II.1. Méthode de synthèse	48
II.1.1. Introduction	48
II.2. Montage et conditions opératoires	49
II.3. Processus réactionnel de formation des nanoparticules	50
II.3.1. Processus réactionnel de formation des nanoparticules de Bismuth	51
II.3.2. Processus réactionnel de formation des nanoparticules d'oxyde de chrome	51
II.3.3. Processus réactionnel de formation des nanoparticules d'oxyde de Nickel	52
II.4. Techniques de caractérisation	53
II.4.1. Introduction	53
II.4.2. Microscopie électronique à balayage	53
II.4.3. Microscopie électronique en transmission	55
II.4.4. Diffraction des rayons X	56
II.4.5. Spectroscopie de photoélectrons X	58
II.4.6. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	59
II.4.7. Spectroscopie Ultraviolet-Visible	59
II.4.8. Mesure de photoluminescence	61
II.4.9. Analyse et mesure de la surface	62
a. Types d'isothermes d'adsorption	62
b. Types d'Hystérésis	63
II.4.10. Granulométrie laser	64
II.4.11. Caractérisation électrochimique	65
a. Montage électrochimique et conditions opératoires	65
b. Mesure électrochimiques	66

b.1. Voltammétrie	66
b.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique	67
Chapitre III : Synthèse et Caractérisation des Nanoparticules de Bismuth : Application à la photostabilisation de 2-aminophenol	74
Introduction	74
III.1. Synthèse des nanoparticules de Bismuth	75
III.2. Synthèse des nanoparticules de Bismuth en solution	75
III.3. Etude de la stabilité des nanoparticules de Bismuth en solution	76
III.4. Analyse de la surface	78
III.5. Caractérisation structurale et morphologique des nanoparticules de Bismuth	81
III.5.1. Caractérisation structurale	81
III.5.2. Caractérisation morphologique	83
III.6. Analyses XPS et ATR des nanoparticules de bismuth	85
III.7. Propriétés optiques	88
III.7.1. Analyse en phase liquide	88
III.7.2. Analyse en phase solide	89
III.7.3. Photoluminescence des nanoparticules de Bismuth	90
III.8. Analyse Granulométrique	91
III.9. Etude de la réactivité photocatalytique des nanoparticules de Bismuth	93
III.9.1. Photostabilisation de 2-aminophenol	93
III.9.2. Taux de photostabilisation.....	95
Conclusion.....	97
Chapitre IV : Synthèse et caractérisation des nanoparticules de l'oxyde de Chrome (III). Etude des propriétés photoélectrochimique et photocatalytique	110

Introduction	110
IV.1. Synthèse des nanoparticules d'oxyde de Chrome (III)	112
IV.1.1. Analyse en phase liquide	113
IV.1.2. Analyse de la surface	114
IV.2. Caractérisation structurale et morphologique des nanoparticules d'oxyde de Chrome	116
IV.2.1. Caractérisation structurale	116
IV.2.2. Caractérisation morphologique.....	117
IV.3. Analyses par spectroscopie infrarouge	119
IV.4. Analyse Granulométrique	120
IV.5. Etude des propriétés optiques	122
IV.6. Etude de la réaction de réduction de l'hydrogène en présence des nanoparticules d'oxyde de Chrome	124
IV.6.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique	125
IV.6.2. Mesures de Mott–Schottky	126
IV.6.3. Mesure photoélectrochimique	128
IV.6.4. Performance électrochimique d'oxyde de Chrome	129
IV.6.5. Stabilité électrochimique de l'électrode d'oxyde de Chrome	131
IV.6.6. Mesures de charge-décharge galvanostatiques.....	132
IV.6.7. Densité d'énergie et de puissance spécifique	134
IV.6.8. Dégradation photocatalytique du bleu de méthylène	136
Conclusion	139
Chapitre V : Synthèse et caractérisation des nanoparticules d'oxyde de Nickel et étude de leurs propriétés photoélectrochimiques	152
Introduction	152
V.1. Synthèse des nanoparticules d'oxyde de Nickel	153

V.2. Etude des propriétés optiques	154
V.2.1. Analyse en phase liquide	154
V.2.2. Analyse en phase solide	155
V.3. Analyse de la surface	157
V.4. Caractérisation structurale et morphologique des nanoparticules d'oxyde de Nickel	160
V.4.1. Caractérisation structurale	160
V.4.2. Caractérisation morphologique	162
V.5. Analyses par spectroscopie infrarouge	164
V.6. Nanoparticules d'oxyde de Nickel pour la réaction de réduction de l'hydrogène	165
V.6.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique	166
V.6.2. Mesures de Mott-Schottky	168
V.6.3. Mesure photoélectrochimique	169
V.6.4. Performance électrochimique du l'oxyde de Nickel	170
V.6.5. Mesures de charge-décharge galvanostatiques	172
V.6.6. La densité d'énergie et de puissance surfacique	174
Conclusion	175
Conclusion générale	186
Production scientifique	189
Résumé	193

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1-Approche Top-down de synthèse des nanoparticules	10
Figure I.2-Approche Bottom-up de synthèse des nanoparticules	10
Figure I.3-Processus de formation des nanoparticules par réduction chimique	11
Figure I.4-Différents types de stabilisation des nanoparticules métalliques : (a) stérique, (b) électrostatique, (c) électro-stérique et (d) stabilisation avec des ligands (chimique)	12
Figure I.5-Effet de la taille et de la morphologie sur l'absorption des nanoparticules d'or	30
Figure I.6-Schéma de principe de la photocatalyse sur la particule semiconductrice	31
Figure I.7-Photodécomposition de l'eau	32
Figure I.8-Représentation schématique d'un supercondensateur électrochimique	34
Figure I.9-Diagramme de Ragone montrant les densités d'énergie et de puissance pour différents dispositifs de stockage d'énergie	35

Chapitre II

Figure II.1-Schéma du montage utilisé pour la synthèse des nanoparticules	49
---	----

Figure II.2-Schéma de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage	55
Figure II.3-Schéma de principe d'un microscope électronique en transmission	56
Figure II.4-Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plan (hkl)	57
Figure II.5-Schéma de fonctionnement de la Diffraction des Rayons X	58
Figure II.6-Schéma de fonctionnement d'un ATR	59
Figure II.7-schéma de fonctionnement d'un dispositif de spectroscopie UV-Vis	60
Figure II.8-Schéma de fonctionnement d'un dispositif de spectroscopie photoluminescence	61
Figure II.9-Classification IUPAC des isothermes de physisorption	63
Figure II.10-Classification IUPAC des boucles d'hystérésis	64
Figure II.11-Schéma représentant un système électrochimique à trois électrodes	65
Figure II.12-Voltamétrie cyclique et charge-décharge galvanostatique (A, B) d'un supercondensateur idéal et (C, D) d'un pseudo-supercondensateur	67
 Chapitre III	
Figure III.1-(a) Evolution de la couleur de la solution au cours de la synthèse des NPs de bismuth et (b) le spectre UV-Vis correspondant	76
Figure III.2-Spectre d'absorption UV-Vis de bismuth colloïdale (a) en absence du GA, (b) avec la présence de différentes concentrations du GA et (c) temps de précipitation des colloïdales de bismuth	78
Figure III.3-Isothermes d'adsorption-désorption du N ₂ des NPs de bismuth en fonction de la concentration en GA	79

Figure III.4-Surface spécifique, volume et rayons des pores des NPs-Bi synthétisées à différentes concentrations en GA	80
Figure III.5-Diffractogrammes de rayons X des nanoparticules de bismuth	82
Figure III.6-Evolution de la taille des cristallites en fonction de la concentration en GA	83
Figure III.7-Images MEB et les spectres EDS de nanoparticules de bismuth synthétisées à (a) en absence (0 M) (b) en présence de la GA (0.05 M) de GA	84
Figure III.8-Images MET des nanoparticules de Bismuth obtenues à (a) 0 M et à (b) 0.05 M de la GA	85
Figure III.9-(a) Spectres XPS des NPs-Bi obtenues sans ($S = 6 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) et avec 0.05 M de la GA ($S = 45 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) et (b) Agrandissement du spectre XPS autour de 150 et 175 eV	86
Figure III.10-Spectres ATR de (a) GA pur, et des NPs-Bi obtenus (b) avec 0 M en GA et (c) avec 0.05 M en GA	87
Figure III.11-Spectres d'absorption de nanoparticules colloïdales de bismuth synthétisées sans GA ($S = 6 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) et avec 0.05 M GA ($S = 45 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$)	89
Figure III.12-Spectre d'absorption UV-Vis des nanopoudres de bismuth (avec $S = 6$ et $45 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$)	90
Figure III.13-Spectre de photoluminescence des nanopoudres de bismuth ($6 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et $45 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), Longueurs d'onde d'excitation de (a) 450 nm et (b) 400 nm	91
Figure III.14-Distribution granulométrique hydrodynamique des NPs-Bi synthétisées (a) sans GA ($S = 6 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) et (b) avec 0.05 M en GA ($S = 45 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$)	92

Figure III.15-Spectres d'absorbance UV-Vis de 2-AP (a) en absence et en présence des nanoparticules de bismuth : (b) ($S = 6 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) (c) ($S = 45 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) et (d) Photographie numérique de la solution de 2-AP	95
Figure III.16-Efficacité de Photo-stabilisation sous irradiation UV de(a) APO et (b) 2AP	96
 Chapitre IV	
Figure IV.1-Processus de réduction et de changement de couleur des poudres en fonction de la concentration en NaBH_4	112
Figure IV.2-Spectres UV-Vis de l'oxyde de Chrome (VI) et l'oxyde de Chrome (III) colloïdale préparé à différentes concentrations de NaBH_4	113
Figure IV.3-Isothermes d'adsorption-désorption du N_2 des NPs d'oxyde de chrome ...	114
Figure IV.4-Surface spécifique, volumes et rayons des pores des NPs de l'oxyde de Chrome synthétisées à différentes concentrations de NaBH_4	115
Figure IV.5-Diffractogrammes de rayons X des nanoparticules de l'oxyde de Chrome	116
Figure IV.6-Images MEB et les spectres EDS correspondants des nanoparticules de l'oxyde de Chrome synthétisées à différentes concentrations de l'agent réducteur (a) 0.125 M, (b) 0.25M et (c) 1M de NaBH_4	118
Figure IV.7-Evolution de la taille moyenne des particules de l'oxyde de Chrome en fonction de la concentration en NaBH_4	119
Figure IV.8-Spectres ATR des nanopoudres d'oxyde de Chrome synthétisées à différentes concentrations de NaBH_4 (a) 0.125, (b) 0.25 et (c) 1 M	120

Figure IV.9-Distributions granulométriques hydrodynamiques des NPs-Cr ₂ O ₃ synthétisées avec (a) 0.125 M (b) 0.25 M et (c) 1 M de NaBH ₄	122
Figure IV.10-Spectre UV-Vis d'oxyde de Chrome (III) obtenus à différentes concentrations de NaBH ₄	123
Figure IV.11-Energies de gap des différentes poudres Cr ₂ O ₃	124
Figure IV.12-(a) Diagramme de Nyquist pour la poudre de Cr ₂ O ₃ et (b) circuit équivalent	126
Figure IV.13-Courbe de Mott-Schottky de l'électrode d'oxyde de Chrome	128
Figure IV.14-Densité de courant des électrodes de Cr ₂ O ₃ à l'obscurité, sous lumière visible et UV	129
Figure IV.15-(a) Voltammogrammes cycliques de l'électrode formée par les NPs-Cr ₂ O ₃ dans une solution de 1 M Na ₂ SO ₄ , enregistrés à différentes vitesses de balayage, (b) Evolution de la capacité en fonction de la vitesse de balayage	131
Figure IV.16-(a) Multi-voltammogrammes cycliques enregistrés entre 50 à 1000 cycles, (b) Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycles	132
Figure IV.17-Evolution du potentiel de charge-décharge en fonction du temps pour différentes densités de courant	133
Figure IV.18-(a) Variation de la capacité spécifique enregistrée à différentes densités de courant, (b) évolution du temps de C-DC à différentes densités de courant	134
Figure IV.19-Diagramme de Ragone de Cr ₂ O ₃	135
Figure IV.20-(a, b) Spectres d'absorption enregistrés en fonction de temps du bleu de méthylène sous irradiation UV en absence et en présence des nanopoudres de Cr ₂ O ₃ (c)	

Réactivité, (d) efficacité de dégradation photocatalytique du BM et (e) cinétique de dégradation	138
Figure IV.21-Changement de couleur du bleu de méthylène après 2 heures d'irradiation UV (a) sans et (b) avec la présence des nanopoudres de Cr_2O_3	139
Chapitre V	
Figure V.1-Processus de réduction et le changement de couleur pour les différentes solutions dans l'eau distillé de (a) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (b) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et (c) $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ avant la réduction et (d) la couleur de toutes les solutions après la réduction	154
Figure V.2-Spectre UV-Vis d'oxyde de Nickel colloïdale avant et après l'ajout de NaBH_4 pour différentes sels métalliques (a) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (b) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et (c) $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	155
Figure V.3-Les spectres UV-Vis d'oxyde de Nickel pour les différents sels métalliques après le traitement thermique	156
Figure V.4-Les énergies de gap pour les différents sels métalliques après le traitement thermique	157
Figure V.5-Isothermes d'adsorption-désorption du N_2 des NPs d'oxyde de Nickel (a) avant le traitement thermique et (b) après le traitement thermique	158
Figure V.6-Surface spécifique, volume de pores et rayons de pores des NPs de l'oxyde de Nickel synthétisées avec différents sels métalliques (a) avant et (b) après le traitement thermique	159
Figure V.7-Diffractogrammes de rayons X des nanoparticules de l'oxyde de Nickel (a) avant et (b) après le traitement thermique	161

Figure V.8-Taille des cristallites en fonction du sel métallique utilisé avant et après le traitement thermique	162
Figure V.9.A-Images MEB et spectre EDS des poudres synthétisées avec $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (a) avant et (b) après le traitement thermique	163
Figure V.9.B-Images MEB et spectres EDS des poudres synthétisées avec $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (a) avant et (b) après le traitement thermique	163
Figure V.9.C-Images MEB et spectres EDS des poudres synthétisées avec $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (a) avant et (b) après le traitement thermique	164
Figure V.10-Spectre ATR des Nanopoudres de l'oxyde de Nickel pour les différents sels métalliques après le traitement thermique	165
Figure V.11-(a) (a) Diagramme de Nyquist de NiO (b) circuit équivalent	167
Figure V.12-Tracé de Mott-Schottky des NPs-NiO	169
Figure V.13-Densité de courant des électrodes des NPs-NiO sous la lumière visible, sous la lumière UV et sous la combinaison des deux lumières	170
Figure V.14-(a) Voltammogrammes cycliques de l'électrode formée par les NPs-NiO dans une solution de 1 M Na_2SO_4 , (b) Evolution de la capacité en fonction de vitesse de balayage	171
Figure V.15-Evolution du potentiel de charge-décharge en fonction du temps pour différentes densités de courant, (b) Variation de la capacité spécifique à différentes densités de courant	173
Figure V.16-Diagramme de Ragone de NPs-NiO	175

Liste des Tableaux

Chapitre IV

Tableau IV.1-Les paramètres du circuit équivalent de la Cellule Randles avec une capacité remplacée par un CPE pour l'électrode constitué des NPs-Cr	126
--	-----

Chapitre V

Tableau.V.1-Les paramètres du circuit équivalent de la Cellule Randles avec une capacité remplacée par un CPE pour l'électrode constitué des NPs-NiO	167
--	-----

Abréviations et symboles

2-AP : 2-Aminophénole	NaBH ₄ : Borohydrure de Sodium
Abs : valeur absolue	N _a : Concentration des accepteurs
mA : MiliAmpère	N _d : Concentration des donneurs
A : Intensité du pic d'absorption	nm : Nanomètre
A ₀ : Intensité initiale du pic d'absorption	NPs : Nanoparticules
ΔA : Variation absolue de l'intensité du pic UV	NPs-Bi : Nanoparticules de bismuth
Ag-AgCl : Electrode d'argent saturée en chlorure d'argent	NPs-Cr ₂ O ₃ : Nanoparticules d'oxyde de Chrome
APO : 2-amino-3H-phenoxazin-3-one	NPs-NiO : Nanoparticules d'oxyde de Nickel
BET : Brunauer, Emmett et Teller	p : Pression
BM : Bleu de Méthylène	P : Puissance
C : Coulomb	pH : Potentiel d'Hydrogène
C-DC : Charge-Décharge	PL : Photoluminescence
C _{int} : Capacité interfaciale	PVP : Polyvinylpyrrolidone
C _H : Capacité de la couche de Helmholtz	±q : Charge élémentaire de l'électron et celle des trous
COD : Crystallography Open Database	rpm : Rotation par Minute
CPE : Elément à phase constante	s : Pente du tracé de Mott-Schottky
C _{sc} : Capacité de charge d'espace	S : Surface spécifique
k : Constante de Boltzmann	SPR : Surface Plasmons Resonance
E : Energie	T : Température Absolue

K : Kelvin	TC : Taille moyenne des cristallites
eV : Electron-volt	U : Potentiel Appliqué
F : Farad	U_{FB} : Potentiel de bande plate
l : Litre	UV-Vis : Ultraviolet-Visible
g : Gramme	v : Pente (constante de vitesse)
GA : Gomme Arabique	V : Volt
h : Heure	ΔV : Variation de potentiel
Hz : Hertz	Δt : Variation temporaire
I : Intensité de la densité du courant appliqué	m : Mètre
IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry	cm : Centimètre
CV : Voltammétrie cyclique	Å : Ångström
DRX : Diffraction des rayons X	β : Elargissement de la raie de diffraction
EDS : Spectroscopie à dispersion d'énergie	ϵ : Constante diélectrique
ATR : La Spectroscopie Infrarouge par Réflexion Totale Atténuée	ϵ_0 : Permittivité du vide
LSPR : Résonance plasmonique de surface localisée	λ : Longueur d'onde
XPS : Spectrométrie photoélectronique à rayons X	θ : Angle de diffraction
MEB : Microscopie électronique à balayage	°C : Degré Celsius
MET : Microscopie électronique à transmission	M : Mole
SIE : Spectroscopie d'impédance électrochimique	N_2 : Diazote

Introduction générale

L'augmentation mondiale de la consommation énergétique constitue un enjeu majeur difficile à anticiper. Dans ce contexte, une transition énergétique et de lutte contre le changement climatique s'impose comme la seule solution. Actuellement, pour faire face aux problèmes énergétique et environnemental, plusieurs stratégies et plans ont été mis en place par les industriels et la communauté scientifique, de manière à pouvoir répondre à cette nouvelle situation.

A l'échelle des laboratoires de recherche la photocatalyse constitue une voie efficace, peu coûteuse et respectueuse à l'environnement pour différents types d'applications, comme la dépollution et la production « verte » d'hydrogène. De ce fait, les propriétés du catalyseur notamment dimensionnelles s'avèrent très déterminantes pour ce type d'application.

Les caractéristiques dimensionnelles des nanomatériaux leurs confèrent des propriétés ou des comportements très particuliers comparativement aux matériaux massifs. A l'heure actuelle, le développement des nanomatériaux de différents types est en plein essor et ce en raison de leurs propriétés très spécifiques, liées principalement à leur taille et à leur forme, ou encore à l'élément chimique impliqué, ce qui leur attribue un large panel d'utilisation dans différents domaines d'applications, en l'occurrence, la chimie, la santé, l'environnement, le stockage et la production de l'énergie, ...etc. [1-9]. Dans cette optique, les nanoparticules de métaux ou d'oxydes métalliques constituent une classe particulièrement intéressante de nanomatériaux.

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés aux nanoparticules de Bi, de Cr_2O_3 et de NiO. Ces dernières ont attiré beaucoup d'attention en raison de leurs multiples applications, notamment en optique (absorption plasmonique), en catalyse et en médecine (diagnostic et thérapie) [1,10,11].

Dans ce contexte, les objectifs de ce travail de thèse sont orientés vers la synthèse par voie chimique de nanoparticules de bismuth et d'oxydes semi-conducteurs Cr_2O_3 et NiO, l'étude et l'optimisation de leurs propriétés physicochimiques ainsi que leur utilisation en photo-catalyse dans la production de l'hydrogène et dans le stockage électrochimique de l'énergie.

Cependant, les particules nanométriques sont souvent instables et tendent à s'agglomérer imposant l'utilisation d'un agent de stabilisation. A ce propos, un axe de recherche très étendu porte un intérêt particulier à la synthèse, par voie chimique, des nanoparticules d'oxyde. L'enjeu consiste non seulement à optimiser les paramètres de synthèse mais aussi à améliorer les performances des nanomatériaux en question [12-15].

Par ailleurs, le choix de ces stabilisants, présents à la surface métallique, permet d'une part de contrôler la taille et d'assurer la protection des nanoparticules et d'éviter leurs agglomérations d'autre part.

Le manuscrit présenté dans le cadre de cette thèse est structuré en cinq chapitres, qui sont organisés de la manière suivante :

- Le premier chapitre, recense une revue de littérature sur les nanoparticules en générale et sur les matériaux étudiés en particulier. Ainsi, un état de connaissances englobant leurs propriétés optiques et leurs différents domaines d'applications sera présenté.

Le second chapitre sera consacré à la description des différentes techniques de synthèse et de caractérisation que nous avons été amenés à utiliser durant ce travail de thèse. Les protocoles expérimentaux ainsi que les conditions opératoires seront également décrits.

Dans le troisième chapitre, on va s'intéresser, dans un premier temps, à la synthèse des nanoparticules de bismuth par la méthode chimique, ainsi qu'à leurs caractérisations structurales, morphologiques et optiques. Dans un second temps, il sera question de

tester la réactivité catalytique des nanoparticules ainsi synthétisées vis-à-vis de la stabilisation du composé organique (2-Aminophénole).

Le quatrième chapitre sera dédié à la synthèse des nanoparticules de Cr_2O_3 et à l'étude de leurs propriétés optiques par spectroscopie d'absorption optique. L'évaluation des propriétés photoélectrochimique et photocatalytique des nanoparticules de Cr_2O_3 pour la production de l'hydrogène et pour la dégradation du bleu de méthylène sera également abordée.

Le cinquième et dernier chapitre sera scindé en trois parties. Dans la première, on s'intéressera à la synthèse en milieu chlorure, nitrate et sulfate de nanoparticules de NiO. L'étude des propriétés morphologique et optique des différentes nanoparticules ainsi synthétisées fera l'objet de la deuxième partie. Quant à la dernière partie, elle sera réservée à l'évaluation des propriétés photoélectrochimiques des nanoparticules de NiO pour la production de l'hydrogène.

Cette thèse sera parachevée par une conclusion générale qui récapitule les principaux résultats obtenus et quelques perspectives envisagées pour la continuité de ce travail.

Références

- [1] C. GOMEZ, G. HALLOT, S. LAURENT and M. PORT, Medical applications of metallic bismuth nanoparticles, *Pharmaceutics*, 2021, vol. 13, no 11, p. 1793.
- [2] L. TORRISI, N. RESTUCCIA, L. SILIPIGNI, S. CUZZOCREA and M. CORDARO, Synthesis of bismuth nanoparticles for biomedical applications, *Attidella Accademia Peloritana dei Pericolanti - Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali*, 2019, vol. 97, no S2, p. 12.
- [3] H. YANG, J. LI, X. LU, G. XI and Y. YAN, Reliable synthesis of bismuth nanoparticles for heavy metal detection, *Materials Research Bulletin*, 2013, vol. 48, no 11, p. 4718-4722.
- [4] Y. YU, H. ZHANG, F. YANG, Y. ZENG, X. LIU and X. LU, Bismuth nanoparticles carbon composite as a stable and high-capacity anode for high-voltage bismuth-manganese batteries, *Energy Storage Materials*, 2021, vol. 41, p. 623-630.
- [5] I. SHAFI, E. LIANG and B. LI, Ultrafine chromium oxide (Cr_2O_3) nanoparticles as a pseudocapacitive electrode material for supercapacitors, *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, vol. 851, p. 156046.
- [6] U. R. SHARMA and N. SHARMA, Green synthesis, anti-cancer and corrosion inhibition activity of Cr_2O_3 nanoparticles, *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 2021, vol. 11, no 1, p. 8402-8412.

- [7] V. K. VASHISTHA, R. BALA, A. MITTAL, D. K. DAS and R. V. PULLABHOTLA, Synthesis, characterization and application of Cr₂O₃ nanoparticles as an efficient antibacterial agent, *Journal of the Indian Chemical Society*, 2023, vol. 100, no 8, p. 101069.
- [8] M. G. BERHE and Y. T. GEBRESLASSIE, Biomedical applications of biosynthesized nickel oxide nanoparticles, *International Journal of Nanomedicine*, 2023, p. 4229-4251.
- [9] S. D. DHAS, P. S. MALDAR, M. D. PATIL, A. B. NAGARE, M. R. WAIKAR, R. G. SONKAWADE and A. V. MOHOLKAR, Synthesis of NiO nanoparticles for supercapacitor application as an efficient electrode material, *Vacuum*, 2020, vol. 181, p. 109646.
- [10] H. E. A. MOHAMED, S. AFRIDI, A. T. KHALIL, T. ZOHRA, M. ALI, M. M. ALAM, A. IKRAM, Z. K. SHINWARI and M. MAAZA, Phyto-fabricated Cr₂O₃ nanoparticle for multifunctional biomedical applications, *Nanomedicine*, 2020, vol. 15, no 17, p. 1653-1669.
- [11] J. SHEPA, I. ŠIŠOLÁKOVÁ, M. VOJTKO, L. TRNKOVÁ, G. NAGY, I. MASKALOVÁ, A. ORIŇAK and R. ORIŇAKOVÁ, NiO nanoparticles for electrochemical insulin detection, *Sensors*, 2021, vol. 21, no 15, p. 5063.
- [12] R. VAZQUEZ-MUNOZ, M. J. ARELLANO-JIMENEZ and J. L. LOPEZ-RIBOT, Fast, facile synthesis method for BAL-mediated PVP-bismuth nanoparticles, *Methods X*, 2020, vol. 7, p. 100894
- [13] F. WANG, R. TANG, H. YU, P. C. GIBBONS and W. E. BUHRO, Size-and shape-controlled synthesis of bismuth nanoparticles, *Chemistry of Materials*, 2008, vol. 20, no 11, p. 3656-3662.
- [14] J. SINGH, M. DOTIYAL, P. BHARDWAJ, K. KUMAR, P. BHANDARI and V. VERMA, Influence of anionic surfactant (SDS) on the structural properties of chromium oxide (Cr₂O₃) nanoparticles, *Materials Today: Proceedings*, 2022, vol. 69, p. 193-198.

- [15] N. CHOPRA, L. CLAYPOOLE and L. G. BACHAS, Morphological control of Ni/NiO core/shell nanoparticles and production of hollow NiO nanostructures, *Journal of Nanoparticle Research*, 2010, vol. 12, p. 2883-2893.

Chapitre I :

Nanoparticules : Synthèse, propriétés et applications

Introduction

Une nanoparticule est un élément de matière constitué d'un assemblage de quelques à plusieurs millions d'atomes, dont les trois dimensions sont inférieures à 100 nanomètres. À cette échelle de la matière, de nouveaux phénomènes peuvent apparaître, liés principalement aux trois effets : la modification de la structure électronique du matériau, l'intensification des interactions et la multiplication des surfaces. Ces caractéristiques propres aux nanoparticules leur confèrent des propriétés physiques, chimiques souvent différentes des matériaux massifs.

Pour se faire, plusieurs méthodes de synthèse de nanoparticules ont été développées. Selon le principe de synthèse, ces méthodes d'élaboration sont divisées en trois catégories, méthodes mécaniques, chimiques et physiques. Le choix de la méthode d'élaboration des nanoparticules est essentiellement basé sur les propriétés recherchées et les applications technologiques envisagées. Dans le domaine de la synthèse des nanoparticules, il est fondamental de contrôler et d'examiner leurs propriétés physico-chimiques, telles que la

taille, la forme, ainsi que leur procédé d'élaboration. Les métaux purs et les oxydes métalliques ont acquis une importance croissante en raison de leurs propriétés uniques et de leurs applications variées, notamment le bismuth, l'oxyde de nickel (NiO) et l'oxyde de chrome (Cr_2O_3) [1-3]. Le corps simple semi métallique de bismuth, attire l'attention de plusieurs chercheurs pour ses propriétés optiques, qui selon de nombreux chercheurs, représente un parfait agent d'opacité [4]. De plus le Cr_2O_3 , est utilisé dans le domaine biomédical [5], où les échantillons d'oxyde de chrome obtenus favorisent l'activité anticancéreuse et diminuent la viabilité des cellules malignes. L'oxyde métallique NiO, quant à lui, est utilisé dans le stockage d'énergie et dans la fabrication des détecteurs [6,7].

I.1. Méthodes de synthèse des nanoparticules

En général, les méthodes de synthèse de nanoparticules sont divisées en deux grandes classes, les méthodes dites Top-down « Haut-Bas » et les méthodes dites Bottom-up « Bas-Haut ».

➤ Méthodes de synthèse Top-down

Ces méthodes consistent à sous-dimensionner ou diviser (fractionner) la matière jusqu'à la formation des particules de taille nanométriques. La méthode Top-down est l'une des méthodes de synthèse qui implique l'utilisation de la technique de broyage, de mélange et de pulvérisation ou tout autre moyen mécanique pour produire des nanomatériaux à partir de matériaux massifs.

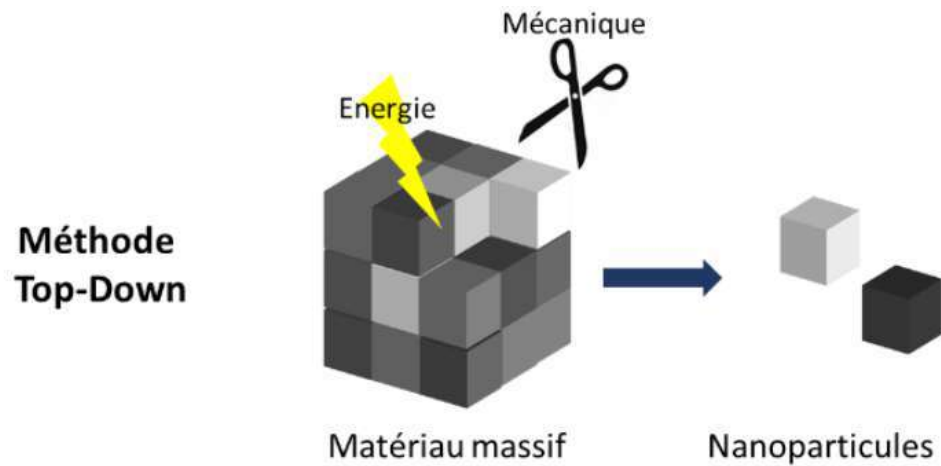


Figure I.1-Approche Top-down de synthèse des nanoparticules.

➤ Méthodes de synthèse Bottom-up

Ces nanoparticules sont obtenues par assemblage d'atomes à partir de leurs états ioniques, formant ainsi des monomères, puis des clusters, des amas ou des agrégats, libres ou déposés sur différents types de substrat, ou même des nano-couches, de formes et de tailles contrôlées.

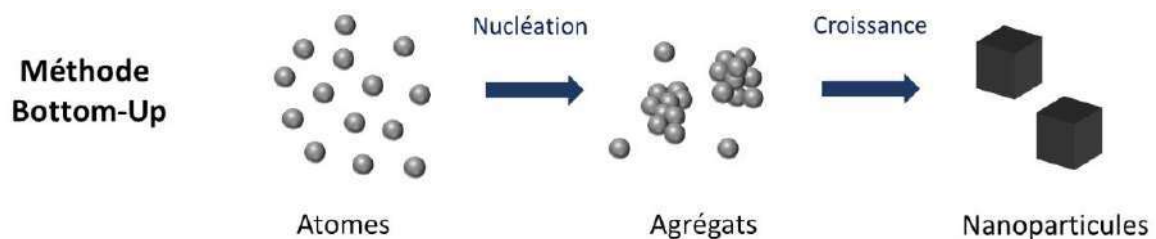


Figure I.2-Approche Bottom-up de synthèse des nanoparticules.

Dans cette catégorie, il existe plusieurs procédés de synthèses comme la synthèse hydrothermale [8], la précipitation, le procédé sol-gel [9] la photo-activation UV [10], l'ALD (Atomic Layer Deposition) [11] et la décomposition thermique [12].

I.2. Méthode de réduction chimique

La méthode de réduction chimique est couramment utilisée pour synthétiser des nanoparticules métalliques, en réduisant un sel métallique grâce à un agent réducteur en solution. Les

nanoparticules sont formées lorsque les ions métalliques réduits sont agglomérés et stabilisés en solution. Parmi les réducteurs utilisés, on retrouve le borohydrure de sodium, l'acide ascorbique et l'hydrazine. Le choix du réducteur dépend du métal à réduire et de l'environnement de synthèse. Les stabilisateurs tels que les tensioactifs, les polymères et les ligands peuvent être ajoutés pour empêcher l'agglomération des NPs et améliorer leur stabilité en solution. Cette méthode de synthèse de NPs présente des avantages tels que la simplicité, la reproductibilité et le contrôle de la taille et de la forme des NPs. Cependant, elle peut nécessiter des conditions spécifiques telles que la température et le pH pour obtenir des NPs uniformes et de morphologies particulières. La méthode de réduction est largement utilisée dans l'industrie pour produire des NPs à grande échelle pour des applications telles que la catalyse, l'électronique et la biologie. Cependant, il est important de considérer les impacts environnementaux et les effets sur la santé liés à l'utilisation de NPs synthétisées par cette méthode.



Figure I.3- Processus de formation des nanoparticules par réduction chimique.

I.3. Stabilisation des nanoparticules métalliques

La stabilisation des NPs métalliques est importante pour éviter leur agrégation, qui peut entraîner une perte de leurs propriétés physiques et chimiques. Il existe plusieurs méthodes de stabilisation, telles que l'utilisation de ligands organiques, de polymères, d'agents de surface ou de complexes métalliques. Les ligands organiques sont souvent utilisés dans la stabilisation, car ils peuvent se lier de manière sélective à la surface des NPs, fournissant ainsi une barrière stérique contre l'agrégation.

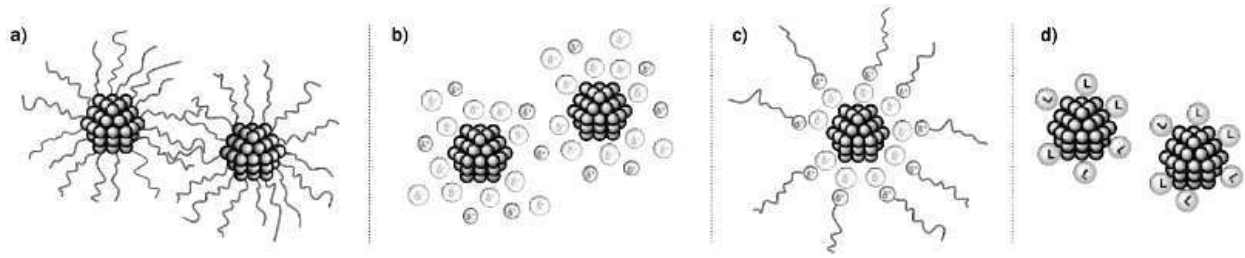


Figure I.4-Différents types de stabilisation des nanoparticules métalliques : (a) stérique, (b) électrostatique, (c) électro-stérique et (d) stabilisation avec des ligands (chimique)

[13].

La stabilisation des nanoparticules métalliques peut avoir des avantages et des inconvénients. Les avantages comprennent une amélioration de la solubilité et de la dispersion des NPs métalliques dans divers milieux, une réduction de leur toxicité potentielle et une augmentation de leur durée de vie. Les inconvénients comprennent une possible altération des propriétés des NPs métalliques due à la présence des ligands organiques, des coûts élevés et des difficultés à éliminer les ligands avant leur utilisation dans certaines applications. Il existe différents types de stabilisation des NPs métalliques, tels que :

I.3.1. Stabilisation stérique

La stabilisation stérique est une méthode couramment utilisée pour stabiliser les NPs en suspension. Elle est basée sur l'utilisation d'agents de surface ou de ligands qui recouvrent la surface des nanoparticules, empêchant ainsi leur agrégation en évitant les contacts physiques directs entre les particules. Ces agents de surface possèdent généralement une extrémité attachée à la surface des NPs et une autre extrémité hydrophile, soluble dans l'eau qui assure leurs dispersions. Ils sont choisis en fonction de leur capacité à former une couche protectrice autour des NPs, afin d'empêcher leur agglomération grâce aux forces répulsives qui existe entre les molécules adsorbées sur la surface des NPs et qui

empêchent les NPs de se rapprocher suffisamment pour former des agrégats, ce qui permet de maintenir une dispersion stable.

Les agents de surface utilisés pour la stabilisation stérique peuvent être de nature diverse, tels que les polymères, les surfactants, les peptides, les protéines, les acides gras, les polyols, etc. La taille, la densité et la forme de ces molécules influencent leur capacité à stabiliser les NPs. D'autre part, la longueur et la flexibilité de ces molécules peuvent affecter leur capacité à se plier et à se conformer à la surface des NPs, ce qui peut affecter leur efficacité de stabilisation. Par exemple, les polymères de grande taille peuvent former des couches épaisses autour des NPs pour offrir une stabilité accrue, tandis que les molécules plus petites peuvent former des couches plus minces engendrant une stabilité moins importante.

En effet, plus la densité de la couche d'agents de surface est élevée, plus la répulsion entre les NPs est grande et plus leur dispersion est stable.

Enfin, il est important de noter que la stabilité stérique peut être influencée par l'environnement chimique, en modifiant le pH ou la concentration d'ions dans la solution. Ces changements peuvent influencer de manière significative la manipulation et l'utilisation des NPs, notamment en ce qui concerne leur biodisponibilité et leur toxicité.

➤ La Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek

Cette théorie a été développée pour expliquer les interactions entre les particules colloïdales en suspension dans un liquide. Elle prend en compte deux types d'interactions entre les particules : les forces de van der Waals (attraction) et les forces électrostatiques (répulsion).

La théorie de Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) suppose que les particules en suspension sont sphériques et homogènes, et que leur interaction peut être décrite par la superposition de deux forces : la force de van der Waals et la force électrostatique. La force de van der Waals est attractive et décroît rapidement avec la distance, tandis que la force électrostatique est répulsive et décroît plus lentement avec la distance. De plus,

Cette théorie permet de prédire les conditions dans lesquelles les particules en suspension s'aggloméreront où se disperseront. En résumé, la théorie DLVO est un outil important pour comprendre la stabilité des suspensions colloïdales et prédire leur comportement.

I.3.2. Stabilisation électrostatique

La stabilisation électrostatique repose sur l'utilisation de charges électriques pour prévenir l'agglomération des NPs. Lorsqu'une NP métallique est synthétisée, elle est souvent chargée, soit positivement, soit négativement, en fonction de l'élément considéré, du solvant utilisé et de la méthode de synthèse employée. La stabilisation électrostatique peut être obtenue en ajoutant des contre-ions dans la solution qui vont se lier à la surface de la NP chargée, créant ainsi une couche de charge opposée, qui s'étend sur une certaine distance autour de la particule, créant une barrière de répulsion électrostatique entre les particules chargées de même signe.

La stabilité électrostatique des NPs peut être quantifiée par la force électrostatique qui agit entre les particules, qui est déterminée par la loi de Coulomb :

$$F = k \frac{(q_1 * q_2)}{r^2} \quad (I.1)$$

Où F est la force électrostatique, k est la constante de Coulomb, q_1 et q_2 sont les charges électriques des particules et r est la distance entre les particules.

Le travail de Coulomb, également appelé potentiel électrostatique, est une mesure de l'énergie potentielle électrique d'une particule chargée dans un champ électrique. Dans le cas des NPs, la force de Coulomb est importante dans la stabilité électrostatique car elle est responsable de l'interaction électrostatique entre les charges des NPs et de leur environnement.

Le travail de Coulomb peut être calculé à l'aide de l'équation :

$$W_c = q * V \quad (I.2)$$

Où q représente la charge de la particule et V représente le potentiel électrique du champ électrique dans lequel la particule se trouve. Si le travail de Coulomb est élevé, cela signifie que la particule est fortement liée à son environnement et donc plus stable.

Les agents de surface chargés, comme les ions, sont utilisés pour maintenir les charges des NPs séparées les unes des autres et éviter leur agrégation. En raison de la force de Coulomb, les charges de surface opposées s'attirent, créant une barrière électrostatique autour de chaque particule pour empêcher leur rapprochement. Cette méthode de stabilisation est souvent utilisée dans la synthèse des NPs pour améliorer leur dispersion et leur stabilité.

La force de van der Waals n'est pas directement liée à la constante de Hamaker, mais plutôt à la polarisabilité des NPs. C'est une force attractive qui résulte de l'interaction entre les dipôles électriques de deux particules. Cette force est proportionnelle à la polarisabilité des particules, qui est la capacité d'une particule à polariser ses charges en réponse à un champ électrique externe.

La constante de Hamaker, représente une mesure de l'interaction attractive entre deux surfaces, elle est souvent utilisée pour calculer la force de van der Waals entre les NPs. Cependant, cette constante ne peut pas être utilisée directement pour calculer la force de van der Waals entre les NPs en solution, car elle ne prend pas en compte les effets du solvant et de la charge de surface.

En résumé, la force de van der Waals entre les NPs dépend de leur polarisabilité, qui peut être affectée par leur taille, leur forme et leur composition, ainsi que par leur environnement de solvant et leur charge de surface. En utilisant la loi de Van der Waals, on peut relier la constante de Hamaker à la force d'interaction entre deux NPs.

Dans le cas de deux nanoparticules sphériques de rayon « r » séparées par une distance « d », la force d'interaction entre les NPs peut être estimée par la loi de Van der Waals. Ainsi, l'énergie d'interaction entre les NPs est donnée par :

$$W(d) = -\frac{A}{12} \frac{r}{d} \quad (I.3)$$

Où A la constante de Hamaker dépendante des propriétés des NPs et de leur environnement. En utilisant cette expression, on peut déterminer la distance de séparation optimale pour une interaction de Van der Waals maximale entre les NPs.

Cette constante représente la moyenne géométrique des interactions d'attraction entre toutes les paires d'atomes ou de molécules entre les surfaces considérées.

➤ Énergie totale

L'expression de l'énergie libre totale pour la stabilisation des NPs incluant à la fois la stabilisation électrostatique et la stabilisation stérique qui peut être donnée par :

$$\Delta G_{Totale} = \Delta G_{Electrostatique} + \Delta G_{Stérique} \quad (I.4)$$

Où ΔG_{Totale} représente l'énergie total, $\Delta G_{Electrostatique}$ représente l'énergie libre de la stabilisation électrostatique et $\Delta G_{Stérique}$ représente l'énergie libre de la stabilisation stérique.

La stabilisation stérique des NPs peut être décrite par la théorie de la DLVO. La force de répulsion stérique entre deux NPs est donnée par la théorie de la DLVO :

$$F_{Stérique} = Ae^{(-K_B D)} \quad (I.5)$$

Où A est la constante d'Hamaker, K_B est la constante de Boltzmann, D est la distance entre les NPs.

La contribution de la stabilisation stérique à l'énergie libre totale peut être calculée à partir de l'énergie potentielle stérique entre les NPs :

$$\Delta G_{Stérique} = -k_B T \ln \left[e^{\left(\frac{F_{Stérique}}{k_B T} \right)} \right] \quad (I.6)$$

Où $k_B T$ représente l'énergie thermique, k_B est la constante de Boltzmann.

Ainsi, l'énergie libre totale pour la stabilisation des NPs peut être calculée en prenant en compte à la fois la stabilisation électrostatique et la stabilisation stérique.

I.3.3. Stabilisation électro-stérique

La stabilisation électro-stérique est un type de stabilisation qui résulte de l'interaction entre des charges électriques et des obstacles stériques. Elle est obtenue en combinant les effets de la stabilisation électrostatique et de la stabilisation stérique, ce qui permet une meilleure stabilisation des nanoparticules. Elle combine les avantages de la stabilisation électrostatique et de la stabilisation stérique en utilisant des tensioactifs ioniques. Ces tensioactifs ont une tête chargée qui interagit par effet électrostatique avec la surface des NPs, tandis que leur groupe hydrophobe interagit par effet stérique pour empêcher les agrégats de se former. On utilise souvent des sels d'ammonium quaternaire ou des sels de sulfonium, des sels de phosphonium et des sels d'imidazolium pour la stabilisation électro-stérique. Ces tensioactifs ioniques ont des structures chimiques différentes qui leur permettent de s'adapter aux surfaces des NPs et de stabiliser efficacement les suspensions colloïdales. De cette manière, la stabilisation électro-stérique peut être utilisée pour contrôler la taille et la distribution des NPs pour des applications en nanotechnologie et en biotechnologie.

I.3.4. Stabilisation chimique

La stabilisation chimique des NPs se fait généralement par la formation d'une couche de molécules ou de polymères à la surface des particules métalliques, qui empêche leur agrégation. Cette couche peut être formée par adsorption sélective de molécules à la surface des particules métalliques ou par réaction chimique entre la surface des particules métalliques et les molécules présentes dans la solution. La nature chimique de la couche de stabilisation dépend du solvant, des réactifs, de la surface des particules et des conditions de réaction.

➤ L'énergie libre de Gibbs, notée ΔG , est une grandeur thermodynamique qui mesure la variation d'énergie disponible pour un système lors d'une transformation à pression et température constantes. Elle est donnée par l'équation :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (I.7)$$

Où ΔH représente l'enthalpie de la transformation entre les phases, T est la température absolue et ΔS est la variation d'entropie du système.

L'efficacité de la stabilisation chimique des NPs dépend de cette énergie libre de Gibbs de la réaction de stabilisation, qui est déterminée par la différence d'énergie libre de Gibbs entre la surface des particules métalliques et les molécules de stabilisation. Cette énergie libre peut être exprimée par l'équation :

$$\Delta G_{stab} = \Delta G_{surf} + \Delta G_{mol} - \Delta G_{int} \quad (I.8)$$

Où ΔG_{stab} est l'énergie libre de Gibbs de la réaction de stabilisation, ΔG_{surf} est l'énergie libre de Gibbs de la surface des particules métalliques, ΔG_{mol} est l'énergie libre de Gibbs des molécules de stabilisation dans la solution et ΔG_{int} est l'énergie libre d'interaction entre les molécules de stabilisation et la surface des particules métalliques.

L'énergie libre de Gibbs est utilisée pour prédire si une réaction chimique est spontanée ou non. Si ΔG est négatif, la réaction est spontanée et libère de l'énergie. Si ΔG est positif, la réaction n'est pas spontanée et nécessite de l'énergie pour se produire. Si ΔG est nul, la réaction est à l'équilibre et ne subit aucune transformation.

I.4. Méthodes de contrôle de taille, forme et composition des nanoparticules

Plusieurs stratégies de synthèse peuvent être utilisées, telles que la co-réduction de précurseurs métalliques, la séquentialisation des étapes de réduction ou encore l'utilisation de précurseurs mixtes. Il existe plusieurs approches pour contrôler la taille, la forme et la composition des NPs synthétisées par réduction chimique, notamment :

I.4.1. Variation des ratios de réactifs

Les ratios entre les réactifs peuvent affecter la taille et la forme des NPs. Par exemple, une augmentation du ratio métal/agent réducteur peut favoriser la formation de NPs de plus grande taille. HONARY et al. [14], qui est une référence intéressante qui explore la synthèse de NPs d'oxyde de cuivre à l'aide de différents types de champignons *Penicillium*. Cette étude examine l'impact de la concentration des réactifs sur les propriétés des NPs synthétisées. Les résultats montrent que la concentration des réactifs affecte la taille, la forme et la stabilité des NPs. En outre, l'étude a également exploré l'efficacité des différents types de champignons *Penicillium* dans la synthèse de NPs d'oxyde de cuivre.

I.4.2. Utilisation de surfactants

Les surfactants peuvent être utilisées pour contrôler la croissance des NPs en se liant à la surface des particules tout-en empêchant leur agrégation. Des exemples de surfactants couramment utilisés pour la synthèse de NPs comprennent les tensioactifs tels que le dodécyl-sulfate de sodium (SDS) et le poly-vinyl-pyrrolidone (PVP).

STOLAS et al. [15], ont étudié l'impact des surfactants et des stabilisateurs sur la cinétique d'interaction entre les NPs de palladium et l'hydrogène. Les auteurs ont constaté que l'ajout de certains types de surfactants et stabilisateurs peut affecter la vitesse et l'efficacité de l'interaction entre les NPs de palladium et l'hydrogène, ce qui a des implications pour le développement de capteurs d'hydrogène.

La gomme arabique (GA) est un polysaccharide naturel composé du galactose et de l'arabinose. La GA est cultivée à partir des troncs et des branches de l'arbre *Acacia Sénégal* de formule chimique $C_{15}H_{20}NNaO_4$ et sa masse molaire égal à 301 g.mol^{-1} [16-19]. Il s'agit d'un polymère hautement soluble dans l'eau, biodégradable et biocompatible, elle est utilisée en tant que stabilisant [20-22], avec de nombreuses applications dans les industries alimentaires [23-25], pharmaceutiques [26,27], médicale [28-30], biologie [31] et cosmétiques [32, 33].

I.4.3. Utilisation de micro-ondes

L'utilisation des micro-ondes dans la stabilisation des NPs est une approche innovante et prometteuse. Les micro-ondes sont une forme d'énergie électromagnétique qui peut générer une chaleur sélective et contrôlée à l'intérieur d'un échantillon. Cette technique présente plusieurs avantages pour la stabilisation des NPs.

Tout d'abord, l'utilisation des micro-ondes permet un chauffage rapide et uniforme des échantillons, ce qui favorise une réaction chimique homogène et efficace. Cela peut conduire à une formation plus rapide et plus contrôlée des NPs, tout en minimisant les réactions secondaires indésirables. De plus, le chauffage par micro-ondes offre une grande précision et une meilleure reproductibilité des conditions de réaction, ce qui permet d'obtenir des NPs de taille et de structure plus uniformes.

I.4.4. Modification de la température et du temps de réaction

La modification de la température et du temps de réaction joue un rôle crucial dans la stabilisation des nanoparticules. Ces paramètres influencent directement sur la cinétique de formation, la taille, la forme et la stabilité des NPs.

La température est un facteur clé dans la synthèse des NPs, car elle influence les vitesses de réaction et les équilibres thermodynamiques. En augmentant la température, la vitesse de réaction peut être accélérée, ce qui favorise la formation rapide des NPs. Cependant, il est important de trouver un équilibre entre une réaction suffisamment rapide pour obtenir un rendement élevé en NPs et une température qui ne favorise pas la croissance excessive des particules ou la formation de produits indésirables. Une température trop élevée peut entraîner des agrégats de taille non uniforme ou des réactions secondaires indésirables, tandis qu'une température trop basse peut ralentir la réaction ou entraîner la formation de particules de petite taille.

De même, le temps de réaction est un paramètre important qui doit être optimisé pour obtenir des particules stables et de taille uniforme. Un temps de réaction insuffisant peut conduire à une formation incomplète des NPs, tandis qu'un temps de réaction excessif peut favoriser la croissance excessive des particules ou la formation d'agrégats. Il est essentiel de trouver le bon équilibre en ajustant le temps de réaction pour obtenir la taille et la distribution des NPs souhaitées.

I.4.5. Utilisation de ligands

Les ligands jouent un rôle important dans la stabilisation des NPs. Lors de la synthèse, les ligands recouvrent la surface des particules métalliques, formant une couche protectrice qui assure la stabilité des particules en empêchant leur agrégation ou leur croissance. Ces ligands peuvent être des molécules organiques ou inorganiques qui possèdent des groupements fonctionnels capables de s'attacher aux atomes de surface par des interactions chimiques, telles que les liaisons covalentes, ioniques ou de coordination. Ces interactions ligand-particule fournissent une barrière stérique qui empêche les particules de se rapprocher les unes des autres, tout en stabilisant leur structure. Parmi les exemples courants de ligands, on trouve les acides aminés, les polymères et les peptides.

I.4.6. Utilisation de catalyseurs

L'utilisation de catalyseurs joue un rôle essentiel dans la stabilisation des particules, offrant des avantages significatifs en termes de cinétique de réaction, de contrôle de la taille et de la morphologie des particules, ainsi que de leur stabilité à long terme.

Les catalyseurs sont des substances qui accélèrent les réactions chimiques sans être consommés dans le processus. Dans le contexte des NPs, les catalyseurs sont utilisés pour faciliter la formation et la croissance contrôlée des particules, ainsi que pour maintenir

leur stabilité. Ils peuvent être des métaux, des oxydes métalliques, des complexes organométalliques ou d'autres espèces chimiques spécifiques.

I.4.7. Le réglage du pH

Le réglage du pH de la solution réactionnelle est une autre méthode efficace pour contrôler la taille, la forme et la composition des particules synthétisées. En modifiant le pH, on peut influencer les étapes de nucléation et de croissance des particules. Par exemple, une augmentation du pH peut favoriser la formation de particules plus grosses ou induire la formation de particules à facettes spécifiques. Des études telles que celle menée par LI et al. [34], ont démontré l'importance du pH dans la synthèse des NPs d'oxyde de fer avec différentes tailles et morphologies.

Ces méthodes peuvent être combinées pour atteindre un contrôle plus précis de la taille, de la forme et de la composition des particules synthétisées par réduction chimique. Par exemple, l'utilisation simultanée de variations de concentrations et de réglages de pH peut conduire à la formation de NPs avec une taille et une composition bien définie. Cependant, il est important de noter que la synthèse de NPs reste un domaine de recherche en constante évolution, et de nouvelles méthodes pourraient émerger à l'avenir pour améliorer le contrôle sur les propriétés des NPs.

I.5. Propriétés des nanoparticules

L'étude de l'influence de la taille des NPs sur leurs propriétés est un sujet d'intérêt majeur dans le domaine de la nanoscience et de la nanotechnologie. À l'échelle nanométrique, les propriétés des NPs peuvent différer considérablement de celles de leurs homologues à l'échelle macroscopique en raison des effets quantiques et des modifications de la surface. Dans cette partie de la thèse, nous nous intéressons à l'effet de la taille des NPs sur leurs propriétés dans différents domaines.

I.5.1. Effet de taille sur les différentes propriétés des nanoparticules

I.5.1.1. Propriétés optiques

La taille des NPs a un effet significatif sur leurs propriétés optiques. Cela signifie que les NPs absorbent la lumière à des longueurs d'onde plus courtes et apparaissent de couleur différente à l'œil nu.

En outre, les propriétés optiques des NPs peuvent être modifiées par l'ajout de revêtements ou de dopants sur leur surface. Ces revêtements peuvent affecter l'absorption, la diffusion, et la réflexion de la lumière sur les NPs.

Les NPs présentent également des propriétés optiques qui peuvent être utilisées dans divers domaines tels que les marquages de diagnostic médical, les capteurs optiques, les panneaux solaires, l'imagerie optique et les technologies optiques.

I.5.1.2. Propriétés mécaniques

La taille des NPs a un effet significatif sur leurs propriétés mécaniques, car la taille influe sur la structure atomique et la surface des NPs.

En général, les NPs plus petites ont une surface spécifique plus élevée, ce qui signifie qu'elles ont une plus grande réactivité et une plus grande énergie de surface. Cela peut affecter leur ténacité, leur ductilité et leur résistance à la rupture. En outre, les propriétés mécaniques des NPs peuvent varier en fonction de leur forme, de leur cristallinité, de leur structure de surface, de leur agglomération, de leur orientation et de leur dispersion. Les propriétés mécaniques des NPs peuvent être étudiées à l'aide de différentes techniques, telles que la microscopie électronique, la spectroscopie Raman, la diffraction des rayons X et la mesure de la force intermoléculaire. La compréhension de ces propriétés mécaniques peut aider à la conception et à l'optimisation de nouveaux matériaux à base de NPs pour des applications dans des domaines tels que l'électronique, l'énergie, la

médecine et la catalyse.

I.5.1.3. Propriétés catalytiques

Les NPs ont des propriétés catalytiques uniques qui peuvent être influencées par leur taille. En général, les particules très petites ont une plus grande surface spécifique par unité de masse, ce qui peut améliorer les réactions catalytiques en augmentant le nombre de sites actifs au niveau de la surface pour l'interaction avec les molécules réactives. Cela peut conduire à une activité catalytique accrue et à des temps de réaction plus courts. En outre, les propriétés électroniques de NPs peuvent également être influencées par leur taille, affectant ainsi la réactivité chimique et les processus catalytiques. Toutefois, une augmentation de la taille des NPs peut également conduire à une plus grande stabilité thermique et à une réduction de la perte de matériau due à l'agglomération, cela signifie qu'il y a moins de perte de surface active. En fonction des réactions chimiques spécifiques, il peut y avoir une taille optimale pour obtenir une activité catalytique maximale.

I.5.1.4. Propriétés électroniques

Les NPs sont des structures ayant des dimensions inférieures à 100 nanomètres et leur taille a un effet significatif sur leurs propriétés électroniques.

Lorsque la taille des particules diminue, il se passe une modification dans la structure électronique en raison de la quantification des niveaux d'énergie électroniques. Ces niveaux d'énergie sont différents de ceux des matériaux en vrac. Ainsi, les NPs ont des spectres de densité d'états électroniques différents. Par conséquent, les propriétés électroniques des NPs, telles que la capacité d'absorber ou d'émettre de la lumière, peuvent être modifiées par des variations de leur taille. Par exemple, les NPs d'argent ont une absorbance particulièrement forte à une longueur d'onde spécifique qui dépend de leur taille.

En outre, les propriétés électroniques des NPs peuvent également être affectées par leur forme, leur composition, leur cristallinité et leurs interactions avec l'environnement. La compréhension de ces facteurs est essentielle pour la conception et la fabrication de NPs présentant des propriétés électroniques spécifiques pour des applications en optoélectronique et en catalyse, entre autres.

I.5.1.5. Propriétés chimiques

Les nanoparticules ont des propriétés chimiques différentes de celles des matériaux en vrac en raison de leur petite taille et de leur grande surface par rapport au poids. Lorsque la taille des NPs diminue, leur surface spécifique augmente et leur volume diminue, ce qui peut avoir un impact significatif sur leurs propriétés chimiques.

En général, les NPs ont une activité chimique élevée en raison de leur grande surface. Elles peuvent réagir plus rapidement avec d'autres matériaux et catalyser des réactions qui ne seraient pas possibles avec des matériaux en vrac. Les NPs peuvent également avoir des propriétés magnétiques, optiques et électriques différentes de celles des matériaux en vrac de même composition.

En outre, la taille des NPs peut affecter leur toxicité et leur biodisponibilité. Les NPs plus petites ont tendance à être plus toxiques que les NPs de plus grande taille en raison de leur capacité à traverser les barrières biologiques et à interagir avec les cellules. Il est donc important de comprendre les propriétés chimiques des NPs en fonction de leur taille pour évaluer leur potentiel d'utilisation dans diverses applications, y compris la médecine, l'électronique, la catalyse, etc.

I.5.1.6. Propriétés électrochimiques

Les NPs ont des propriétés électro-chimiques différentes de celles des particules de taille supérieure en raison de leur petite taille et de leur grande surface spécifique par rapport à leur volume. L'effet de taille sur les propriétés électro-chimiques des NPs est

principalement dû à leur capacité à absorber et à émettre de l'énergie sous forme de photons. Cette propriété peut être utilisée pour améliorer la réactivité électrochimique des NPs en augmentant leur surface spécifique et en facilitant les transferts de charge électrique à l'interface électrolyte-nanoparticule. Cela peut avoir des applications dans de nombreux domaines, tels que la catalyse électrochimique, l'énergie solaire photovoltaïque, les capteurs électrochimiques, etc.

I.5.1.7. Activité biologique

L'effet de taille sur l'activité biologique des NPs a été largement étudié et démontré dans la littérature [35-37]. En général, les NPs ont des propriétés physico-chimiques différentes de celles de leurs homologues de taille plus grande, ce qui affecte leur interaction avec les systèmes biologiques.

Les NPs de petite taille ont une plus grande surface spécifique, ce qui augmente leur capacité à interagir avec les cellules et les tissus biologiques. Elles peuvent être absorbées plus facilement par les cellules et traverser les barrières biologiques telles que la membrane cellulaire, la barrière hémato-encéphalique ou la barrière placentaire.

En outre, la taille des NPs détermine leur biodistribution et leur toxicité. Les NPs de petite taille ont tendance à se diffuser plus rapidement dans les tissus et les organes cibles et interagir avec les composants cellulaires, ce qui peut entraîner des effets toxiques, tandis que les NPs de plus grande taille peuvent également causer des dommages mais généralement elles sont filtrées plus efficacement par les reins et le foie, ou peuvent rester piégées dans les poumons.

En résumé, la taille des NPs est un facteur important qui peut affecter leur efficacité, leur biodistribution et leur toxicité dans les systèmes biologiques. Les recherches futures devront continuer à explorer les effets de la taille des NPs sur leur activité biologique pour évaluer leur potentiel en tant que thérapeutiques ou produits industriels.

I.5.2. Domaines d'utilisations des nanoparticules

I.5.2.1. Les nanoparticules dans l'alimentation

Les NPs peuvent être utilisées dans une variété de produits, y compris les aliments [38-40]. Elles sont utilisées pour améliorer la texture, la couleur, la saveur ou la durée de conservation des aliments. Cependant, il existe une certaine préoccupation quant à la toxicité potentielle des NPs dans l'alimentation, car leur petite taille peut leur permettre de pénétrer dans les cellules et les tissus du corps plus facilement que les particules plus grandes. De ce fait, il est important de poursuivre les recherches sur leurs nocivités pour mieux comprendre l'impact potentiel qu'elles représentent sur la santé humaine. En attendant, il est recommandé de limiter la consommation d'aliments contenant des NPs et de choisir des aliments bio ou naturels autant que possible.

I.5.2.2. Les nanoparticules dans les produits cosmétiques

Les NPs sont de plus en plus courantes dans les produits cosmétiques tels que les crèmes solaires, les fonds de teint et les lotions pour le corps [41,42]. Elles servent à améliorer la texture, la stabilité, l'absorption et l'efficacité des produits. Cependant, des préoccupations subsistent quant aux risques potentiels pour la santé, associés à l'utilisation de ces NPs, en raison de leur taille réduite qui leur permet de pénétrer la peau et d'entrer dans le corps.

Des études ont montré que certaines NPs peuvent être toxiques pour les cellules et peuvent causer des dommages à l'ADN [43]. Il est donc important de faire attention et de vérifier les étiquettes des produits pour savoir si des NPs sont utilisées. Les consommateurs peuvent également opter pour des produits cosmétiques naturels et biologiques qui n'utilisent pas de NPs ou choisir des produits qui en contiennent mais dont la sécurité a été testée et prouvée.

I.5.2.3. Les nanoparticules dans les médicaments

Les NPs sont utilisées dans de nombreux domaines, notamment en pharmacologie, où elles permettent d'améliorer la solubilité des médicaments, de faciliter leur absorption par l'organisme, d'augmenter leur biodisponibilité et de réduire leur toxicité. Elles peuvent également transporter des principes actifs permettant de cibler spécifiquement certaines cellules ou certains tissus de l'organisme.

Cependant, l'utilisation des NPs dans les médicaments soulève également des inquiétudes quant à leur toxicité potentielle et à leurs effets sur l'environnement. Des études sont menées pour évaluer les risques liés à l'ingestion, l'inhalation ou l'exposition cutanée aux NPs présentes dans les médicaments et les produits pharmaceutiques. Les scientifiques cherchent également à développer des méthodes de fabrication et de contrôle de qualité pour garantir la sécurité des NPs.

I.5.2.4. Les nanoparticules dans l'industrie

Les NPs sont utilisées dans de nombreuses industries pour améliorer les propriétés des matériaux tels que la conductivité thermique ou électrique, la résistance à la corrosion, la dureté, la résistance à l'usure, la transparence, la légèreté, etc... [44-46].

Dans l'industrie automobile, les NPs sont de plus en plus utilisées pour améliorer les propriétés physiques de divers matériaux tels que les pneus, les peintures et les catalyseurs de pot d'échappement [47,48]. Les NPs peuvent également être utilisées dans la fabrication de batteries, de lubrifiants et de filtres à air pour améliorer l'efficacité énergétique et réduire les émissions polluantes [49-51]. Cependant, il y a des préoccupations quant aux effets potentiels des NPs sur la santé humaine et l'environnement, car elles peuvent être inhalées ou ingérées accidentellement. Des recherches supplémentaires sont nécessaires pour évaluer les risques associés à l'utilisation de NPs dans l'industrie automobile.

I.5.3. Effet plasmonique dans les nanoparticules

Le phénomène de plasmon de surface (PS) correspond à l'oscillation collective des électrons de conduction dans les nanoparticules, sous interaction avec une onde électromagnétique. Dans le cas, où l'oscillation des électrons est maximale correspondant à une fréquence bien définie, on observe ce qu'on appelle résonance plasmonique. C'est la raison pour laquelle les nanoparticules sont capables d'absorber une très grande quantité d'énergie électromagnétique.

Ces dernières années, l'exploitation de l'effet plasmonique des nanoparticules métalliques est l'une des voies les plus prometteuses pour améliorer les performances optiques de plusieurs composés et leurs fonctionnalisations. La nature du métal, la morphologie des nanoparticules (taille et forme) et leurs environnements très proches sont liés aux propriétés physiques recherchées et aussi aux techniques d'élaboration.

Les nanoparticules de métaux nobles tels que l'or [52], l'argent [53] le platine [54] et les moins nobles comme le cuivre [55] et le Bismuth [56], possèdent une résonance de plasmon de surface localisé (PSL) résultant de l'oscillation collective des électrons de conduction sous l'effet d'une onde électromagnétique.

L'exploitation de l'effet plasmonique dans ces nanoparticules couvre un large domaine d'application. Dans le domaine de l'énergie, les particules plasmoniques peuvent être utilisées dans le photovoltaïque pour améliorer la collecte de la lumière par les panneaux solaires [57,58]. Dans le domaine de la santé, elles peuvent être utilisées comme capteurs pour l'amélioration de la sensibilité des tests de détection [59] et elles sont étudiées pour les traitements contre le cancer (destruction des cellules cancéreuses par chauffage) « Nanoparticules d'or et de bismuth » [60-62]. Enfin dans le domaine d'imagerie optique [63].

LAMPRE et al. [64], montrent la variation des bandes d'absorbances en fonction de la taille et la forme des nanoparticules synthétisées, un tel comportement s'est traduit par le changement de la coloration de leurs solutions (Figure I.5).

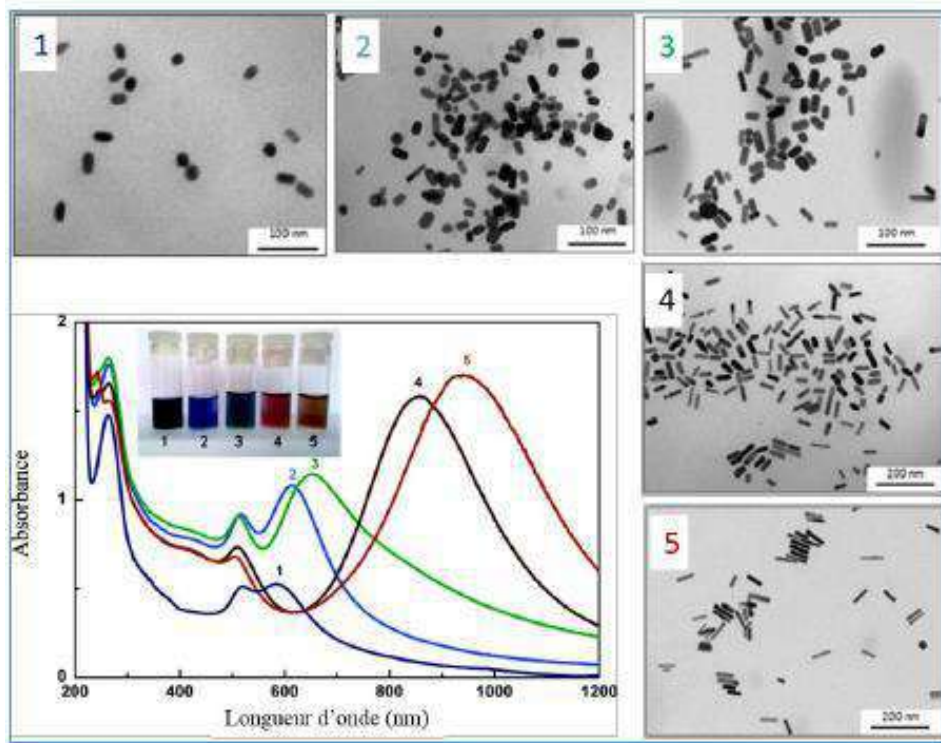


Figure I.5-Effet de la taille et de la morphologie sur l'absorption des nanoparticules d'or [64].

I.5.4. Photocatalyse dans les semi-conducteurs

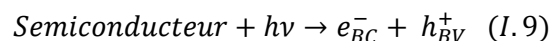
Un matériau semi-conducteur est un solide cristallin dont les propriétés de conduction électrique sont intermédiaires entre celle des métaux et des isolants. Selon la théorie de bande d'énergie, un semi-conducteur est modélisé par une bande de valence et une bande de conduction séparées par un gap, la bande interdite, correspondant à une barrière d'énergie.

La photocatalyse peut être définie comme un processus catalytique dans lequel la réaction se produit en raison des paires électron-trou (e^-h^+) photo-généré à la surface d'un matériau semi-conducteur irradié par une lumière d'énergie appropriée.

Lorsqu'un semi-conducteur est excité avec des photons d'énergie supérieure ou égale à la bande interdite, les électrons de la bande de valence se déplacent vers la bande de conduction (e_{BC}^-), laissant une charge positive dans la bande de valence, appelé «trou»

(h_{BV}^+). Les paires électron-trou sont alors migrés vers la surface de la particule semi-conductrice et peut participer aux réactions redox.

Le processus réactionnel mis en jeux peut être donner par la réaction suivante :



Le trou photo-généré peut réagir directement avec le polluant adsorbé (eq. I.9), comme il peut oxyder une molécule d'eau ou un anion hydroxyle adsorbé à la surface du photocatalyseur pour former un radical hydroxyle très réactif (eqs. I.10 et I.11) participant à la dégradation des polluants (eqs. I.12 et I.13) [65].

Le schéma du processus de la photocatalyse est présenté dans la figure ci-dessous.

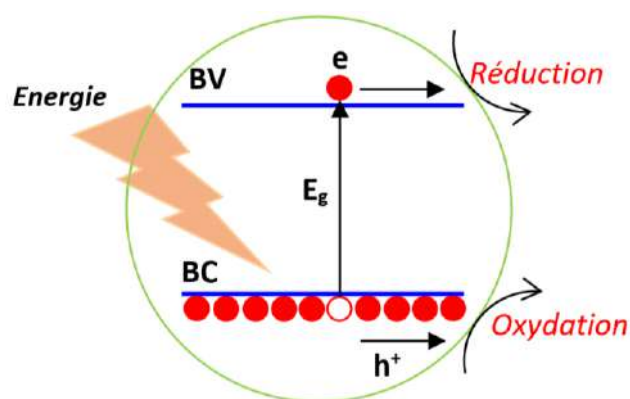


Figure 1.6-Schéma de principe de la photocatalyse sur la particule semi-conductrice.

La production de l'hydrogène, est une source prometteuse d'énergie propre, prend une place de plus en plus importante. Parmi les principales applications de la photocatalyse, la production de l'hydrogène et la dépollution.

La production de l'hydrogène par photocatalyse à partir de l'eau est un procédé très respectueux à l'environnement, il consiste à utiliser un matériau semi-conducteur capable d'absorber et de convertir la lumière pour produire de l'hydrogène et de l'oxygène.

Suite à l'excitation du semi-conducteur, les charges photogénérées permettent la décomposition de l'eau, où la molécule d'eau absorbée à la surface du semi-conducteur est oxydée en dioxygène (O_2) par les trous (h_{BV}^+). Les protons (H^+) produits par l'oxydation

de l'eau sont ensuite réduits par les électrons (e_{BC}^-) en dihydrogène (H_2). Le mécanisme de dissociation de l'eau est donné par les deux demi-reactions ci-dessous :

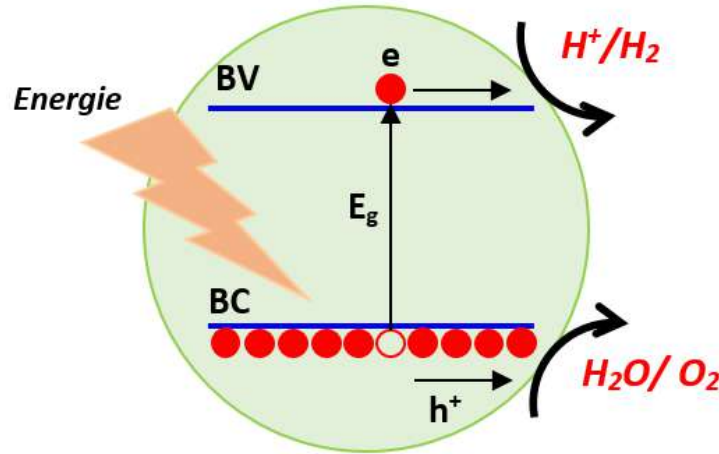
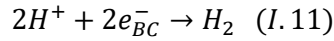
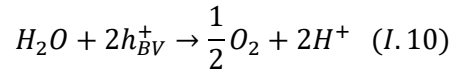
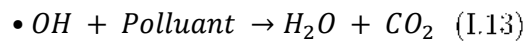
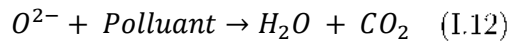


Figure I.7-Photodécomposition de l'eau.

Dans la dépollution, le procédé de photo-oxydation permet la dégradation de certains polluants organiques, elle consiste à la minéralisation, c'est-à-dire à la conversion totale en CO_2 des polluants organiques. La minéralisation d'une molécule organique par dégradation photocatalytique n'est pas instantanée, mais passe par différentes étapes de dégradation intermédiaires.



I.6. Les nanoparticules de Bismuth

Les nanoparticules de bismuth pur sont utilisées dans de nombreuses applications grâce à leurs propriétés uniques à l'échelle nanométrique. Des avancées récentes ont permis de développer des méthodes de synthèse reproductibles [66]. Le bismuth étant un élément abondant [67], peu coûteux et biocompatible [68], de ce fait, ces nanoparticules sont

particulièrement prometteuses pour des applications biomédicales [69]. Leur grande surface spécifique leur confère aussi un intérêt pour des applications catalytiques [70]. De plus, les nanoparticules de bismuth peuvent être fonctionnalisées en surface [71]. Les nanoparticules de bismuth pur représentent un matériau dont le potentiel reste à explorer dans de nombreux domaines.

I.7. Les nanoparticules de l'oxyde de Chrome et de l'oxyde de Nickel

Les électrodes formées par les nanoparticules d'oxyde de Chrome (Cr_2O_3) et de l'oxyde de Nickel (NiO), sont de plus en plus explorées dans des dispositifs électrochimiques, notamment leurs utilisations comme supercondensateurs [72,73], en raison de leurs propriétés électrochimiques intéressantes, qui leur permet de stocker et de libérer rapidement l'énergie électrique [72,74]. L'intégration de Cr_2O_3 et de NiO dans des matrices de carbone, peut améliorer significativement les performances électrochimiques des électrodes [75,76], comme le stockage d'énergie et la production d'hydrogène.

I.8. Stockage électrochimique de l'énergie

Le stockage électrochimique d'énergie constitue une solution efficace pour répondre aux besoins croissants en énergie tout en compensant l'intermittence des sources d'énergie renouvelables, telles que l'énergie solaire et éolienne [77]. Ce type de stockage, permet de transformer l'énergie en forme chimique, avant de la reconvertir en énergie électrique.

I.8.1. Principe de fonctionnement de stockage électrochimique

Les supercondensateurs électrochimiques, stockent l'énergie de manière physique ou par adsorption électrostatique, grâce à la double couche qui se forme à l'interface électrode/électrolyte observée sur les deux électrodes, l'une constitue une cathode et l'autre joue le rôle d'anode. Contrairement aux batteries, ces dispositifs sont caractérisés

par leur durée de vie importante, leurs vitesses de charge et de décharge rapides, ainsi qu'une densité de puissance plus élevée.

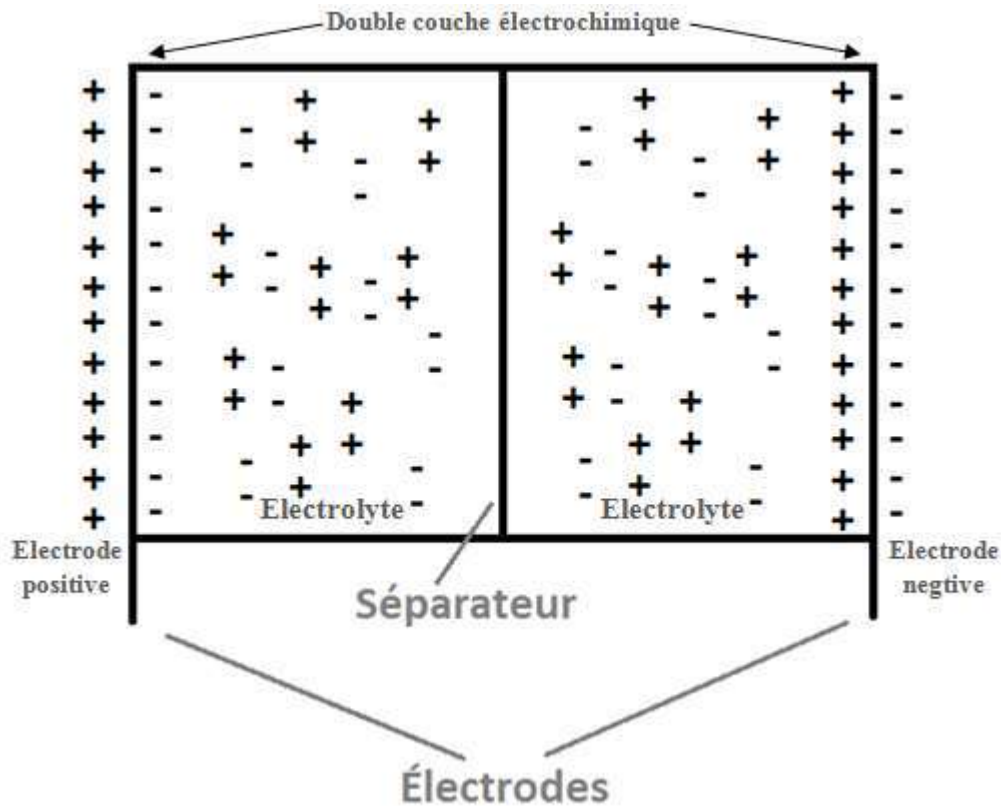


Figure I.8-Représentation schématique d'un supercondensateur électrochimique.

En général, la densité énergétique et la densité de puissance sont les deux paramètres importants pour évaluer les performances des dispositifs de stockage d'énergie. Cette performance est estimée par le diagramme de Ragone, qui représente les densités de puissance et les densités d'énergie.

Le diagramme de Ragone pour un supercondensateur se présente sous forme d'une droite qui passe approximativement par le zéro, vu que le temps de charge et de décharge égale à une seconde pour chaque processus (Figure I.9) [78].

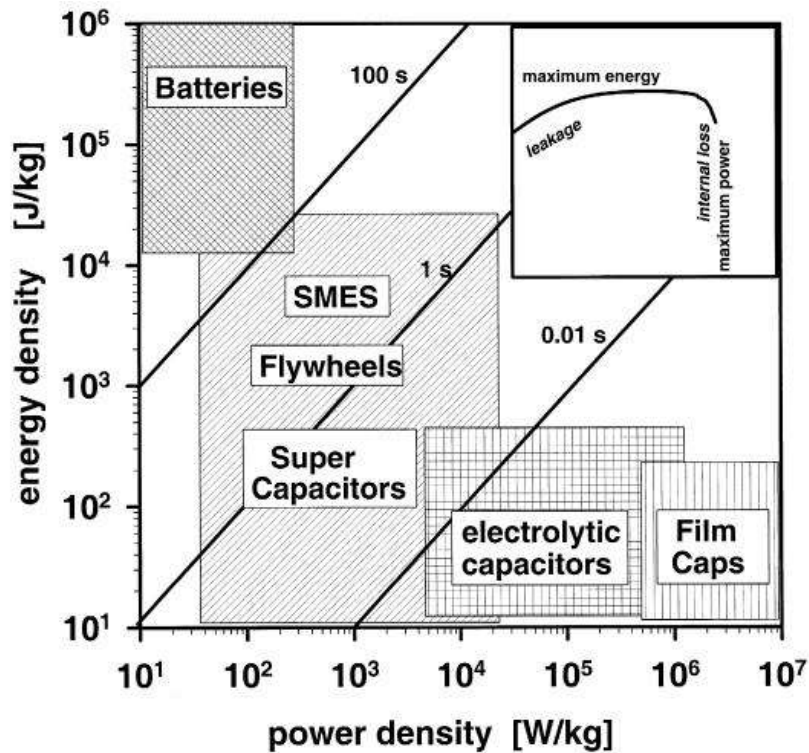


Figure I.9-Diagramme de Ragone montrant les densités d'énergie et de puissance pour différents dispositifs de stockage d'énergie [78].

I.8.2. Les supercondensateurs électrochimiques

Les supercondensateurs électrochimiques sont des dispositifs efficaces de conversion et de stockage d'énergie électrique qui se distinguent des batteries par leurs mécanismes de fonctionnement. En effet, ils stockent l'énergie via l'adsorption électrostatique des charges à l'interface électrode/électrolyte. On distingue trois principaux types de supercondensateurs :

- **Les condensateurs à double couche électrique (EDLC) :** Ces dispositifs stockent l'énergie par adsorption électrostatique d'ions à la surface de l'électrode composée de matériaux avec une grande surface spécifique, qui permet une accumulation d'ions le long de l'interface électrode-électrolyte. Elles sont connues pour leur densité de puissance élevée (charge/décharge rapide).
- **Les pseudo-condensateurs :** stockent l'énergie avec des réactions électrochimiques réversibles (des réactions redox), par adsorption ou désorption

sur les matériaux de cathode et/ou d'anode [79]. Les matériaux d'électrode présentant des propriétés de pseudo-condensateurs sont généralement des oxydes métalliques [80,81]. A comparé avec les EDLC, ces réactions redox, nous permettent d'avoir une capacité plus élevée, une meilleure densité d'énergie, mais avec une rapidité de charge/décharge plus faible et un cycle de vie plus court.

- **Les condensateurs hybrides** : Cette troisième catégorie combine les propriétés des EDLCs et des pseudo-condensateurs. Ces dispositifs utilisent deux types d'électrodes, une électrode de type EDLC (à base de carbone) et une électrode pseudo-condensatrice (à base d'oxydes métalliques). Cela leur permet d'obtenir une densité d'énergie supérieure à celle des EDLC, tout en conservant une bonne capacité de puissance.

Références

- [1] O. HUNDERI, Optical properties of crystalline and amorphous bismuth films. *Journal of Physics F : Metal Physics*, 1975, vol. 5, no 11, p. 2214.
- [2] M. G. TSEGAY, H. G. GEBRETINSAE and Z. Y. NURU, Structural and optical properties of green synthesized Cr_2O_3 nanoparticles, *Materials Today: Proceedings*, 2021, vol. 36, p. 587-590.
- [3] M. N. SIDDIQUE, A. AHMED and P. TRIPATHI, Enhanced optical properties of pure and Sr doped NiO nanostructures: A comprehensive study, *Optik*, 2019, vol. 185, p. 599-608.
- [4] A. L. BROWN, P. C. NAHA, V. BENAVIDES-MONTES, H. I. LITT, A. M. GOFORTH and D. P. CORMODE, Synthesis, X-ray opacity, and biological compatibility of ultra-high payload elemental bismuth nanoparticle X-ray contrast agents, *Chemistry of Materials*, 2014, vol. 26, no 7, p. 2266-2274.
- [5] M. ISACFRANKLIN, F. AMEEN, G. RAVI, R. YUVAKKUMAR, S. I. HONG, D. VELAUTHAPILLAI, M. THAMBIDURAI and C. DANG, Single-phase Cr_2O_3 nanoparticles for biomedical applications, *Ceramics International*, 2020, vol. 46, no 12, p. 19890-19895.
- [6] S. H. S. PAI, S. K. PANDEY, E. J. J. SAMUEL, J. U. JANG, A. K. NAYAK and H. HAN, Recent advances in NiO-based nanostructures for energy storage device applications, *Journal of Energy Storage*, 2024, vol. 76, p. 109731.

- [7] I. HOTOVÝ, J. HURAN, L. SPIESS, R. ČAPKOVIC and Š. HAŠČÍK, Preparation and characterization of NiO thin films for gas sensor applications, *Vacuum*, 2000, vol. 58, no 2-3, p. 300-307.
- [8] F. WANG, X. F. QIN, Y. F. MENG, Z. L. GUO, L. X. YANG and Y. F. MING, Hydrothermal synthesis and characterization of α -Fe₂O₃ nanoparticles, *Materials science in semiconductor processing*, 2013, vol. 16, no 3, p. 802-806.
- [9] R. WAHAB, S. G. ANSARI, M. A. DAR, Y. S. KIM and H. S. SHIN, Synthesis of magnesium oxide nanoparticles by sol-gel process. In : *Materials Science Forum*, Trans Tech Publications Ltd, 2007. p. 983-986.
- [10] N. RAZZA, G. RIZZA, P. E. COULON, D. LAIREZ, G. C. FADDA, B. VOIT, A. SYNITSKA, H. GRÜTZMACHER and M. SANGERMANO, Enabling the synthesis of homogeneous or Janus hairy nanoparticles through surface photoactivation, *Nanoscale*, 2018, vol. 10, no 30, p. 14492-14498.
- [11] H. B. R. LEE, M. N. MULLINGS, X. JIANG, B. M. CLEMENS and S. F. BENT, Nucleation-controlled growth of nanoparticles by atomic layer deposition, *Chemistry of Materials*, 2012, vol. 24, no 21, p. 4051-4059.
- [12] S. M. HOSSEINPOUR-MASHKANI and M. RAMEZANI, Silver and silver oxide nanoparticles: Synthesis and characterization by thermal decomposition, *Materials Letters*, 2014, vol. 130, p. 259-262.
- [13] E. M. MORALES, Design of hybrid nanomaterials made of organophosphorus transition metal complexes covalently bonded to metal nanoparticles. 2020, Thèse de doctorat. Université Paul Sabatier-Toulouse III.
- [14] S. HONARY, H. BARABADI, E. GHARAEI-FATHABAD and F. NAGHIBI, Green synthesis of copper oxide nanoparticles using *Penicillium aurantiogriseum*, *Penicillium citrinum* and *Penicillium waksmanii*, *Dig J Nanomater Bios*, 2012, vol. 7, no 3, p. 999-1005.
- [15] A. STOLAŠ, I. DARMADI, F. A. A. NUGROHO, K. MOTH-POULSEN and C. LANGHAMMER, Impact of surfactants and stabilizers on palladium nanoparticle-

- hydrogen interaction kinetics: implications for hydrogen sensors. *ACS Applied Nano Materials*, 2020, vol. 3, no 3, p. 2647-2653.
- [16] J. F. KENNEDY, G. O. PHILLIPS and P. A. WILLIAMS, *Gum Arabic*, Royal Society of Chemistry, 2012, vol. 333.
- [17] S. JABEEN, S. ALAM, L. A. SHAH, M. ZAHOOR, N. U. RAHMAN, F. A. KHAN, R. ULLAH, E. A. ALI, H. C. A. MURTHY and A. SOHAIL, Removal of safranin-T and toluidine from water through gum Arabic/acrylamide hydrogel, *Adsorption Science & Technology*, 2022, vol. 2022, p. 6100791.
- [18] V. J. W. PAMBUDI, E. D. IFTITAH and D. MARDIANA, Physicochemical Properties and Antibacterial Activity of Kaffir Lime Oil Emulsion Applicable to Beverage Product. *The Indonesian Green Technology Journal*, 2022, vol. 11, no 1.
- [19] N. O. CAMLIBEL, M. C. BERBEROĞLU and İ. KANDEMİR, Sol-Jel yöntemi kullanarak aloe vera içerikli mikrokapsül aktarılan kumaşların antibakteriyel ve koku salım özellikleri, *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 2022, vol. 28, no 7, p. 1023-1029.
- [20] N. PAUZI, N. M. ZAIN and N. A. A. YUSOF, Gum Arabic as natural stabilizing agent in green synthesis of ZnO nanofluids for antibacterial application, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, vol. 8, no 3, p. 103331.
- [21] C. C. WU and D. H. CHEN, Facile green synthesis of gold nanoparticles with gum Arabic as a stabilizing agent and reducing agent, *Gold Bulletin*, 2010, vol. 43, p. 234-240.
- [22] X. SONG, Y. CHEN, H. SUN, X. LIU and X. LENG, Physicochemical stability and functional properties of selenium nanoparticles stabilized by chitosan, carrageenan, and Gum Arabic, *Carbohydrate Polymers*, 2021, vol. 255, p. 117379.
- [23] A. M. E. H. SULIEMAN, Gum Arabic as thickener and stabilizing agents in dairy products, *Gum Arabic*, 2018, p. 151-165.

- [24] E. A. MAKRI and G. I. DOXASTAKIS, Study of emulsions stabilized with Phaseolus vulgaris or Phaseolus coccineus with the addition of Arabic Gum, locust bean gum and xanthan gum, Food Hydrocolloids, 2006, vol. 20, no 8, p. 1141-1152.
- [25] C. K. PUA, N. S. A. HAMID, G. RUSUL and R. A. RAHMAN, Production of drum-dried jackfruit (Artocarpus heterophyllus) powder with different concentration of soy lecithin and gum Arabic, Journal of Food Engineering, 2007, vol. 78, no 2, p. 630-636.
- [26] E. BOUYER, G. MEKHLOUFI, N. HUANG, V. ROSILIO and F. AGNELY, β -Lactoglobulin, Gum Arabic, and xanthan gum for emulsifying sweet almond oil: formulation and stabilization mechanisms of pharmaceutical emulsions, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2013, vol. 433, p. 77-87.
- [27] F. M. WARD, Uses of Gum Arabic (Acacia sp.) in the food and pharmaceutical industries, In : Cell and Developmental Biology of Arabinogalactan-Proteins, Boston, MA : Springer US, 2000. p. 231-239.
- [28] A. A. AHMED, Health benefits of Gum Arabic and medical use. In : Gum Arabic, Academic Press, 2018. p. 183-210.
- [29] S. S. OBAID, The medical uses of Gum Acacia-Gum Arabic (GA) in human, Academic Journal of Research and Scientific Publishing, 2020, vol. 1, no 10.
- [30] N. K. M. SALIH, Applications of Gum Arabic in medical and health benefits, In : Gum Arabic, Academic Press, 2018. p. 269-281.
- [31] H. H. MUSA, A. A. AHMED and T. H. MUSA, Chemistry, biological, and pharmacological properties of gum Arabic, Bioactive molecules in food, 2018, p. 1-18.
- [32] A. SHARKAWY, M. F. BARREIRO and A. E. RODRIGUES, Preparation of chitosan/gum Arabic nanoparticles and their use as novel stabilizers in oil/water Pickering emulsions, Carbohydrate Polymers, 2019, vol. 224, p. 115190.
- [33] A. SHARKAWY, F. M. CASIMIRO, M. F. BARREIRO and A. E. RODRIGUES, Enhancing trans-resveratrol topical delivery and photostability through entrapment

- in chitosan/gum Arabic Pickering emulsions, *International Journal of biological macromolecules*, 2020, vol. 147, p. 150-159.
- [34] X. C. YANG, Y. L. SHANG, Y. H. LI, J. ZHAI, N. R. FOSTER, Y. X. LI, D. ZOU, and Y. PU, Synthesis of monodisperse Iron oxide nanoparticles without surfactants, *Journal of Nanomaterials*, 2014, vol. 2014, no 1, p. 740856.
- [35] S. TANG, J. ZHENG, Antibacterial activity of silver nanoparticles: structural effects, *Advanced healthcare materials*, 2018, vol. 7, no 13, p. 1701503.
- [36] S. PRABHA, G. ARYA, R. CHANDRA, B. AHMED and S. NIMESH, Effect of size on biological properties of nanoparticles employed in gene delivery, *Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology*, 2016, vol. 44, no 1, p. 83-91.
- [37] A. ALBANESE, P. S. TANG and W. C. W. CHAN, The effect of nanoparticle size, shape, and surface chemistry on biological systems, *Annual review of biomedical engineering*, 2012, vol. 14, p. 1-16.
- [38] C. A. DOS SANTOS, A. P. INGLE and M. RAI, the emerging role of metallic nanoparticles in food, *Applied microbiology and biotechnology*, 2020, vol. 104, p. 2373-2383.
- [39] S. SHUKLA, Y. HALDORAI, S. K. HWANG, V. K. BAJPAI, Y. S. HUH and Y. K. HAN, Current demands for food-approved liposome nanoparticles in food and safety sector, *Frontiers in Microbiology*, 2017, vol. 8, p. 2398.
- [40] D. J. MCCLEMENTS and H. XIAO, Hang, Is nano safe in foods? Establishing the factors impacting the gastrointestinal fate and toxicity of organic and inorganic food-grade nanoparticles, *npj Science of Food*, 2017, vol. 1, no 1, p. 6.
- [41] S GAJBHIYE and S SAKHARWADE, Satish. Silver nanoparticles in cosmetics, *Journal of Cosmetics, Dermatological Sciences and Applications*, 2016, vol. 6, no 1, p. 48-53.
- [42] A. PATEL, P. PRAJAPATI and R. BOGHRA, Overview on application of nanoparticles in cosmetics, *Asian J Pharm Clin Res*, 2011, vol. 1, no 2, p. 40-55.

- [43] S. ALARIFI, D. ALI, S. ALKAHTANI and M. S. ALHADER, Iron oxide nanoparticles induce oxidative stress, DNA damage, and caspase activation in the human breast cancer cell line, *biological trace element research*, 2014, vol. 159, p. 416-424.
- [44] A. MOHAJERANI, L. BURNETT, J. V. SMITH, H. KURMUS, J. MILAS, A. ARULRAJAH, S. HORPIBULSUK and A. A. KADIR, Nanoparticles in construction materials and other applications, and implications of nanoparticle use, *Materials*, 2019, vol. 12, no 19, p. 3052.
- [45] C. S. C. SANTOS, B. GABRIEL, M. BLANCHY, O. MENES, D. GARCÍA, M. BLANCO, N. ARCONADA and V. NETO, Industrial applications of nanoparticles— a prospective overview. *Materials Today : Proceedings*, 2015, vol. 2, no 1, p. 456-465.
- [46] M. T. ALSABA, M. F. AL DUSHAISHI and A. K. ABBAS, A comprehensive review of nanoparticles applications in the oil and gas industry, *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 2020, vol. 10, p. 1389-1399.
- [47] R. ASMATULU, P. NGUYEN and E. ASMATULU, Nanotechnology safety in the automotive industry. In: *Nanotechnology safety*, Elsevier, 2013. p. 57-72.
- [48] M. MOHSENI, B. RAMEZANZADEH, H. YARI and M. M. GUDARZI, The role of nanotechnology in automotive industries, *New advances in vehicular technology and automotive engineering*, 2012, p. 3-54.
- [49] Yilmaz, E., Yogi, C., Yamanaka, K., Ohta, T., & Byon, H. R. Promoting formation of noncrystalline Li₂O₂ in the Li–O₂ battery with RuO₂ nanoparticles. *Nano letters*, 2013, vol. 13, no 10, p. 4679-4684.
- [50] Dai, W., Kheireddin, B., Gao, H., & Liang, H. Roles of nanoparticles in oil lubrication. *Tribology international*, 2016, vol. 102, p. 88-98.
- [51] C. Wang, S. Wu, M. Jian, J. Xie, L. Xu, X. Yang, Q. Zheng & Y. Zhang, Silk nanofibers as high efficient and lightweight air filter. *Nano Research*, 2016, vol. 9, p. 2590-2597.

- [52] M. TREGUER-DELAPIERRE, J. MAJIMEL, S. MORNET, E. DUGUET and S. RAVAINÉ, Synthesis of non-spherical gold nanoparticles. *Gold bulletin*, 2008, vol. 41, p. 195-207.
- [53] C. M. COBLEY, S. E. SKRABALAK, D. J. CAMPBELL and Y. XIA, Shape-controlled synthesis of silver nanoparticles for plasmonic and sensing applications, *Plasmonics*, 2009, vol. 4, p. 171-179.
- [54] S. KUNWAR, M. SUI, P. PANDEY, Z. GU, S. PANDIT and J. LEE, IMPROVED configuration and LSPR response of platinum nanoparticles via enhanced solid state dewetting of In-Pt bilayers, *Scientific Reports*, 2019, vol. 9, no 1, p. 1329.
- [55] C. WEI and Q. LIU, Shape-, size-, and density-tunable synthesis and optical properties of copper nanoparticles, *Cryst Eng Comm*, 2017, vol. 19, no 24, p. 3254-3262.
- [56] F. WANG, R. TANG, H. YU, P. C. GIBBONS and W. E. BUHRO, Size- and shape-controlled synthesis of bismuth nanoparticles. *Chemistry of Materials*, 2008, vol. 20, no 11, p. 3656-3662.
- [57] H. A. ATWATER and A. POLMAN, Plasmonics for improved photovoltaic devices, *Nature Materials*, 2010, vol. 9, no 3, p. 205-213.
- [58] J. G. SMITH, J. A. FAUCHEAUX and P. K. JAIN, Plasmon resonances for solar energy harvesting: a mechanistic outlook, *Nano Today*, 2015, vol. 10, no 1, p. 67-80.
- [59] D. R. MILLER, S. A. AKBAR and P. A. MORRIS, Nanoscale metal oxide-based heterojunctions for gas sensing: A review, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, vol. 204, p. 250-272.
- [60] K. SZTANDERA, M. GORZKIEWICZ and B. KLAJNERT-MACULEWICZ, Gold nanoparticles in cancer treatment, *Molecular pharmaceuticals*, 2018, vol. 16, no 1, p. 1-23.
- [61] S. N. T. KOC, S. R. BENAM, I. P. ARAL, R. SHAHBAZI and K. ULUBAYRAM, Gold nanoparticles-mediated photothermal and photodynamic therapies for cancer, *International Journal of Pharmaceutics*, 2024, p. 124057.

- [62] M. V. FILIMONOVA, O. V. SOLDATOVA, A. A. SHITOVA, A. S. FILIMONOV, V. A. RYBACHUK, A. O. KOSACHENKO, K. A. NIKOLAEV, G. A. DEMYASHKIN, A. A. POPOV, I. V. ZELEPUKIN, A. V. KABASHIN, S. M. DEE3706V, A. D. KAPRIN, P. V. SHEGAY, S. A. IVANOV, I. N. ZAVESTOVSKAYA and S. N. KORYAKIN, Bismuth Nanoparticles Increase Effectiveness of Proton Therapy of Ehrlich Carcinoma, *Bulletin of Experimental Biology and Medicine*, 2024, p. 1-5.
- [63] H. ORAVA, P. PAAKKARI, J. JÄNTTI, M. K. M. HONKANEN, J. T. J. HONKANEN, T. VIRÉN, A. JOENATHAN, P. TANSKA, R. K. KORHONEN, M. W. GRINSTAFF, J. TÖYRÄS and J. T. A. MÄKELÄB, Triple contrast computed tomography reveals site-specific biomechanical differences in the human knee joint- A proof of concept study, *Journal of Orthopaedic Research®*, 2024, vol. 42, no 2, p. 415-424.
- [64] I. LAMPRE and H. REMITA, Nanoparticules métalliques et rayonnements ionisants, *L'Actualité Chimique*, 2021, p. 124– 131.
- [65] G. WANG and H. CHENG, Application of photocatalysis and sonocatalysis for treatment of organic dye wastewater and the synergistic effect of ultrasound and light, *Molecules*, 2023, vol. 28, no 9, p.
- [66] C. GOMEZ, G. HALLOT, A. PASTOR, S. LAURENT, E. BRUN, C. SICARD-ROSELLI and M. PORT, Metallic bismuth nanoparticles: Towards a robust, productive and ultrasound assisted synthesis from batch to flow-continuous chemistry, *Ultrasonics Sonochemistry*, 2019, vol. 56, p. 167-173.
- [67] E. L. KELLY and E. SEGRE, Some excitation functions of bismuth, *Physical Review*, 1949, vol. 75, no 7, p. 999.
- [68] C. GOMEZ, G. HALLOT, S. LAURENT and M. PORT, Medical applications of metallic bismuth nanoparticles, *Pharmaceutics*, 2021, vol. 13, no 11, p. 1793.
- [69] L. TORRISI, N. RESTUCCIA, L. SILIPIGNI, S. CUZZOCREA and M. CORDARO, Synthesis of bismuth nanoparticles for biomedical applications, *Atti della Accademia*

- Peloritanadei Pericolanti-Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali, 2019, vol. 97, no S2, p. 12.
- [70] C. C. MAYORGA-MARTINEZ, M. CADEVALL, M. GUIX, J. ROS and A. MERKOÇI, Bismuth nanoparticles for phenolic compounds biosensing application, *Biosensors and Bioelectronics*, 2013, vol. 40, no 1, p. 57-62.
- [71] S. JIANG, Y. ZHANG and J. GONG, Applications of bismuth-based nanoparticles for the removal of pollutants in wastewater: a review, *Environmental Science: Nano*, 2024.
- [72] I. SHAFI, E. LIANG and B. LI, Ultrafine chromium oxide (Cr₂O₃) nanoparticles as a pseudocapacitive electrode material for supercapacitors, *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, vol. 851, p. 156046.
- [73] S. D. DHAS, P. S. MALDAR, M. D. PATIL, A. B. NAGARE, M. R. WAIKAR, R. G. SONKAWADE and A. V. MOHOLKAR, Synthesis of NiO nanoparticles for supercapacitor application as an efficient electrode material, *Vacuum*, 2020, vol. 181, p. 109646.
- [74] S. G. HWANG, G. O. KIM, S. R. YUN and K. S. RYU, NiO nanoparticles with plate structure grown on graphene as fast charge-discharge anode material for lithium ion batteries, *Electrochimica acta*, 2012, vol. 78, p. 406-411.
- [75] W. YUE, S. TAO, J. FU, Z. GAO and Y. REN, Carbon-coated graphene-Cr₂O₃ composites with enhanced electrochemical performances for Li-ion batteries, *Carbon*, 2013, vol. 65, p. 97-104.
- [76] K. XU, R. ZOU, W. LI, Q. LIU, T. WANG, J. YANG, Z. CHEN and J. HU, Carbon-coated mesoporous NiO nanoparticles as an electrode material for high performance electrochemical capacitors, *New Journal of Chemistry*, 2013, vol. 37, no 12, p. 4031-4036.
- [77] S. ABDOLLAHY, A. MAMMOLI, F. CHENG, A. ELLIS and J. JOHNSON, Distributed compensation of a large intermittent energy resource in a distribution

- feeder, In : 2013 IEEE PES Innovative Smart Grid Technologies Conference (ISGT), IEEE, 2013. p. 1-6.
- [78] T. CHRISTEN and M. W. CARLEN, Theory of Ragone plots. *Journal of power sources*, 2000, vol. 91, no 2, p. 210-216.
- [79] E. FRACKOWIAK and F. BEGUIN, Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors, *Carbon*, 2001, vol. 39, no 6, p. 937-950.
- [80] J. M. MILLER and B. DUNN, Morphology and electrochemistry of ruthenium/carbon aerogel nanostructures. *Langmuir*, 1999, vol. 15, no 3, p. 799-806.
- [81] E. RAYMUNDO-PINERO, V. KHOMENKO, E. FRACKOWIAK and F. BEGUIN, Performance of manganese oxide/CNTs composites as electrode materials for electrochemical capacitors. *Journal of the Electrochemical Society*, 2004, vol. 152, no 1, p. A229.

Chapitre II :

Méthode de synthèse et techniques de caractérisation

II.1. Méthode de synthèse

II.1.1. Introduction

Il existe plusieurs méthodes de synthèse des nanoparticules (NPs), nous citons entre autres les voies : physique, électrochimique et chimique. Parmi toutes ces méthodes d'élaboration, la réduction chimique est la technique la plus largement explorée dans la littérature [1-4]. Elle présente de nombreux avantages comme la facilité de mise en œuvre et le faible coût. De plus, la présence des additifs dans la solution permet de contrôler la taille, la forme des nanoparticules et l'obtention des structures de haute cristallinité. Néanmoins, les conditions de réaction doivent être soigneusement contrôlées pour éviter la formation d'agrégats ou de particules de taille non uniforme.

Le principe de la réduction chimique consiste à réduire un sel métallique présent en solution sous forme ionique en utilisant un agent réducteur dans une solution. Les NPs se forment lorsque les ions métalliques réduits s'agglomèrent et se stabilisent dans la solution. Parmi les agents réducteurs couramment utilisés, on cite le borohydrure de sodium [5-7], l'acide ascorbique [8] et l'hydrazine [9], ...etc. Le choix de l'agent réducteur

dépend du métal à réduire et des conditions de synthèse, telles que le pH de la solution, la température, etc. Des stabilisateurs tels que des tensioactifs comme le poly(3-hydroxybutyrate-co-mol%4-hydroxybutyrate) P(3HB-co-70%4HB) [10], des polymères tel que le Poly (methylphenylphosphazene) [11] ou des ligands, comme les tensioactifs géminés cationiques [12,13] peuvent être ajoutés pour empêcher l'agglomération des NPs et améliorer leur stabilité en solution.

II.2. Montage et conditions opératoires

Afin d'optimiser les paramètres de synthèse des NPs, un travail expérimental assez conséquent a été réalisé. Il consiste en l'optimisation de la concentration des sels métalliques en fonction de leurs solubilités dans le milieu considéré, tout en tenant compte du réducteur utilisé (NaBH_4), afin d'aboutir à la forme ionique du métal mis en jeu.

La synthèse des différentes nanoparticules a été effectuée à partir d'un montage simple, illustré sur la figure II.1.

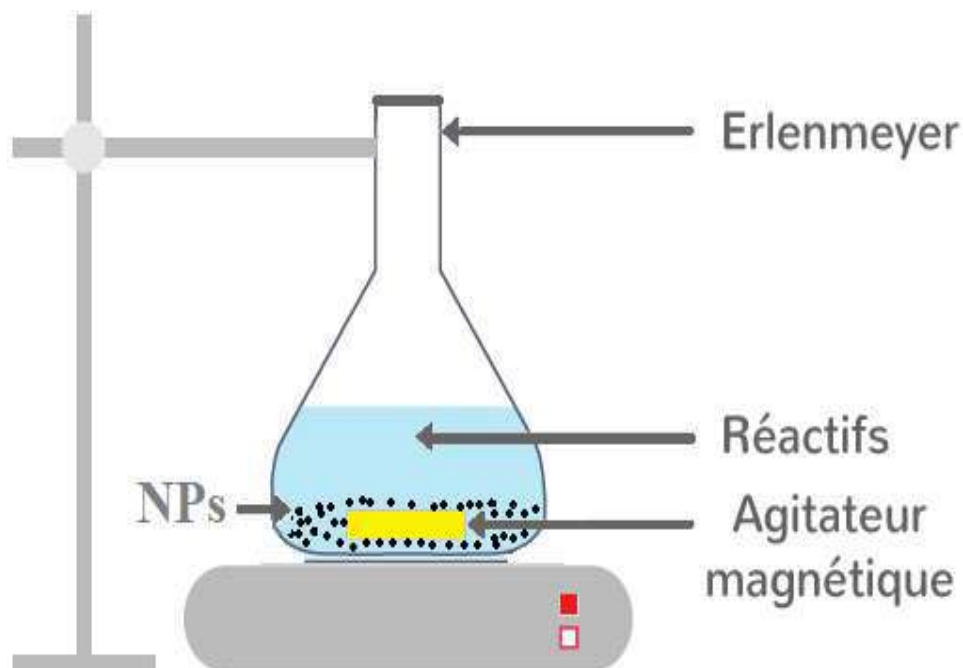


Figure II.1-Schéma du montage utilisé pour la synthèse des nanoparticules.

Le montage consiste en un agitateur magnétique et un erlenmeyer contenant une solution d'un mélange de solvant (acide acétique) ou bien d'eau distillée (H_2O), d'ions de nanoparticules à synthétiser (Bi, Cr ou de Ni) et d'agents réducteurs et/ou stabilisateurs (borohydrure de sodium, Gomme Arabique). Le pH du milieu est mesuré avant et après la synthèse des nanoparticules. Dans notre cas, la mesure de pH est informative, vu que nous n'avons pas touché aux valeurs du pH initial, du fait que les solvants choisis correspondent à la valeur du pH nécessaire pour la solubilité optimale, même pour le pH final, qui est favorable pour la stabilité en solution des particules synthétisées.

Le suivi des réactions de synthèse a été fait par deux méthodes. La première est visuelle, dans ce cas le changement de la couleur des solutions est un indicateur de la formation de particules. La deuxième méthode utilisée est la spectroscopie UV-Vis, en observant l'apparition, le déplacement ou le changement de la forme des pics caractéristiques des réactifs et des particules produites.

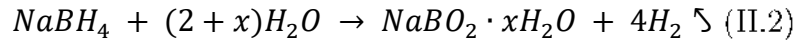
Enfin, la solution finale est soumise à des cycles de centrifugation et de lavage avec un solvant approprié, pour éliminer les résidus indésirables. Les nanoparticules peuvent être récupérées après séchage à l'étuve à $80\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 24 heures.

II.3. Processus réactionnel de formation des nanoparticules

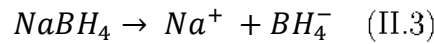
En se basant sur les travaux de SCHLESINGER et al. [14], qui a étudié l'hydrolyse du $NaBH_4$ et son utilisation comme agent réducteur et dans la génération d'hydrogène, ANDRIEUX et al. [15], a expliqué le processus de la réduction chimique par un autre point de vue, au lieu d'étudier la réduction, il s'est concentré sur la catalyse de l'hydrolyse du $NaBH_4$ par des sels métalliques. Plusieurs autres chercheurs ont confirmé ces résultats [16, 17].



Naixin Kang [18], a décrit cette réaction comme très attractive, car le gaz d'hydrogène se produit seul, et qui peut être utilisé directement dans une pile combustible à membrane d'échange de proton, cependant un rajout d'un excès d'eau est nécessaire en raison de la solubilité du $NaBH_4$. L'hydrolyse du $NaBH_4$ forme généralement des mélanges de métaborates de sodium hydraté comme l'indique la relation suivante :

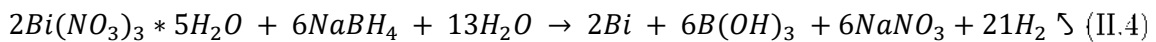


De son côté, HAN et al. [19], définissent la réaction de dissolution du $NaBH_4$ comme suite :



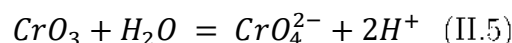
II.3.1. Processus réactionnel de formation des nanoparticules de Bismuth

Dans ce qui suit, nous allons voir le processus de la réduction du nitrate de bismuth ($Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$) par le borohydrure de sodium ($NaBH_4$) dans l'acide acétique (CH_3COOH). Le sel de bismuth se dissout en Bi^{3+} et NO_3^- . Par la suite, le $NaBH_4$ dissout dans l'eau distillée (Na^+ , BH_4^-) est rajouté à la réaction, les ions borohydrures (BH_4^-), vont réagir avec le nitrate de bismuth ($Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$) dans un processus de réduction, formant du bismuth métallique (Bi), de l'acide borique ($B(OH)_3$), du Nitrate de sodium ($NaNO_3$) et de l'Hydrogène (H_2). Selon YAN et al. [20], la réaction chimique de réduction peut être représentée de la manière suivante :

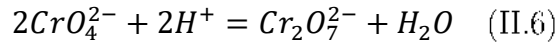


II.3.2. Processus réactionnel de formation de l'oxyde de chrome

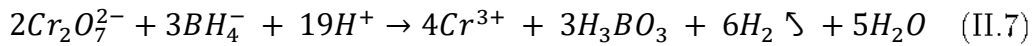
Le pH est un paramètre très important pour la dissolution des sels métalliques, l'oxyde CrO_3 se dissout dans l'eau à un pH approximativement neutre :



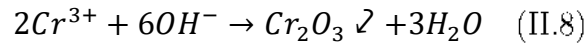
La formation des H^+ rend le milieu plus acide, de ce fait FEIST et al. [21], expliquent que le CrO_4^{2-} ne peut exister que dans un milieu basique, or ce n'est pas le cas ici, alors le mécanisme se poursuit. La réaction se produisant entre le CrO_4^{2-} et les H^+ induit la formation de l'ion bichromate ($Cr_2O_7^{2-}$) (équation II.6) :



En présence du BH_4^- dans la solution, le dichromate ($Cr_2O_7^{2-}$) est réduit en ions chrome (Cr^{3+}), tandis que le borohydrure (BH_4^-) est oxydé en acide borique (H_3BO_3).



La présence de Na^+ et le dégagement de H_2 engendrent l'augmentation de la concentration des OH^- , qui conduisent à la formation des particules d'oxyde de Chrome, qui se précipite selon l'équation suivante :

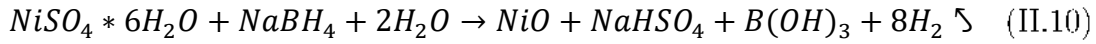


II.3.3. Processus réactionnel de formation des nanoparticules d'oxyde de Nickel

Lorsque le chlorure de nickel hexahydraté ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$) réagit avec le borohydrure de sodium ($NaBH_4$) en présence d'eau, la réaction peut conduire à la formation de l'oxyde de nickel (NiO) ainsi que d'autres produits tels que le chlorure de sodium, le borate d'hydrogène et le dihydrogène. La formation d'un précipité noir indique la formation de NiO (équation II.9) :

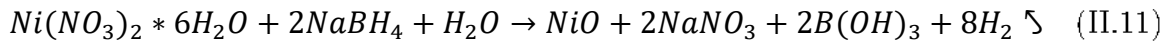


De la même manière, la réaction chimique de réduction du sulfate de Nickel ($NiSO_4 \cdot 6H_2O$) en présence du $NaBH_4$ dans l'eau peut être donnée par :



Dans cette réaction, le borohydrure de sodium réduit le sulfate de nickel hexahydraté en présence d'eau pour former du NiO, du bisulfate de sodium, du borate d'hydrogène et du dihydrogène.

Pour la réaction avec le $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, le pH initial est de 2.26 et le pH final est de 10.32, avec la formation de $NaNO_3$, un sel neutre, l'acide borique $B(OH)_3$ et le NiO accompagné d'un dégagement du dihydrogène (H_2).



II.4. Technique de caractérisation

II .4.1. Introduction

Les méthodes de caractérisation jouent un rôle essentiel dans la recherche scientifique et l'ingénierie des matériaux. Elles permettent d'obtenir des informations précieuses sur la structure, les propriétés et les performances des matériaux, ce qui est crucial pour comprendre leur comportement et développer de nouvelles applications. Les avancées technologiques ont permis le développement de nombreuses techniques de caractérisation qui offrent une gamme d'outils puissants pour examiner les matériaux à différentes échelles, allant du niveau atomique au niveau macroscopique.

Dans cette partie, nous présenterons les méthodes de caractérisation que nous avons utilisé, en mettant l'accent sur leurs principes de base et les informations qu'on peut avoir à travers elles.

II.4.2. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage est l'une des techniques de caractérisation permettant l'observation de la topographie des surfaces des matériaux avec une grande

résolution. Elle permet également d'effectuer une analyse chimique grâce à la microanalyse X.

Le principe de cette technique consiste à explorer la surface d'un échantillon point par point et ligne par ligne avec un faisceau d'électrons très fin.

L'interaction du faisceau d'électrons incident avec la matière provoque diverses émissions : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés et photons X. Selon le type de détecteur sélectionné, on peut avoir des informations sur la morphologie de la surface analysée (électrons secondaires), sur le contraste chimique (électrons rétrodiffusés) et sur la composition chimique élémentaire du matériau (Photons X).

Le MEB se compose essentiellement d'un canon à électrons, d'un système de lentilles électromagnétiques pour focaliser le faisceau d'électrons, d'un détecteur pour collecter les électrons émis par l'échantillon et d'un système informatique pour traiter les données et générer des images ou spectre.

Le MEB est également équipé d'un système de microanalyse X, ce qui permet de faire une analyse élémentaire de l'échantillon à partir de ses émissions de rayon X caractéristiques, et par conséquent, une identification des éléments présents sur un volume de quelques μm^3 .

Nous avons utilisé dans notre étude, deux types de microscopes électroniques à balayage couplé à un système complet de microanalyse (EDS).

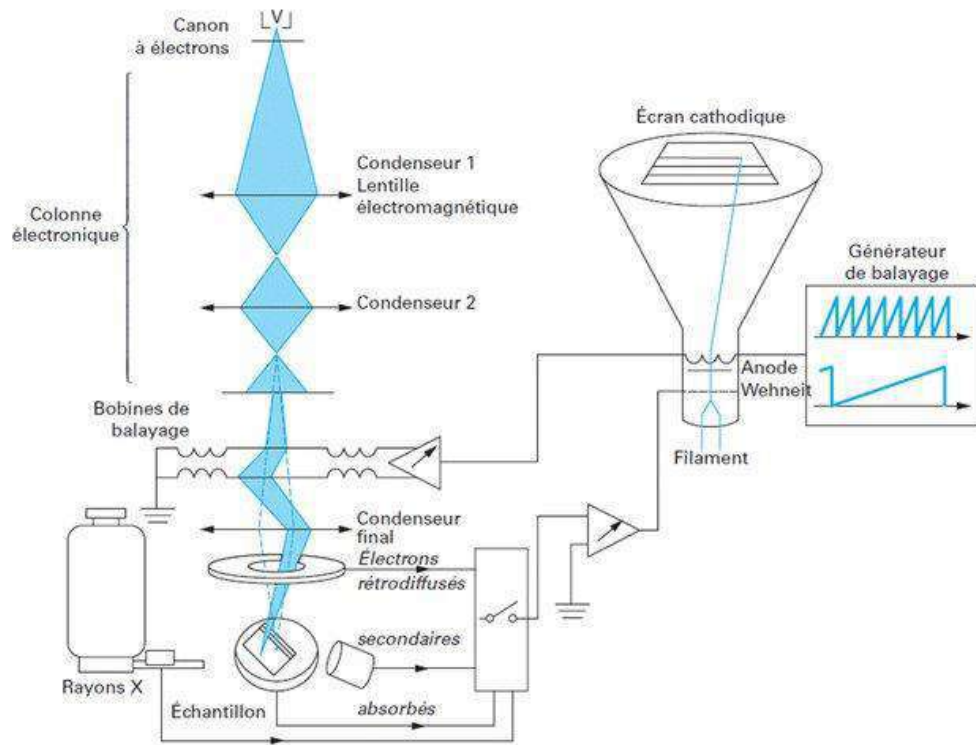


Figure II.2-Schéma de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage [22].

III.4.3. Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (MET) est une technique d'imagerie des surfaces avec une très haute résolution. Contrairement à la microscopie électronique à balayage, le faisceau d'électron est transmis à travers un échantillon très mince.

En plus de l'imagerie, le MET est également utilisé pour des analyses chimiques et structurales. En effet, la diffraction des électrons dans le MET peut être utilisée pour déterminer la structure cristalline d'un échantillon, tout comme la diffraction des rayons X classique, et peut également être utilisé pour mesurer la taille des particules, la texture cristalline et les défauts cristallins.

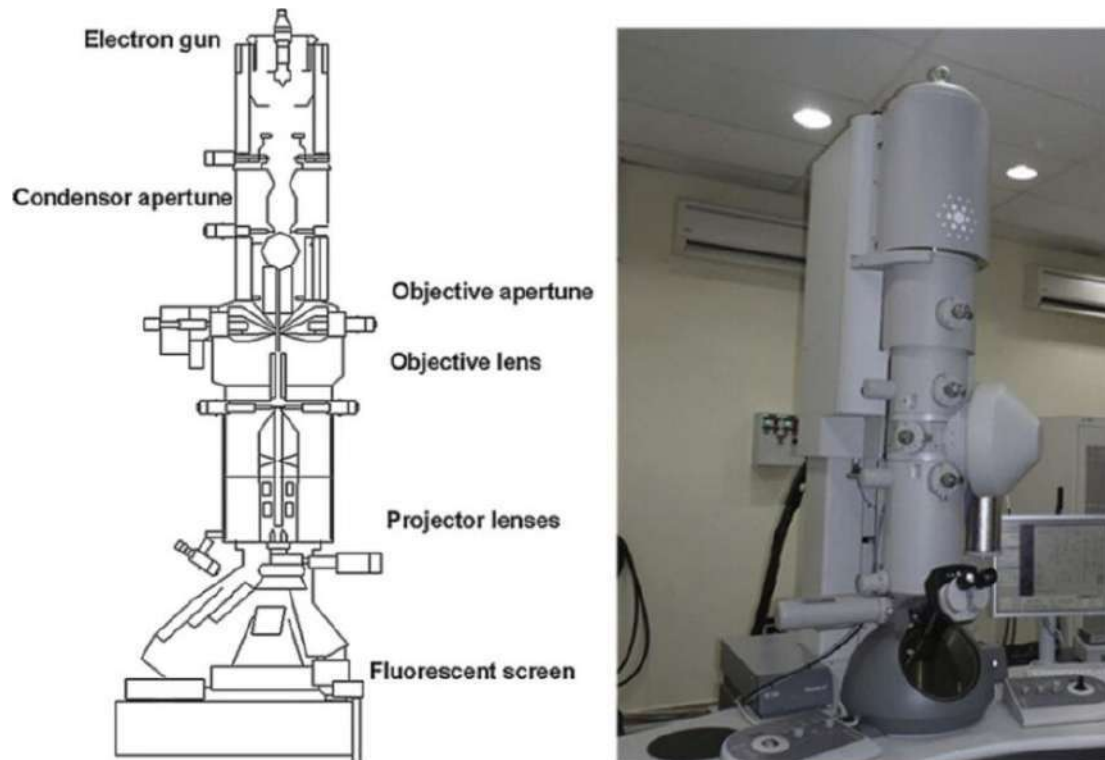


Figure II.3-Schéma de principe d'un microscope électronique en transmission [23].

II.4.4. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique utilisée en science des matériaux pour déterminer la structure cristalline des échantillons solides, autrement dit l'arrangement spatial de leurs atomes.

La diffraction des rayons X est basée sur le principe de la diffusion par les atomes régulièrement espacés dans un cristal et la détection des rayons diffractés qui doivent vérifier la relation de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{(hkl)} \sin \theta \quad (\text{II.12})$$

Où n : ordre de la diffraction (nombre entier positif), λ : longueur d'onde de diffraction, d : distance entre deux plans réticulaires, θ : angle de diffraction.

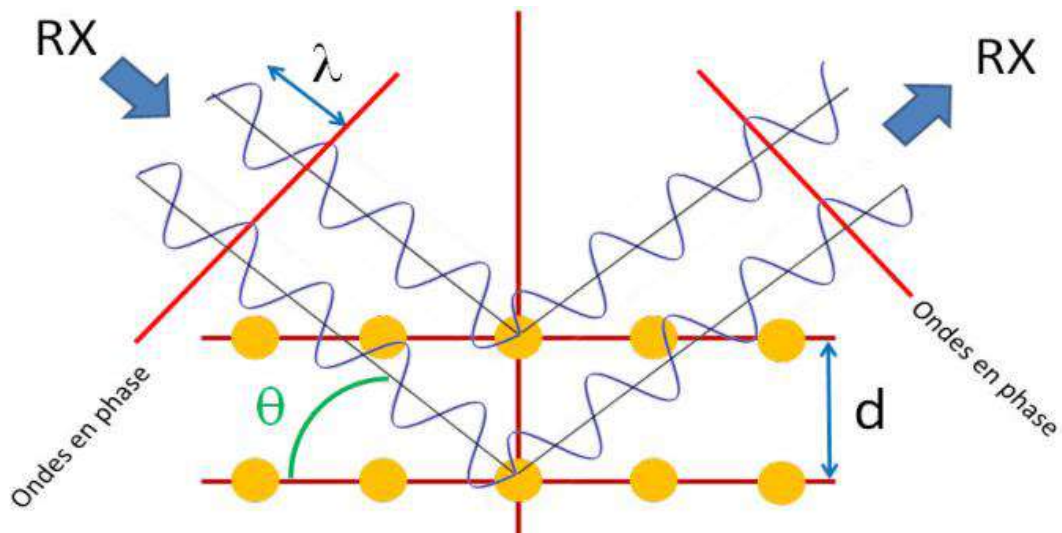


Figure II.4-Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plan (hkl).

Chaque cristal donne lieu à un diagramme de rayons X (Intensité diffractée en fonction de l'angle de diffraction), ce dernier est comparé à une base de données, ce qui permet de déterminer les phases de l'échantillon analysé.

Le traitement du diffractogramme de rayons X permet non seulement d'identifier la structure cristalline, mais aussi la taille des cristallites, la texture, les contraintes internes d'un matériau et cela grâce à l'exploitation de l'élargissement de la raie de diffraction.

L'appareil de DRX est constitué essentiellement d'une source de rayonnement X, d'un goniomètre, d'un détecteur et d'un système informatique permettant l'acquisition et le traitement des données.

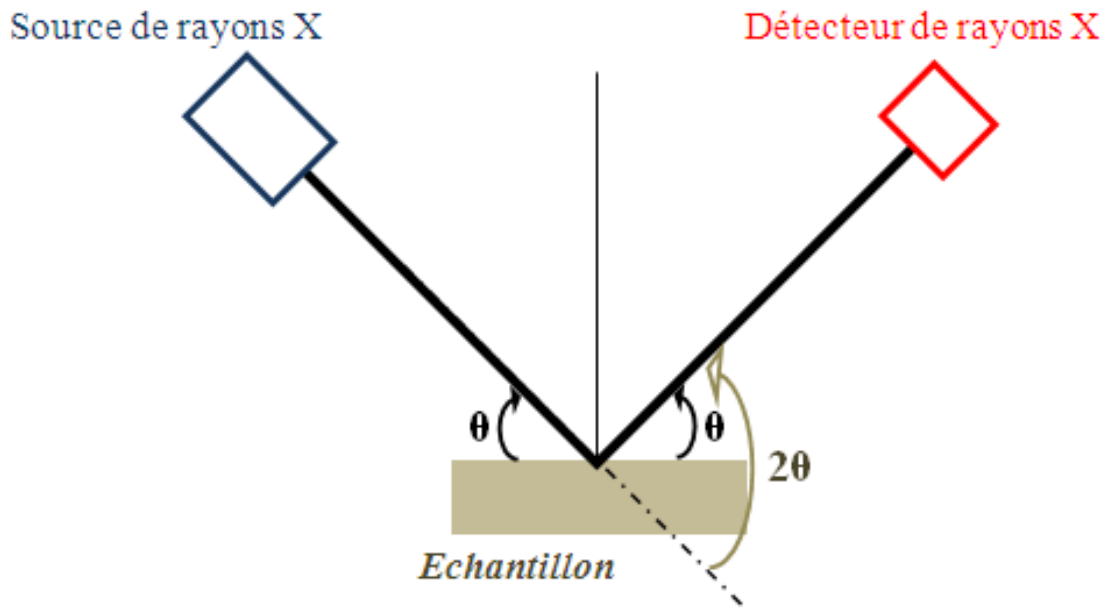


Figure II.5-Schéma de fonctionnement de la Diffraction des Rayons X.

II.4.5. Spectroscopie de photoélectrons X

La spectroscopie photoélectrons X (XPS : X-ray photoelectron spectroscopy) est une technique d'analyse de surface, elle donne des informations sur la composition chimique de la surface et les états de liaison des éléments. Son principe est basé sur la détermination de l'énergie de liaison des électrons des niveaux électroniques des atomes sous irradiation d'un rayonnement X d'énergie $h\nu$. Les atomes constituant l'échantillon sont alors ionisés, des électrons sont éjectés de l'atome, ce qui correspond à l'énergie de liaison (E_l). Le reste de l'énergie primaire est transmise aux électrons éjectés sous forme d'une énergie cinétique $E_0 = h\nu - E_l$, ce qui leur permet d'atteindre la surface de l'échantillon puis émis dans le vide. Cette énergie permet aux électrons d'atteindre le spectromètre avec une énergie E_c qui est détectée :

$$E_c = h\nu - E_l - w \quad (\text{II.13})$$

Avec w est le travail de sortie du spectromètre.

L'énergie de liaison des électrons sera donnée par :

$$E_l = h\nu - E_c - w \quad (\text{II.14})$$

II.4.6. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La Spectroscopie Infrarouge par Réflexion Totale Atténuée (ATR) qui utilise un cristal optique pour réfléchir le faisceau infrarouge à travers l'échantillon, permettant une analyse directe et sans préparation. Les données de l'absorption sont ensuite traitées et transformées par Fourier, ce qui donne le spectre à analyser.

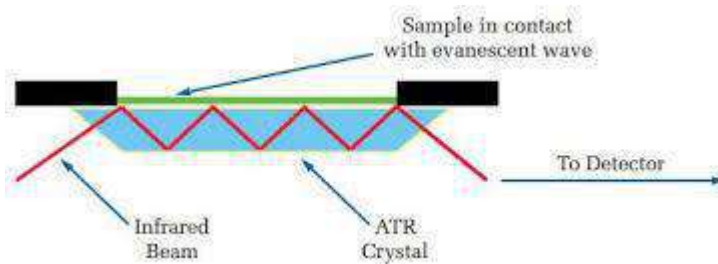


Figure II.6-Schéma de fonctionnement d'un ATR [24].

D'une manière générale, le spectre IR correspond à la variation de l'intensité transmise en fonction du nombre d'onde, cette dernière est caractéristique de chaque liaison.

II.4.7. Spectroscopie Ultraviolet-Visible

La spectroscopie Ultraviolet-Visible (UV-Vis) est une technique d'analyse basée sur la mesure de l'absorbance d'un milieu solide ou liquide suite à un balayage en longueurs d'ondes allant de l'ultraviolet, visible et le proche infrarouge (100 nm-1400 nm).

Un spectrophotomètre UV-Vis se compose d'une source lumineuse, d'un monochromateur pour sélectionner la longueur d'onde spécifique de la lumière utilisée, d'une cellule de mesure pour contenir l'échantillon, et d'un détecteur pour mesurer l'absorbance.

Le principe de la spectroscopie UV-Vis est basé sur la loi de Beer-Lambert [25], qui établit une relation entre l'absorbance de la lumière par une substance et sa concentration dans une solution :

$$A = -\log_{10} \frac{I}{I_0} = abc \quad (\text{II.15})$$

Où A est l'absorbance, I_0 est l'intensité de l'onde incidente, I intensité de l'onde absorbée, a est le coefficient d'extinction, b est l'épaisseur de l'échantillon, c est la concentration de l'échantillon.

La formule de la loi de Beer-Lambert est donnée habituellement par :

$$I = I_0 e^{-al} \quad (\text{II.16})$$

Où a est le coefficient d'absorption, l est l'épaisseur de la cuve.

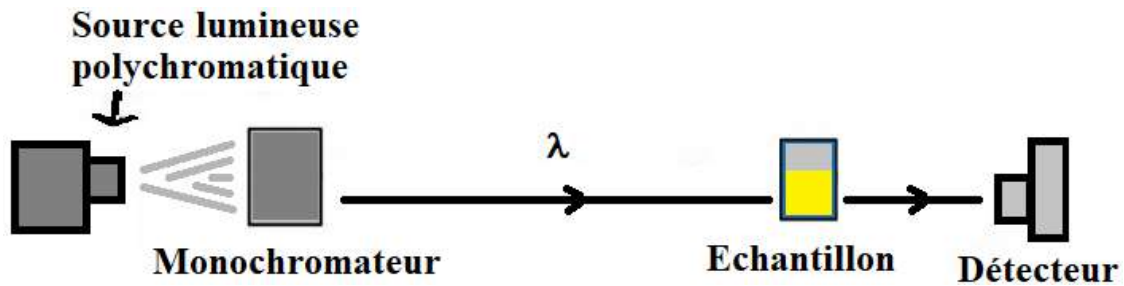


Figure II.7-Schéma de fonctionnement d'un dispositif de spectroscopie UV-Vis

En spectroscopie UV-Vis nous avons la possibilité de travailler en mode absorbance ou en mode réflectance.

La spectroscopie en mode réflexion nous permet de déterminer certaines propriétés optiques des échantillons solides, comme l'énergétique de gap dans le cas des matériaux semiconducteurs. Le gap (E_g) peut être déterminé par la relation de Tauc [26] :

$$\alpha(h\nu) = B(h\nu - E_g)^{\frac{1}{n}} \quad (\text{II.17})$$

Avec : α un coefficient d'absorption optique du matériau (en cm^{-1}), mesuré à partir du spectre UV-Vis, h la constante de Planck ($\approx 6.63 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \cdot \text{Kg} \cdot \text{s}^{-1}$), ν la fréquence de l'onde lumineuse émise en Hz, B une constante de proportionnalité dépendant des propriétés du matériau, 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).

En effectuant une régression linéaire au niveau du point d'inflexion des courbes de Tauc, on peut déterminer le gap du semiconducteur, qui correspond au point d'intersection de cette droite avec l'axe des abscisses.

L'ensemble des 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 MAMMERI de Tizi-Ouzou.

II.4.8. Mesure de photoluminescence

La photoluminescence (PL) est une technique de caractérisation optique largement utilisée pour étudier les propriétés d'émission lumineuse des matériaux [27]. Elle implique l'excitation d'un matériau à l'aide d'une source lumineuse, généralement un laser d'une certaine longueur d'onde bien choisie et la mesure de l'émission de lumière résultante. Lorsque le matériau est excité, les électrons absorbent de l'énergie et passent vers des niveaux d'énergie supérieurs (état excité). En revenant à leur état fondamental (désexcitation de l'atome), les électrons émettent de la lumière, qui est détectée et enregistrée par un spectromètre. La photoluminescence fournit des informations précieuses sur la structure électronique, les propriétés optiques et les interactions entre les électrons et les phonons dans les matériaux. Dans le cadre de cette thèse, la photoluminescence est utilisée pour caractériser les NPs de bismuth et étudier leurs propriétés d'émission dans le visible et le proche infrarouge.

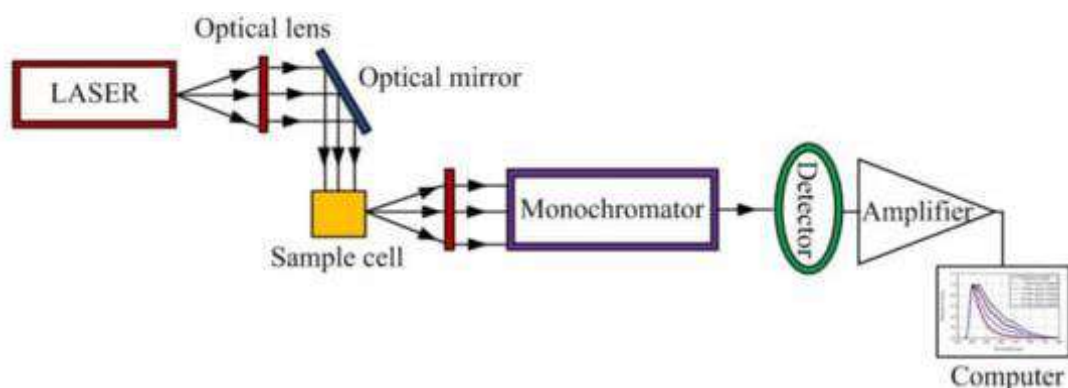


Figure II.8-Schéma de fonctionnement d'un dispositif de spectroscopie photoluminescence [28].

Les mesures (PL) ont été effectuées au Laboratoire de Physico-chimie des Matériaux et Catalyse (LPCMC), de l'université Abderrahmane Mira de Béjaia.

II.4.9. Analyse et mesure de la surface

L'analyse et la mesure des surfaces s'appuient sur la méthode décrite par Brunauer, Emmett et Teller (BET) [29], son principe repose sur le phénomène physisorption et la mesure du nombre de molécules d'un gaz adsorbées sur une surface.

Les molécules de gaz peuvent pénétrer entre les particules et dans tous les pores des échantillons analysés. Le tracé de la courbe de la quantité de gaz adsorbé en fonction de la pression relative (P/P_0) ramène à la mesure de la surface spécifique, à la taille et à la distribution des pores.

Selon la norme IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [30] les matériaux poreux peuvent être classés en trois catégories : les matériaux macroporeux qui ont un diamètre de pores supérieur à 50 nm, les mésoporeux dont le diamètre est compris entre 2 et 50 nm, et les matériaux microporeux qui ont un diamètre inférieur à 2 nm. Cette classification en fonction de la taille permet de mieux comprendre les propriétés des matériaux et leur utilisation potentielle dans différents domaines.

a. Types d'isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes qui représentent la quantité de gaz adsorbé par une substance en fonction de la pression à une température constante (Figure II.9). Différents types d'isothermes, généralement classés de I à VI, fournissent des informations précieuses sur la nature des interactions entre le gaz et la substance absorbante, ainsi que sur la structure des pores du matériau. La figure II .9 montre l'allure générale des principaux types d'isothermes.

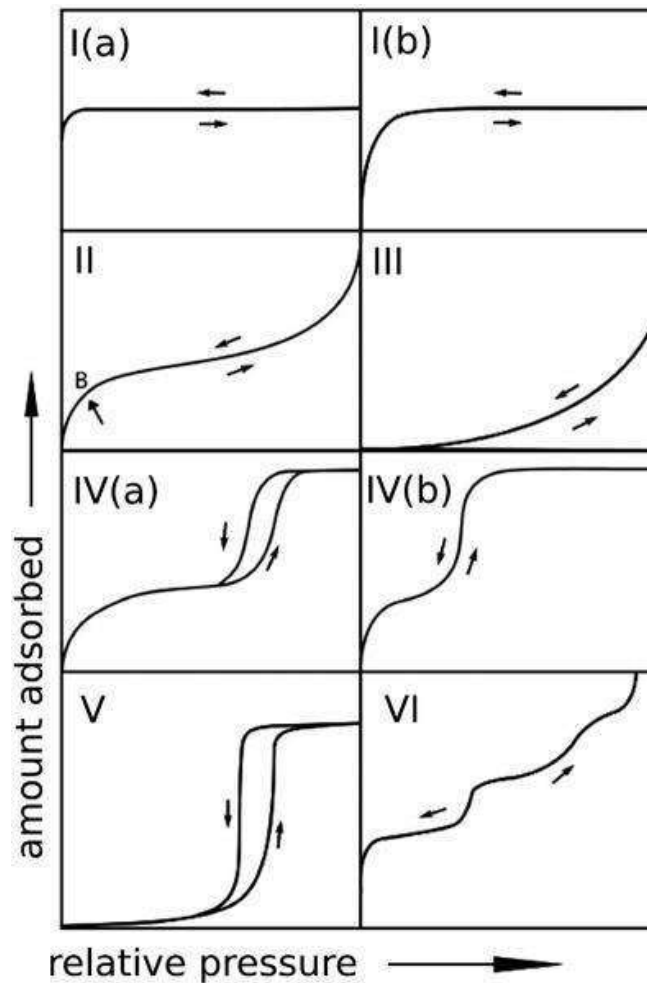


Figure II.9- Classification IUPAC des isothermes de physisorption [31].

b. Types d'Hystérésis

L'hystérésis se réfère à la différence dans la quantité de gaz adsorbé à une pression croissante par rapport à la quantité de gaz désorbé à une pression décroissante. La classification de ces hystérésis est faite empiriquement, il existe cinq types de boucles différents (H1, H2(a), H2(b), H3, H4 et H5) (Figure II.10).

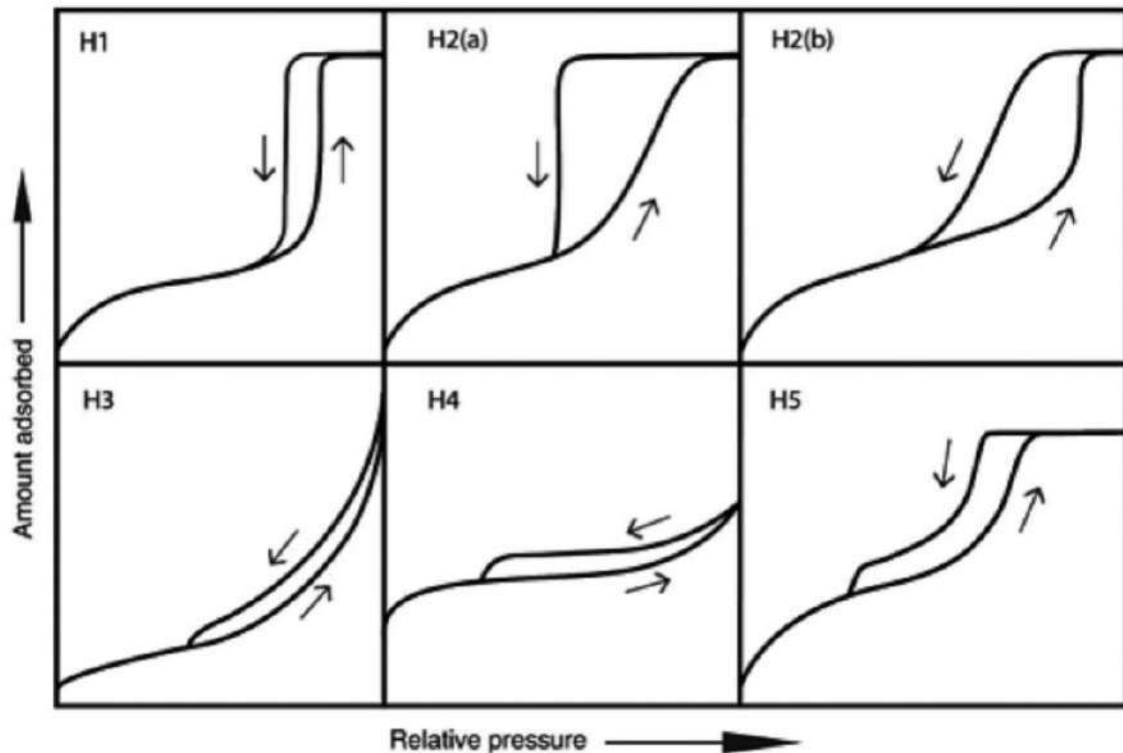


Figure II.10- Classification IUPAC des boucles d'hystérésis [31].

L'observation de forme générale de l'isotherme, peut fournir des informations sur la taille et la distribution des pores, peut indiquer la force des interactions entre le gaz et la surface (une pente plus raide suggère des interactions plus fortes) et peut aussi fournir des informations sur la formation de multicouches (adsorption mono-moléculaire, multi-moléculaire ou en couches successives) [32]. Les mesures sont réalisées au Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux de l'université Mouloud MAMMARI de Tizi-Ouzou à l'aide d'un appareil de marque Quantachrome model NOVA 2000e.

II.4.10. Granulométrie laser

La technique de la granulométrie laser a été utilisée aussi pour mesurer la taille moyenne et la distribution granulométrique des particules. Le principe de cette technique repose sur la mesure de la variation angulaire de l'intensité lumineuse diffusée lorsqu'elle traverse un échantillon de poudre dispersée.

Dans notre cas, nous avons utilisé un granulomètre laser de marque Mastersizer 3000, installé au Laboratoire LEPMI de Grenoble.

II.4.11. Caractérisation électrochimique

a. Montage électrochimique et conditions opératoires

Pour les mesures électrochimiques, nous avons utilisé une cellule classique à trois électrodes à savoir l'électrode de travail, la contre électrode et l'électrode de référence. Les nanopoudres synthétisées dans ce travail ont été compressées sous forme de pastilles sans additifs afin de les utilisées comme électrode de travail pour les caractérisations électrochimiques.

La contre-électrode en Platine sert à mesurer le courant traversant l'électrode de travail, tandis que l'électrode de référence est utilisée pour mesurer le potentiel de l'électrode de travail par rapport à une référence (Ag-AgCl).

Toutes les expériences électrochimiques sont réalisées dans une cellule en verre à double paroi liée à un bain thermostaté, ce qui permet de travailler à température contrôlée.

La caractérisation électrochimique par voltammétrie (cyclique, linéaire) et par spectroscopie d'impédance sont effectuées à l'aide d'un potentiostat /galvanostat modèle Autolab PGSTAT-30 piloté par un micro-ordinateur à l'aide d'un logiciel GPES 4.9 et FRA 4.9. La figure II.11 montre le schéma du montage expérimental utilisé pour les mesures électrochimiques.

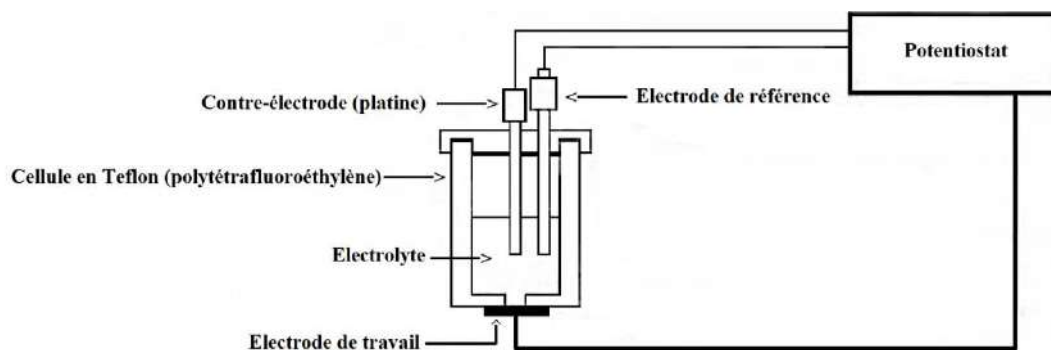


Figure II.11- Schéma représentant un système électrochimique à trois électrodes.

b. Mesures électrochimiques

b.1. Voltammétrie

La voltammétrie est considérée comme l'une des techniques d'analyse électrochimique la plus utilisée. Elle est basée sur la mesure du courant traversant une électrode de travail soumise à un balayage de potentiel. La variation de la réponse en intensité du courant de l'électrode de travail en fonction du potentiel appliqué présente une courbe de polarisation appelée voltamogramme. Elle est caractéristique de la cinétique des réactions électrochimique en régime stationnaire [33]. Cette mesure implique l'application d'un balayage linéaire en potentiel à l'électrode de travail avec une vitesse constante, qui peut être dans le sens cathodique (polarisation cathodique), dans le sens anodique (polarisation anodique) ou autour du potentiel d'abandon (circuit ouvert). On peut distinguer deux types de voltammétrie :

- Linéaire : le balayage du potentiel de l'électrode de travail se fait dans un seul sens (anodique ou cathodique).
- Cyclique : le balayage du potentiel de l'électrode de travail se fait en aller-retour, généralement autour du potentiel à circuit ouvert.

La voltampérométrie permet d'avoir des informations qualitatives sur la cinétique des réactions électrochimiques (réversibilité, rapidité). Elle permet aussi de déterminer les potentiels de dépôt et d'oxydation des espèces électrochimiques étudiées.

La figure II.12-(A et B) et la Figure II.12-(C et D), montrent les courbes typiques de voltammétrie cyclique et de charge-décharge galvanostatique d'un supercondensateur idéal et d'un pseudo-supercondensateur, respectivement.

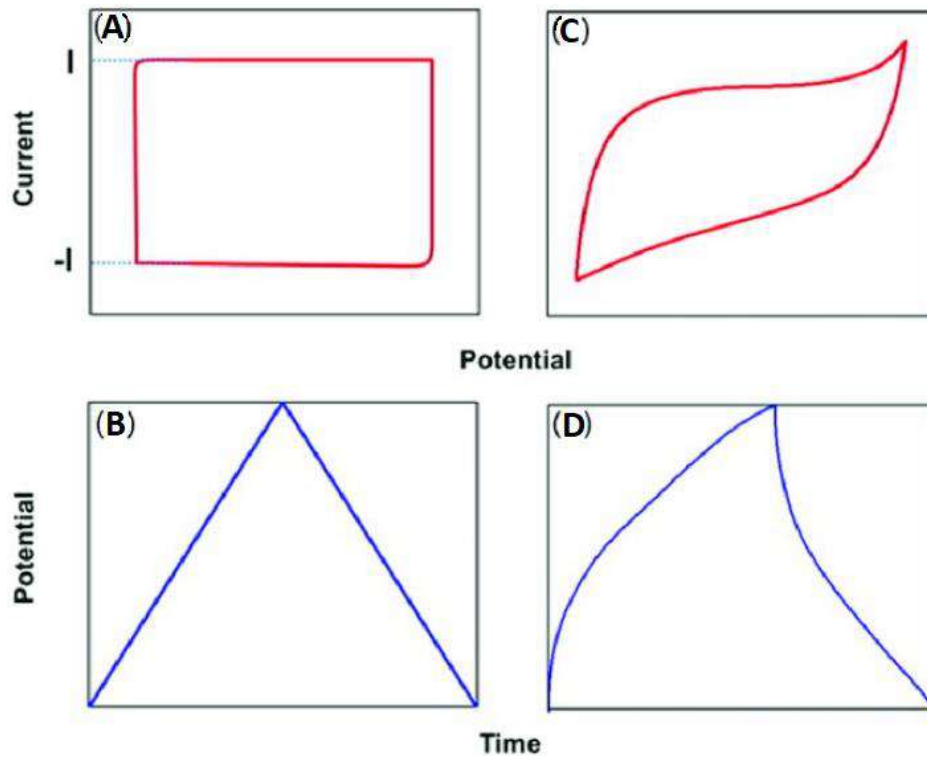


Figure II.12-Voltamétrie cyclique et charge-décharge galvanostatique (A, B) d'un supercondensateur idéal et (C, D) d'un pseudo-supercondensateur [34].

Dans notre travail, cette technique est utilisée pour étudier la stabilité des électrodes élaborées et évaluer leurs comportement photoélectrochimiques et dans le stockage de l'énergie.

b.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SEI) est une technique d'analyse électrochimique non stationnaire. Elle est utilisée pour la caractérisation de l'interface électrode/électrolyte, son principe consiste à mesurer la réponse en courant de l'électrode suite à l'application d'une faible perturbation sinusoïdale en potentiel à une fréquence donnée. L'excitation sinusoïdale en potentiel de l'électrode de travail en fonction du temps est donnée par :

$$\Delta E = |\Delta E| \sin \omega t \quad (\text{II.18})$$

La réponse sinusoïdale en courant de l'électrode de travail :

$$\Delta I = |\Delta I| \sin(\omega t - \phi) \quad (\text{II.19})$$

Avec : ΔE et ΔI sont des amplitudes, $\omega = 2\pi f$ est la pulsation, ϕ est le déphasage entre $E(t)$ et $I(t)$ et t est le temps.

L'impédance (Z) de l'interface étudiée est définie par le rapport des amplitudes entre la tension imposée et la réponse en courant :

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{|\Delta E| e^{j\omega t}}{|\Delta I| e^{j(\omega t - \phi)}} = |Z| e^{j\omega t} \quad (\text{II.20})$$

Z peut s'écrire aussi sous cette forme $Z = Z_r + jZ_{im}$

Le tracé de la partie imaginaire de l'impédance ($-Z_{im}$) en fonction de sa partie réelle (Z_r) représente le diagramme de Nyquist.

Cette analyse permet d'avoir une multitude d'informations telles que la résistance de transfert de charge, la capacité de double couche électrique et la résistance de l'électrolyte.

Les expériences de spectroscopie d'impédance électrochimiques ont été réalisées dans une gamme de potentiels allant de -1.2 V à 1.4 V/Ag-AgCl avec une tension alternative d'amplitude 10 mV, un pas de 0.01 V et un intervalle de fréquences allant de 100 kHz à 10 mHz. L'électrolyte est une solution de Na_2SO_4 1M.

Références

- [1] J. C. FANNING, The chemical reduction of nitrate in aqueous solution. *Coordination Chemistry Reviews*, 2000, vol. 199, no 1, p. 159-179.
- [2] N. SAMADI, S. V. HOSSEINI, A. FAZELI and M. R. FAZELI, Synthesis and antimicrobial effects of silver nanoparticles produced by chemical reduction method. *DARU Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2010, vol. 18, no 3, p. 168.
- [3] I. HUSSAIN, N. B. SINGH, A. SINGH, H. SINGH and S. C. SINGH, Green synthesis of nanoparticles and its potential application. *Biotechnology letters*, 2016, vol. 38, p. 545-560.
- [4] M. G. GUZMÁN, J. DILLE, and S. GODET, Synthesis of silver nanoparticles by chemical reduction method and their antibacterial activity. *Int J ChemBiomol Eng*, 2009, vol. 2, no 3, p. 104-111.
- [5] A. MICHNA, Z. ADAMCZYK, B. SIWEK and M. OĆWIEJA, Silver nanoparticle monolayers on poly (ethylene imine) covered mica produced by colloidal self-assembly, *Journal of colloid and interface science*, 2010, vol. 345, no 2, p. 187-193.
- [6] Z. SHERVANI and Y. YAMAMOTO, Carbohydrate-directed synthesis of silver and gold nanoparticles: effect of the structure of carbohydrates and reducing agents on the size and morphology of the composites, *Carbohydrate research*, 2011, vol. 346, no 5, p. 651-658.
- [7] A. MICHNA, Z. ADAMCZYK, M. OĆWIEJA and E. BIELAŃSKA, Kinetics of silver nanoparticle deposition onto poly (ethylene imine) modified mica determined

- by AFM and SEM measurements, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011, vol. 377, no 1-3, p. 261-268.
- [8] Y. QIN, X. JI, J. JING, H. LIU, H. WU and W. YANG, Size control over spherical silver nanoparticles by ascorbic acid reduction. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2010, vol. 372, no 1-3, p. 172-176.
- [9] Z. G. WU, M. MUNOZ and O. MONTERO, The synthesis of nickel nanoparticles by hydrazine reduction. *Advanced Powder Technology*, 2010, vol. 21, no 2, p. 165-168.
- [10] A. F. FAISALINA, F. SONVICO, P. COLOMBO, A. A. AMIRUL, H. A. WAHAB and M. I. A. MAJID, Docetaxel-Loaded Poly (3HB-co-4HB) biodegradable nanoparticles: Impact of copolymer composition. *Nanomaterials*, 2020, vol. 10, no 11, p. 2123.
- [11] C. H. WALKER, J. V. ST. JOHN and P. WISIAN-NEILSON, Synthesis and size control of gold nanoparticles stabilized by poly (methylphenylphosphazene). *Journal of the American Chemical Society*, 2001, vol. 123, no 16, p. 3846-3847.
- [12] D. LING, M. J. HACKETT and T. HYEON, Surface ligands in synthesis, modification, assembly and biomedical applications of nanoparticles. *Nano Today*, 2014, vol. 9, no 4, p. 457-477.
- [13] Q. LIU, M. GUO, Z. NIE, J. YUAN, J. TAN and S. YAO, Spacer-mediated synthesis of size-controlled gold nanoparticles using geminis as ligands. *Langmuir*, 2008, vol. 24, no 5, p. 1595-1599.
- [14] H. I. SCHLESINGER, H. C. BROWN, A. E. FINHOLT, J. R. GILBREATH, H. R. HOEKSTRA and E. K. HYDE, Sodium borohydride, its hydrolysis and its use as a reducing agent and in the generation of hydrogen¹. *Journal of the American Chemical Society*, 1953, vol. 75, no1, p. 215-219.
- [15] J. ANDRIEUX, Stockage de l'hydrogène dans les borohydrures alcalins : hydrolyse du borohydrure de sodium, chimie des matériaux, Doctoral dissertation, Université Claude Bernard-Lyon I, 2009.

- [16] U. B. DEMIRCI, O. AKDIM and P. MIELE, Aluminum chloride for accelerating hydrogen generation from sodium borohydride. *Journal of power sources*, 2009, vol. 192, no 2, p. 310-315.
- [17] H. C. BROWN and C. A. BROWN, New, highly active metal catalysts for the hydrolysis of borohydride, *Journal of the American Chemical Society*, 1962, vol. 84, no 8, p. 1493-1494.
- [18] N. KANG, Hydrogen (H₂) generation from hydrogen atom-rich molecules catalyzed by transition-metal nanoalloys and the boosting role of visible light using gold plasmon, *chimieorganique*, Doctoral dissertation, Université de Bordeaux, 2022.
- [19] Y. S. HAN, C. M. LEE, C. M. CHON, J. A. KWON, J. H. PARK, Y. J. SHIN and D. H. LIM, Enhanced oxidation resistance of NaBH₄-treated mackinawite (FeS): Application to Cr (VI) and as (III) removal. *Chemical Engineering Journal*, 2018, vol. 353, p. 890-899.
- [20] Y. YAN, H. YANG, Z. YI and T. XIAN, NaBH₄-reduction induced evolution of Bi nanoparticles from BiOCl nanoplates and construction of promising Bi@BiOCl hybrid photocatalysts. *Catalysts*, 2019, vol. 9, no 10, p. 795.
- [21] W. C. FEIST, Protection of wood surfaces with chromium trioxide. *Forest Products Laboratory, Forest Service, US Department of Agriculture*, 1979, vol. 339.
- [22] J. RUSTE, Microscopie électronique à balayage-Principe et équipement. *Techniques de l'ingénieur*, 2013, vol. 33, p. 865.
- [23] C. Y. TANG and Z. YANG, Transmission electron microscopy (TEM). In: *Membrane characterization*. Elsevier, 2017, p. 145-159.
- [24] B. R. GURUMURTHY, B. DINESH, K. P. RAMESH, Structural Analysis of Merino Wool, Pashmina and angora fibers Using Analytical Instruments Like Scanning Electron Microscope and infrared spectroscopy, *International Journal of Engineering Technology Science and Research*, 2017, vol. 4, no 8, p. 112-125.
- [25] D. F. SWINEHART, The beer-lambert law. *Journal of chemical education*, 1962, vol. 39, no 7, p. 333.

- [26] J. TAUC, *Amorphous and Liquid Semiconductor*, Plenum Press, New York, 1974, p. 179.
- [27] T. AOKI, *Photoluminescence spectroscopy. Characterization of Materials*, 2002, p. 1-12.
- [28] A. M. ALSHEHAWY, D. E. A. MANSOUR, M. GHALI, M. LEHTONEN and M. M. F. DARWISH, *Photoluminescence Spectroscopy Measurements for Effective Condition Assessment of Transformer Insulating Oil. Processes*, 2021, vol. 9, no 5, p. 732.
- [29] S. BRUNAUER, P. H. EMMETT and E. TELLER, *Adsorption of gases in multimolecular layers. Journal of the American chemical society*, 1938, vol. 60, no 2, p. 309-319.
- [30] T. LIU, F. ZHANG, Y. SONG and Y LI, *Revitalizing carbon supercapacitor electrodes with hierarchical porous structures. Journal of Materials Chemistry A*, 2017, vol. 5, no 34, p. 17705-17733.
- [31] C. SCHLUMBERGER and M. THOMMES, *Characterization of hierarchically ordered porous materials by physisorption and mercury porosimetry-a tutorial review. Advanced Materials Interfaces*, 2021, vol. 8, no 4, p. 2002181.
- [32] M. THOMMES, K. KANEKO, A. V. NEIMARK, J. P. OLIVIER, F. RODRIGUEZ-REINOSO, J. ROUQUEROL and K. S. SING, *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). Pure and applied chemistry*, 2015, vol. 87, no 9-10, p. 1051-1069.
- [33] H. H. GIRAULT ; *Electrochimie physique analytique*, P.P.U.R, 2007.
- [34] N. H. N. AZMAN, M. S. MAMAT@ MAT NAZIR, L. H. NGEE and Y. SULAIMAN, *Graphene-based ternary composites for supercapacitors. International Journal of Energy Research*, 2018, vol. 42, no 6, p. 2104-2116.

Chapitre III :

Synthèse et Caractérisation des

Nanoparticules de Bismuth :

Application à la photostabilisation de

2-aminophenol

Introduction

Le bismuth est un semi-métal lourd dit pauvre de numéro atomique 83 et de configuration électronique $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2$. Il possède des propriétés physiques et chimiques très attractives, notamment, une faible toxicité par rapport aux autres métaux lourds, une densité élevée et présente une mauvaise conductivité électrique et thermique. Cependant, à l'échelle nanométrique, les nanoparticules de Bi présentent une conductivité électrique élevée, une excellente dispersion, une biocompatibilité et une faible toxicité et des propriétés plasmatiques remarquables [1-13].

Ces propriétés font de lui un bon candidat dans plusieurs domaines d'applications, en catalyse dans diverses réactions [14-16], en médecine [17] et dans des applications faisant intervenir ses propriétés optiques (Diagnostic et imagerie médicale) [18,19] et pour une éventuelle utilisation dans les lasers et dans les fibres optiques [20,21]. Des études

récentes ont montré que les nanoparticules de bismuth (NPs-Bi) peuvent également présenter une activité antibactérienne [22,23], ce qui peut ouvrir la voie à de nouvelles applications dans le domaine de la médecine, de la biologie et de l'industrie alimentaire. Les nanoparticules de bismuth ont été synthétisées par divers méthodes telles que la réduction chimique, la coprécipitation, l'ablation laser et la pulvérisation cathodique [24-32], ce qui peut conduire à la formation des nanoparticules de morphologies et de tailles variables.

Les études rapportées dans la littérature ont montré que les NPs de bismuth sont très prometteuses, tenant compte de leurs propriétés physiques et chimiques intéressantes et de leurs domaines d'applications variés.

III.1. Synthèse des nanoparticules de Bismuth

Dans ce travail, les colloïdes de bismuth ont été synthétisés chimiquement par réduction des sels de nitrate de bismuth ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) dans une solution d'acide acétique (CH_3COOH) contenant du bismuth (0.1 M dans 500 ml d'acide acétique) en présence de borohydrure de sodium (NaBH_4) (0.09 M) comme agent réducteur et de la gomme arabique (GA) avec différentes concentrations (0, 0.005, 0.01, 0.02, 0.05 et 0.1 M) afin d'éviter l'oxydation du produit synthétisé.

Le pH initial de la solution avant le processus de réduction était de 1. A la fin du processus de réduction, le pH est passé à 5. Toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante. Par la suite, les NPs de bismuth ont été séparées de la phase liquide par centrifugation à 400 rpm pendant 15 minutes. Les NPs ainsi séparées ont été ensuite lavées à l'eau distillée par des cycles successifs de re-suspension et de centrifugation.

III.2. Synthèse des nanoparticules de Bismuth en solution

La synthèse des NPs colloïdales de bismuth a été réalisée par l'intermédiaire du NaBH_4 .

L'ajout de NaBH_4 dans la solution a entraîné un changement notable de la couleur de la solution, passant du transparent au noir (Figure III.1-a), indiquant la formation des NPs de bismuth [33-35]. L'analyse du spectre UV-Vis des colloïdes de Bi présenté sur la figure III.1-b montre une bande d'absorption à environ 270 nm, ce qui confirme la réduction des ions Bi^{3+} en Bi^0 en solution [35].

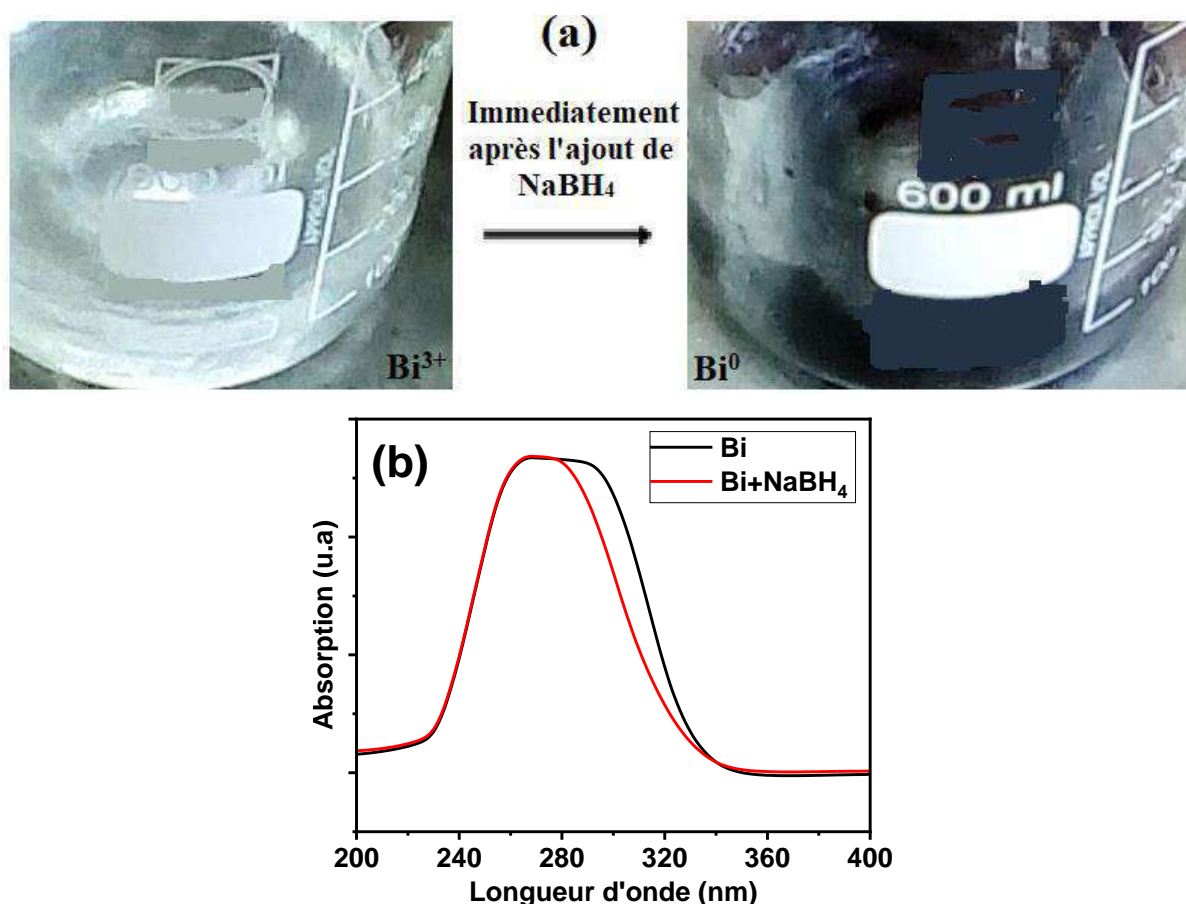


Figure III.1-(a) Evolution de la couleur de la solution au cours de la synthèse des NPs de bismuth et (b) le spectre UV-Vis correspondant.

III.3. Etude de la stabilité des nanoparticules de Bi en solution

Dans tous les domaines impliquant l'utilisation de nanoparticules, que ce soit dans le processus de fabrication industriel, en médecine ou en pharmaceutique, la stabilité des NPs colloïdales est d'une importance capitale, d'où la nécessité de contrôler à la fois leur durée de stabilité et leur taille.

De ce fait, et dans une première étape, nous nous sommes intéressés à l'étude de la stabilité des nanoparticules synthétisées au cours du temps au moyen de la spectrophotométrie UV-Vis. Dans cette étude, nous avons synthétisé une série d'échantillons en fonction de la concentration d'un agent stabilisateur en l'occurrence la Gomme Arabique (GA).

La figure III.2-b montre le spectre UV-Vis des NPs de Bismuth en solution, synthétisées à différentes concentrations de la GA. D'une manière générale, nous pouvons constater que la position et l'intensité du pic d'absorption des NPs-Bi sont pratiquement constantes en fonction de la concentration en GA dans la solution, ce qui suggère que les propriétés du produit synthétisé sont les mêmes.

L'étude de la stabilité des NPs de bismuth en suspension est réalisée par le suivi au cours du temps du pic d'absorption caractéristique du Bi en fonction de la concentration en GA utilisée (Figure III.2-c).

De manière générale, nous pouvons noter que la stabilité des NPs de bismuth en solution dépend fortement de la concentration en GA.

Lorsque la concentration de la GA est de 0 M, le temps de stabilité en suspension des NPs-Bi est d'environ 2 heures (Figure III.2-a). Au fur et à mesure que la concentration de la GA augmente à 0.02 M, le temps de stabilité atteint 72 heures. Pour une concentration plus élevée en GA (0.1 M), le temps de stabilité s'étend jusqu'à 144 heures. En se basant sur l'observation visuelle et l'analyse UV-Vis, nous avons constaté que le temps de stabilisation des NPs de bismuth dépend de la concentration en GA, ce qui indique clairement que sa présence joue un rôle dans la stabilité de ces nanoparticules [36,37]. L'augmentation du temps de maintien des NPs-Bi en suspension peut être attribuée au contrôle de la croissance des NPs, ce qui se traduit par une meilleure dispersion au sein de la solution [38]. Par conséquent, une concentration plus élevée en GA entraîne une réduction de la taille finale des NPs et une amélioration de leur stabilité.

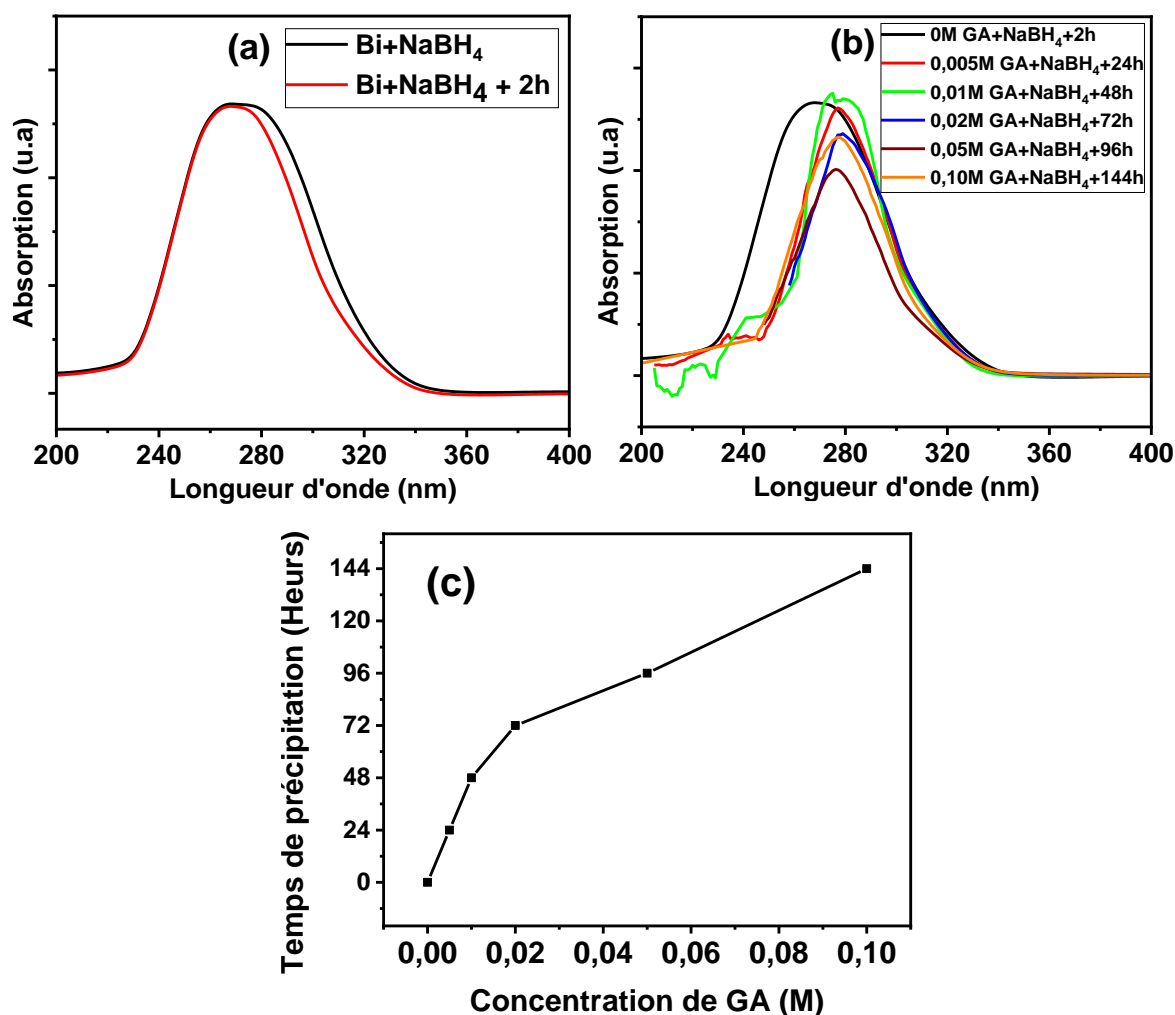


Figure III.2-Spectres d'absorption UV-Vis de bismuth colloïdale (a) en absence de la GA, (b) en présence de différentes concentrations du GA et (c) temps de précipitation des colloïdales de bismuth.

III.4. Analyse de la surface

La surface spécifique des matériaux joue un rôle déterminant dans des applications faisant intervenir leurs réactivités vis-à-vis du milieu environnant, par conséquent il est très intéressant d'évaluer ce paramètre.

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

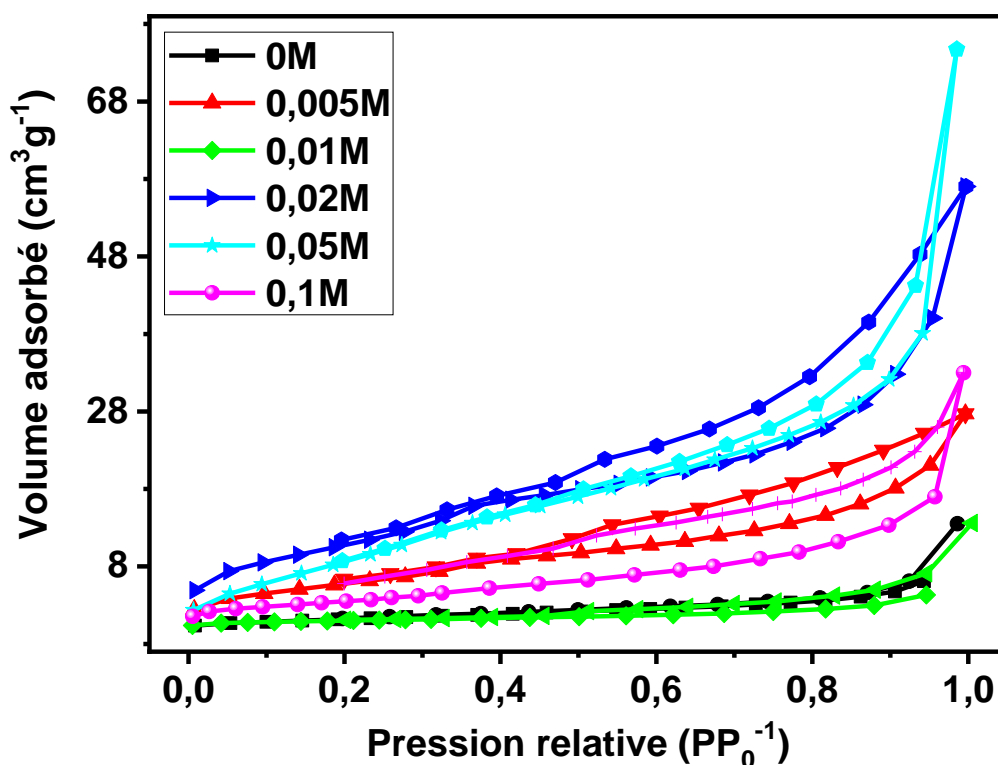


Figure III.3-Isothermes d'adsorption-désorption du N₂ des NPs de bismuth en fonction de la concentration en GA.

La figure III.3 présente les différentes isothermes d'adsorption obtenues en fonction de la concentration en GA dans la solution. Nous avons également représenté sur la figure III.4, les évolutions de la surface spécifique, du rayon de pores et du volume de pores. L'ensemble des isothermes enregistrées présentent une courbe de type IV avec une hystérésis de type H3 qui apparaît généralement dans le cas des matériaux mésoporeux [39]. Cependant, la région d'hystérésis est étroite, ce qui indique que les mésopores sont de petite taille. La surface spécifique, le rayon de pores et le volume de pores des échantillons ont été déterminés par la méthode BET, comme le montre la figure III.4.

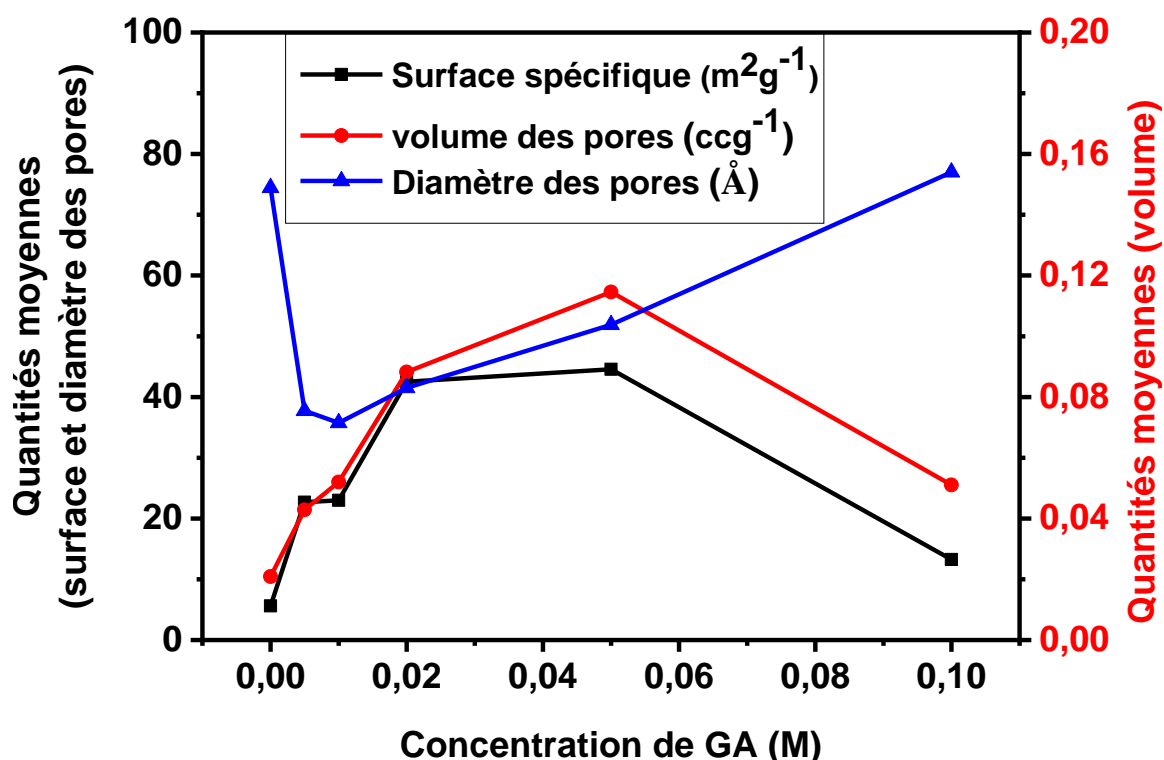


Figure III.4-Surface spécifique, volume et rayons des pores des NPs-Bi synthétisées à différentes concentrations de GA.

D'une manière générale, toutes les courbes présentées sur la figure III.4 montrent une évolution non linéaire en fonction de la concentration de l'agent stabilisant utilisé (GA). Nous pouvons noter que la surface spécifique du matériau augmente au fur et à mesure que la concentration en GA augmente dans le bain chimique, pour enregistrer une surface spécifique la plus élevée à une concentration de 0.05 M en GA ($45 m^2.g^{-1}$), qui diminue ensuite jusqu'à $13 m^2.g^{-1}$ pour une concentration plus élevée en GA (0.1 M).

La même tendance est observée pour le volume de pores, qui augmente avec l'augmentation de la concentration en GA pour atteindre sa valeur la plus élevée à 0.05 M en GA puis diminue dans le cas d'un bain plus concentré en GA (0.1 M). Cependant, le rayon de pores suit une évolution inverse en fonction de la concentration en GA.

Pour la surface spécifique plus élevée ($45 m^2.g^{-1}$), nous avons obtenu un volume de pores de $0.11 cm^3.g^{-1}$ et un rayon de pores de 51.88 Å .

Les résultats de cette étude indiquent que la concentration de la GA dans le bain chimique influence les caractéristiques physiques des nanoparticules de bismuth, en outre, la concentration optimale pour obtenir des nanoparticules de surface spécifique la plus élevée est de 0.05 M. Des concentrations plus élevées en GA ont entraîné une diminution de la surface spécifique et du volume de pores, tandis que le rayon de pores a atteint sa valeur maximale.

III.5. Caractérisations structurale et morphologique des nanoparticules de Bismuth

III.5.1. Caractérisation structurale

La caractérisation structurale par diffraction de rayons X des NPs-Bi synthétisées a été effectuée afin d'étudier leurs évolutions en fonction de la concentration en gomme arabique et de déterminer leurs paramètres cristallographiques. Les diffractogrammes enregistrés entre 20° et 80° sont représentés sur la figure III.5.

Tous les pics de diffraction sont indexés sur la base de données COD, sous le numéro 96-712-3352, correspondant à la structure hexagonale de bismuth, sans la présence de phase secondaire, ce qui indique la formation de bismuth pur. Ce résultat est cohérent avec les études antérieures rapportées sur les nanopoudres de bismuth [22, 40].

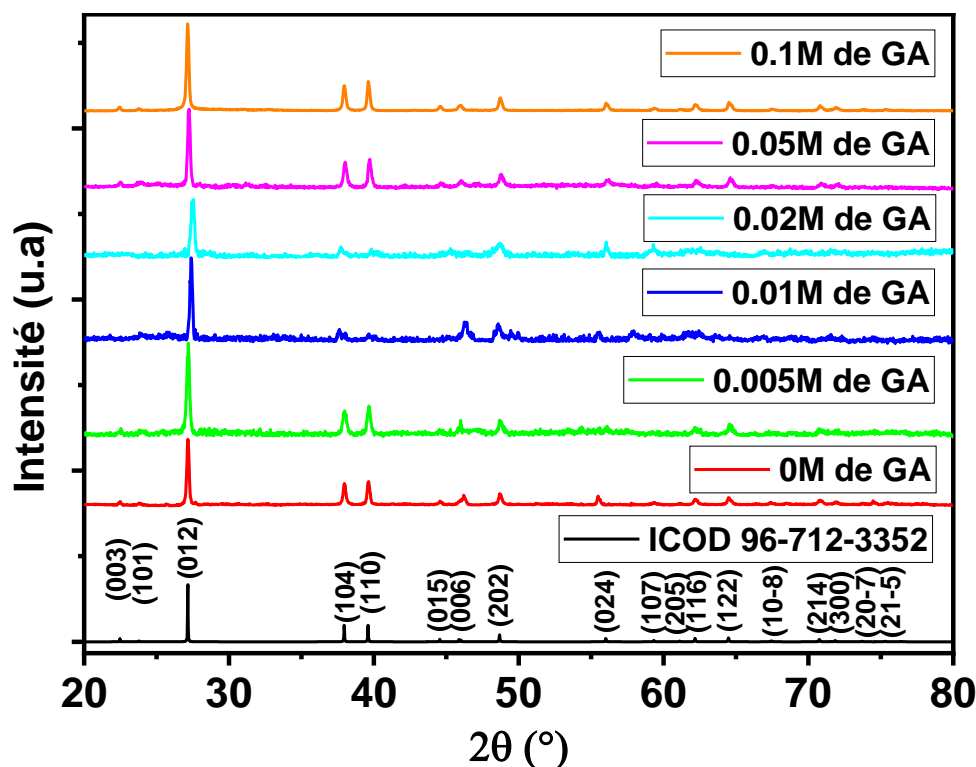


Figure III.5-Diffractogrammes de rayons X des nanoparticules de bismuth.

La taille moyenne des cristallites a été estimée en utilisant la formule de Scherrer [41], basée sur la raie de diffraction la plus intense (012) :

$$D = K \cdot \frac{\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{III.1})$$

Où D est la taille de la cristallite, β est l'élargissement de la raie de diffraction mesurée à la moitié de son intensité maximale, λ est la longueur d'onde des rayons X (1.54060 \AA) et θ est l'angle de diffraction.

Le tracé de la taille des cristallites en fonction de la concentration en GA (Figure III.6) montre que la taille des cristallites dépend fortement de la concentration en GA, en effet, pour des faibles concentrations en GA, la taille des cristallites diminue de 55 nm (0 M GA) à 35 nm (0.02 M GA), puis augmente à 63 nm lorsque la concentration en GA égale à 0.1 M .

D'autre part, nous avons constaté que les NPs-Bi de plus petite surface spécifique ($6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) présente une taille de cristallite élevée (55 nm), indiquant une croissance

cristalline substantielle (Figure III.6). À l'inverse, l'échantillon de surface spécifique la plus élevée ($45 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) présente une taille des cristallites plus petite, ce qui implique une granulométrie plus fine et une meilleure dispersion des nanoparticules en solution.

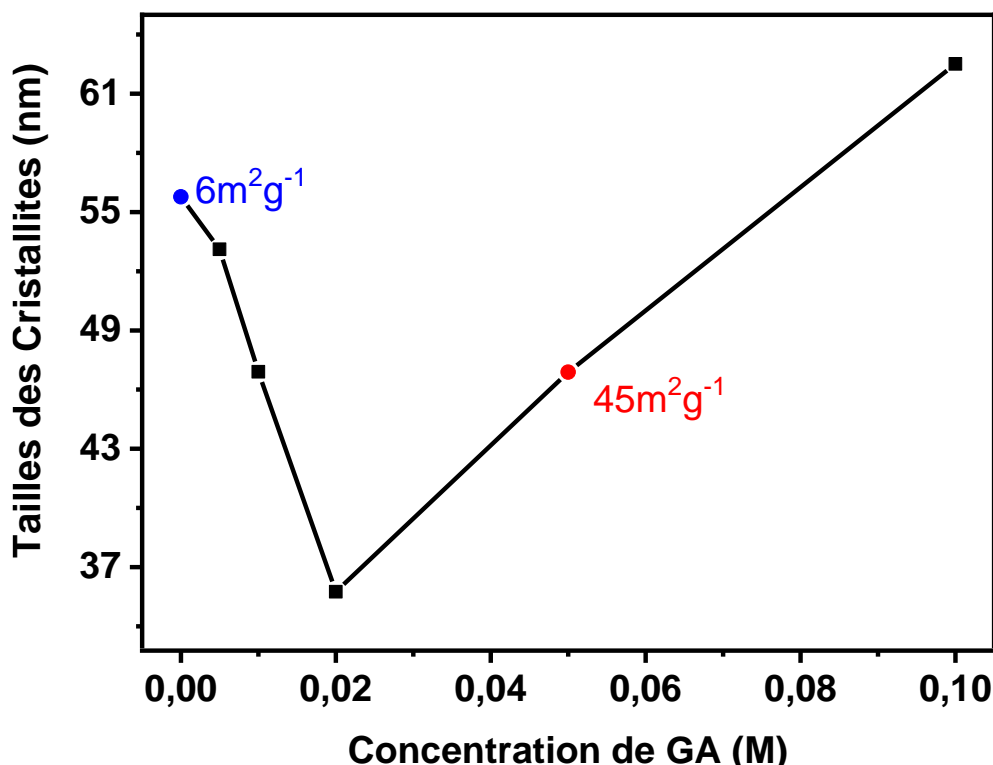


Figure III.6-Evolution de la taille des cristallites en fonction de la concentration en GA.

Tenant compte des résultats présentés précédemment, la suite de notre étude s'est basée sur deux échantillons, le premier ayant la surface spécifique la plus faible ($6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), obtenu sans GA et le second, présentant la surface spécifique la plus élevée ($45 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) obtenu avec 0.05 M en GA.

III.5.2. Caractérisation morphologique

La figure III.7, montre les images MEB et les spectres EDS correspondants des nanoparticules de Bi obtenues sans et avec 0.05 M de GA. Les images MEB montrent des nanoparticules agglomérées et de morphologies semblables.

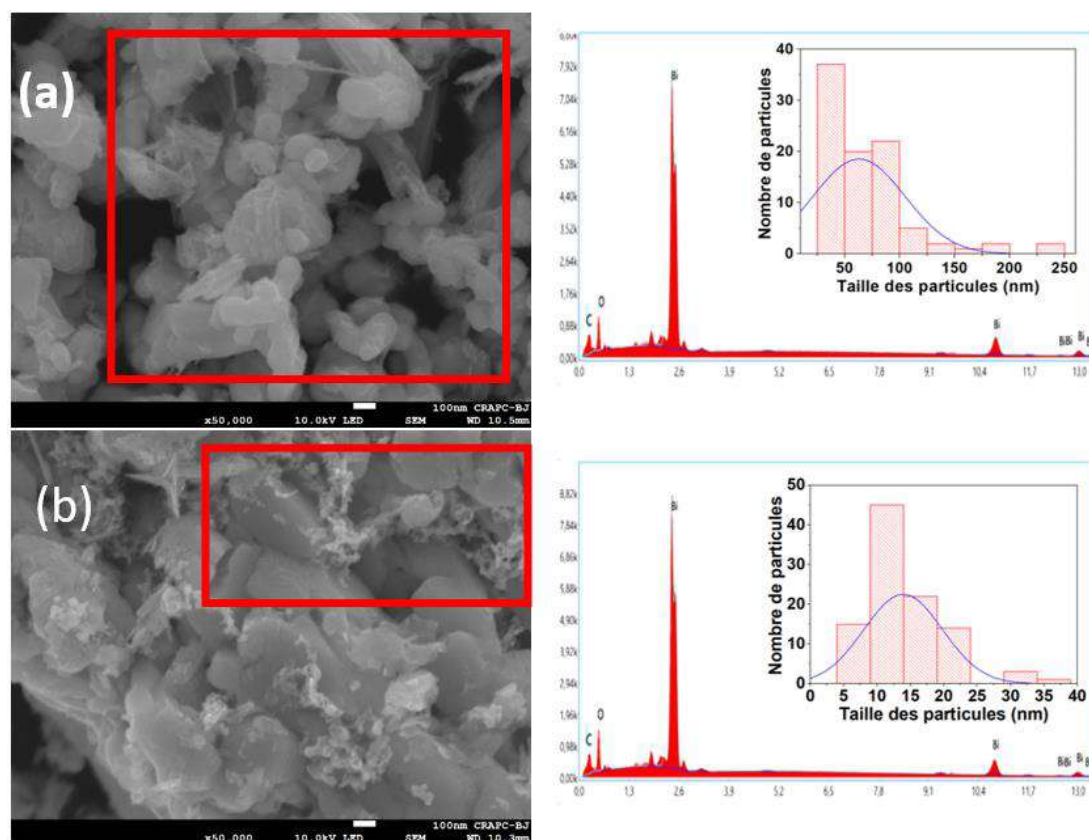


Figure III.7-Images MEB et spectres EDS de nanoparticules de bismuth synthétisées
(a) en absence (0 M) et (b) en présence de la GA (0.05 M).

Cependant, on peut remarquer que les nanoparticules obtenues sans GA ont une large distribution de taille avec une taille moyenne d'environ 63 nm comparée aux nanoparticules synthétisées en présence de 0.05 M en GA (14 nm). Ces observations sont en bon accord avec l'analyse BET où nous avons constaté une augmentation de la surface spécifique et du volume de pores.

Les spectres EDS correspondants à ces deux échantillons révèlent des forts signaux à 2.5 KeV, confirmant la formation du bismuth dans sa nature élémentaire. Deux autres pics de faibles intensités liés au carbone et à l'oxygène résiduel sont également observés.

Les images obtenues par microscopie électronique à transmission (Figure III.8) montrent des NPs agglomérées de tailles entre 59 et 102 nm, pour la poudre synthétisée sans GA (Figure III.8-a). Par contre, celles synthétisées en présence de la GA la taille des nanoparticules varie entre 50 et 87 nm.

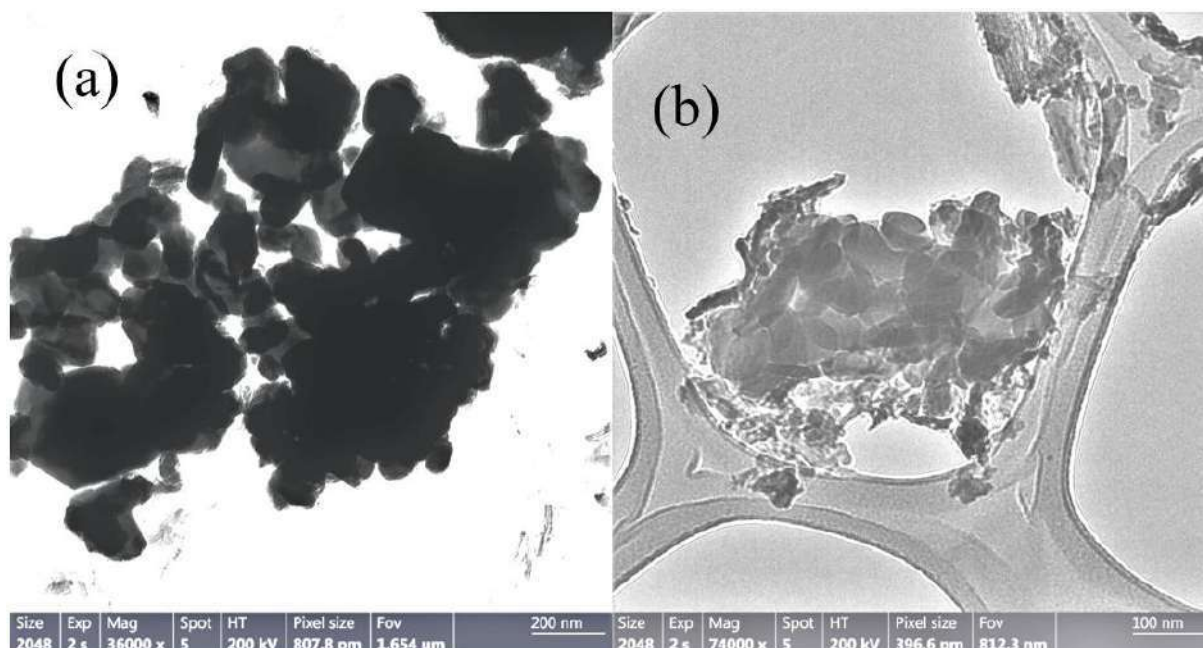


Figure III.8-Images MET des nanoparticules de Bismuth obtenues à (a) 0 M et à (b) 0.05 M de la GA.

III.6. Analyses XPS et ATR des nanoparticules de Bismuth

Afin de confirmer la nature de l'état chimique à la surface des nanopoudres de bismuth, une analyse par spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) a été réalisée. Les spectres XPS des poudres de Bi (Figure III.9-a) présentent les positions d'énergie de liaison attribuées aux éléments Bi, O et C, ce qui confirme l'analyse élémentaire par spectroscopie à dispersion d'énergie des NPs-Bi.

Les énergies de liaison pour la division spin-orbite des deux pics caractéristiques Bi $4f_{5/2}$ et Bi $4f_{7/2}$ sont observées respectivement à 162.3 et 157 eV (Figure III.9-b), ces résultats sont en bon accord avec d'autres résultats rapportés dans la littérature [42-47]. L'énergie de liaison correspondante au pic caractéristique Bi 5d du bismuth métallique est également observée à 26 eV, ce qui est similaire avec la valeur rapportée dans la littérature [48]. D'autre part, l'énergie de liaison enregistrée à 531 eV correspond au pic caractéristique de l'oxygène O 1s, indiquant la présence d'espèces oxydées à la surface des nanoparticules de bismuth.

Les résultats XPS révèlent que les NPs-Bi sont oxydées en surface, ce qui n'a pas pu être vérifié par l'analyse de diffraction de rayons X, car cette technique n'est pas suffisamment sensible pour fournir une telle information.

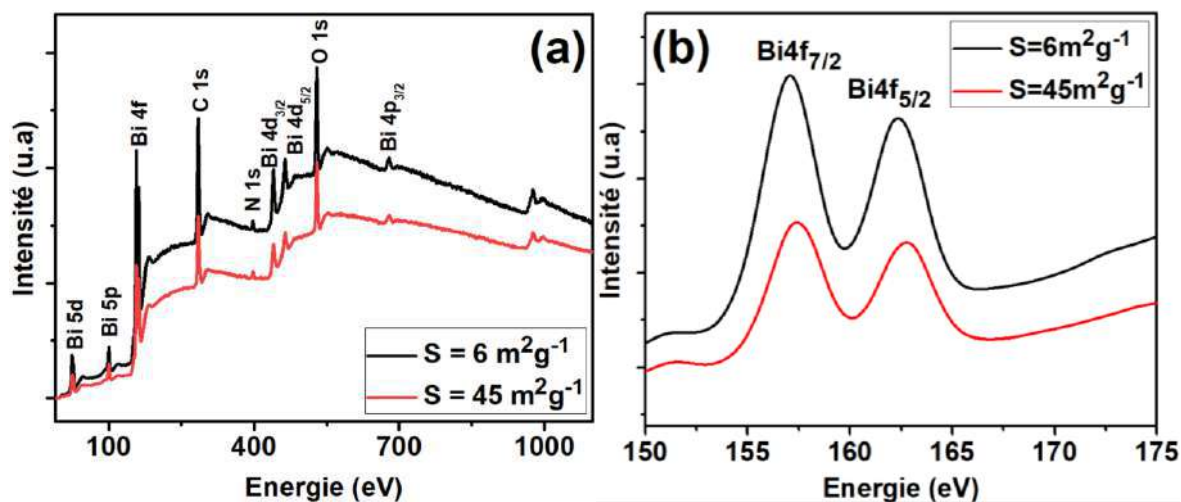


Figure III.9-(a) Spectres XPS des NPs-Bi obtenues sans ($S = 6 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) et avec 0.05 M de la GA ($S = 45 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) et (b) Agrandissement du spectre XPS autour de 150 et 175 eV.

Une caractérisation supplémentaire a été réalisée à l'aide de La Spectroscopie Infrarouge par Réflexion Totale Atténuée (ATR) pour étudier de plus près la composition chimique de la surface du bismuth et sa transformation lors de l'ajout du GA.

La Figure III.10 montre les spectres ATR du GA et des NPs-Bi synthétisées sans et avec 0.5 M de GA. Le spectre ATR de la GA pur (Figure III.10-a) montre plusieurs pics caractéristiques. Un large pic à 3330 cm^{-1} attribué aux vibrations d'étirement de la liaison $O - H$ [49]. Le pic enregistré autour de 2929 cm^{-1} peut être attribué à la vibration d'étirement de $C - H$ [49,50]. La vibration de la double liaison $C = O$ est située à 1635.86 cm^{-1} [49]. Les pics observés aux positions 1394 cm^{-1} et 1253 cm^{-1} sont attribués au mode de vibration $N - H$ [37,51]. Une forte bande à 1020 cm^{-1} est due à la vibration d'étirement du $C - O$ [49]. Enfin, la bande notée à 417 cm^{-1} peut être attribuée à la liaison $C - N - C$ [37].

D'après la littérature [52-54] les liaisons $Bi - O$ sont situées à 840, 620, 532, 470 cm^{-1} . Les spectres des NPs-Bi obtenus sans ajout de GA (Figure III.10-b) ne montrent que les pics caractéristiques affectés à la vibration d'étirement de $Bi - O$. Comparés aux spectres infrarouges de GA purs et de Bi-NPs obtenues sans GA, les spectres ATR correspondants aux NPs-Bi synthétisées avec 0.05 M en GA (Figure III.10-c) montrent la liaison caractéristique du Bi-O et celles attribuées à la molécule de GA. Ces observations indiquent que les molécules GA sont adsorbées à la surface des Bi-NPs conférant une stabilité colloïdale, ce qui est en bon accord avec l'étude de stabilité des NPs-Bi en solution. Le résultat ATR suggère que l'oxyde de bismuth peut être produit sous une forme amorphe.

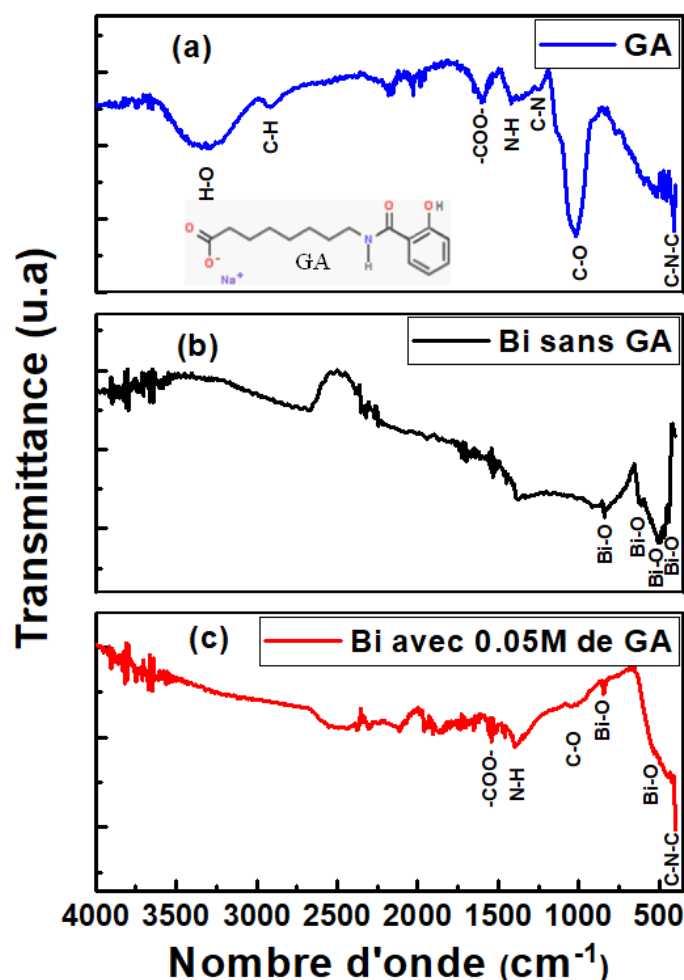


Figure III.10-Spectres ATR de (a) GA pur, et des NPs-Bi obtenus (b) avec 0 M en GA et (c) avec 0.05 M en GA.

III.7. Propriétés optiques

III.7.1. Analyse en phase liquide

Les mesures d'absorption des NPs-Bi obtenues sans et avec 0.05 M en GA (phase liquide) ont été réalisées dans la gamme des longueurs d'onde allant de 220 à 500 nm, comme le montre la figure III.11. Un seul pic d'absorption est apparu à environ 289 nm, qui s'est déplacé vers 275 nm avec l'augmentation de la surface spécifique des NPs-Bi.

JIAO et al. [55], ont montré que les nanosphères de Bi réagissent à la lumière visible et présentent deux pics d'absorption autour de 266 et 390 nm, respectivement. Les pics observés peuvent être liés aux résonances optiques des NPs-Bi [56,57], résultant des effets de résonance plasmonique de surface localisée (LSPR). En raison de sa structure électronique spécifique, l'effet LSPR a déjà été mis en évidence pour le bismuth métallique dans la littérature [58,59].

En effet, l'excitation collective des électrons libres dans les NPs-Bi conduit à un phénomène localisé de résonance plasmonique de surface, pouvant conduire à une forte résonance d'absorption optique d'ondes lumineuses [56]. Le phénomène SPR dans la longueur d'onde UV-Vis dû à la réponse optique des NPs-Bi a été largement exploité dans le domaine de la photocatalyse plasmonique [60,61].

Le pic LSPR observé dans ce travail est similaire à celui rapporté par MA et al. [62] et BOUDINAR et al. [58] dans laquelle les Bi-NPs produisent généralement à une bande de résonance plasmonique prononcée dans les domaines UV et visible.

De plus, on peut noter un déplacement du pic d'absorption vers les courtes longueurs d'onde et le pic devient moins large ce qui indique que la taille des NPs est plus petite. Le déplacement du pic SPR vers les petites longueurs d'onde (de 289 à 275 nm) peut être attribué à la fois à la diminution de la taille des cristallites [37,63] et à l'augmentation de la surface spécifiques des NPs-Bi.

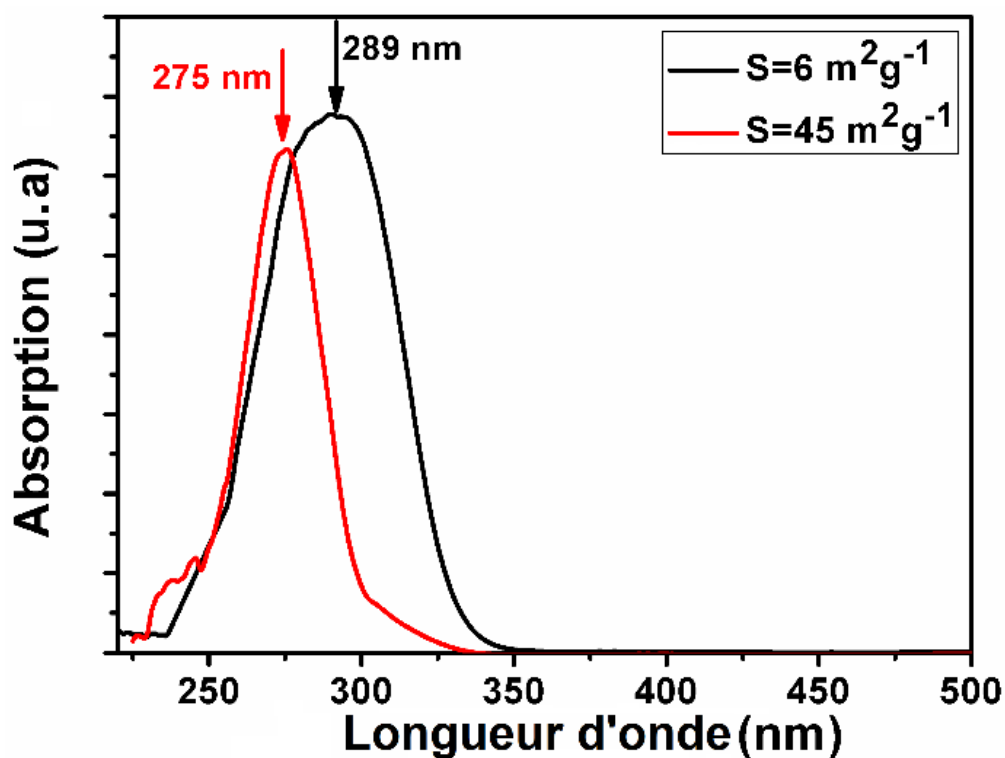


Figure III.11-Spectres d'absorption de nanoparticules colloïdales de bismuth synthétisées sans GA ($S = 6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) et avec 0.05 M GA ($S = 45 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$).

III.7.2. Analyse en phase solide

A titre comparatif, des mesures d'absorbance des NPs de bismuth en phase solide ont été réalisées dans la région UV-visible de 220 à 900 nm (Figure III.12). Plusieurs pics d'absorption sont observés, autour de 330 nm, 395 nm et 449 nm, et une légère augmentation de l'absorbance à partir de 290 nm jusqu'à 900 nm est notée avec l'augmentation de la surface spécifique des NPs de bismuth.

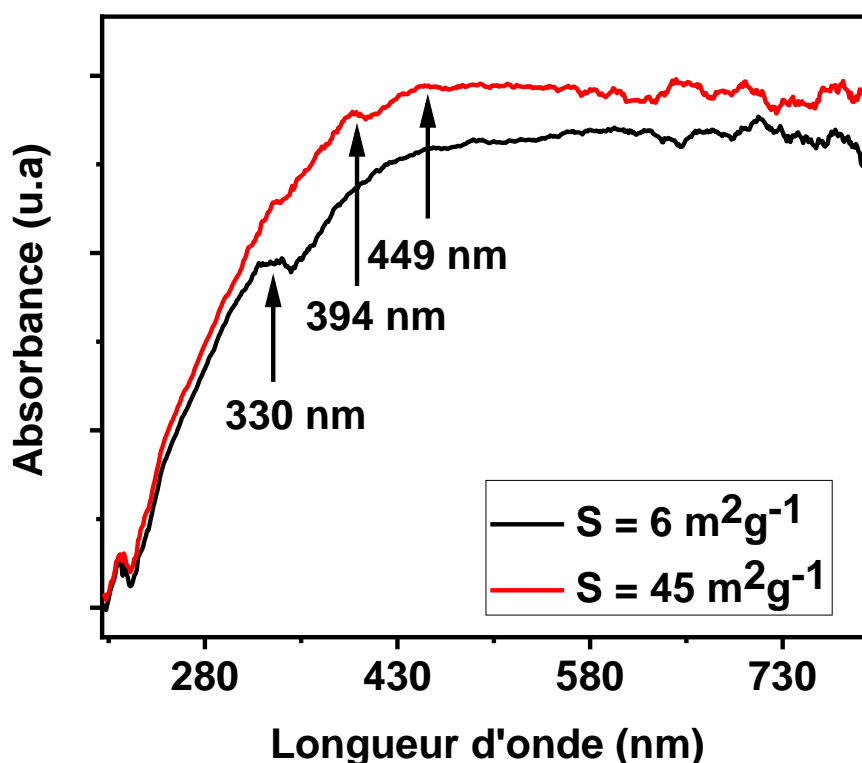


Figure III.12-Spectres d'absorption UV-Vis des nanopoudres de bismuth (avec $S = 6$ et $45 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

III.7.3. Photoluminescence des nanoparticules de Bismuth

Ces dernières années, la spectroscopie de photoluminescence a été largement utilisée pour mettre en évidence l'effet SPR dans les nanoparticules [64-67].

La figure III.13 montre les spectres d'émission enregistrés sur les nanoparticules de bismuth synthétisées sans et avec ajout de 0.05 M de GA.

Les deux échantillons présentent une large bande de forte intensité localisée à 600 et 671 nm, respectivement pour des excitations de 400 et 450 nm, correspondantes à la transition $^2D_{5/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$ [65,68].

D'autre part, nous pouvons remarquer que l'intensité d'émission est légèrement influencée par l'ajout de GA. Ceci peut être expliqué par le fait que les NPs-Bi synthétisées en présence de 0.05 M de GA ($S = 45 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) possèdent une surface spécifique élevée, ce qui conduit à une forte émission. Le même comportement a été observé par d'autres auteurs [65,68].

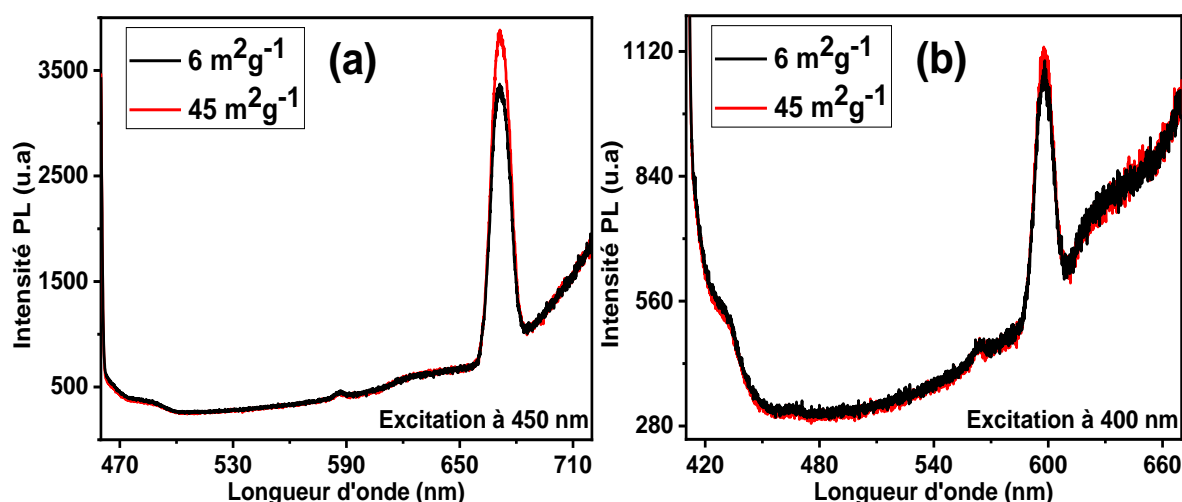


Figure III.13-Spectres de photoluminescence des nanopoudres de bismuth ($6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et $45 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Longueurs d'onde d'excitation de (a) 450 nm et (b) 400 nm.

Ce résultat montre que les NPs-Bi sont photoluminescentes dans le domaine visible, ce qui ouvre des perspectives intéressantes pour leur utilisation dans des applications telles que la catalyse plasmonique, la détection optique et d'autres domaines de la photonique.

III.8. Analyse granulométrique

Le diamètre hydrodynamique des NPs-Bi colloïdales préparées sans et avec 0.05 GA, est mesuré avec un granulomètre laser (Figure III.14). Comme nous pouvons l'observer, la dispersion colloïdale des NPs-Bi dans l'eau présente un large domaine de distribution granulométrique allant de 18 à 1550 nm et de 15 à 345 nm pour les NPs-Bi synthétisées sans et avec 0.5 M de GA correspondant à des tailles moyennes de particules de 130 et 115 nm respectivement (les courbes correspondent à des NPs-Bi fraîchement dispersées (0 h)).

La stabilité des NPs-Bi en suspension au cours du temps a été également évaluée par le diamètre hydrodynamique. Dans le cas des NPs-Bi obtenues sans ajout de GA, l'analyse granulométrique hydrodynamique réalisée après 24 h montre une augmentation de la taille moyenne des particules (220 nm) et l'apparition d'une nouvelle classe de distribution granulométrique autour de 4100 nm. En revanche, une légère augmentation

du diamètre hydrodynamique a été observée en présence de GA (120 nm) après 144 h. Cette différence peut être attribuée à la couche d'hydratation environnante et aux molécules de la GA adsorbées à la surface des NPs-Bi, qui confèrent une bonne stabilité colloïdale aux nanoparticules et maintenir leur taille. D'autre part, une différence significative entre la taille des particules observée par les images FE-SEM (63 nm, 14 nm) et la taille hydrodynamique (220 nm, 120 nm) mesurée par le granulomètre laser. Cela pourrait être dû principalement au fait que l'analyse effectuée détermine le volume hydrodynamique des particules, ce qui est souvent rapporté dans la littérature [69,70].

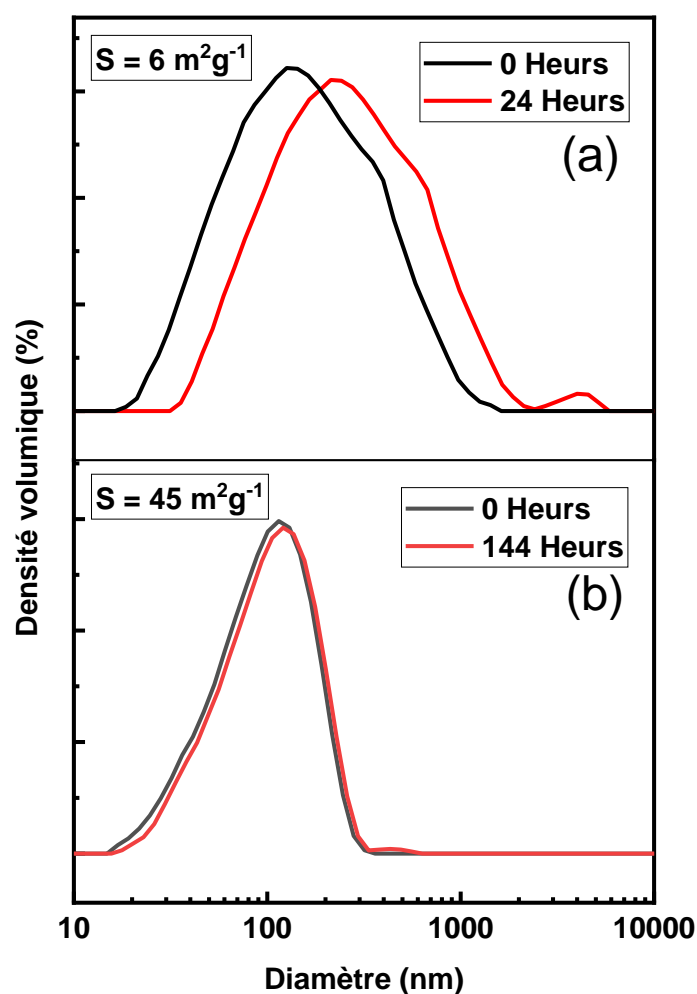


Figure III.14-Distribution granulométrique hydrodynamique des NPs-Bi synthétisés
(a) sans GA ($S = 6 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) et (b) avec 0.05 M en GA ($S = 45 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$).

III.9. Etude de la réactivité photocatalytique des nanoparticules de Bismuth

III.9.1. Photostabilisation de 2-aminophénol

La performance d'un catalyseur est fortement influencée par sa surface spécifique. Une surface spécifique élevée assure une zone de contact importante entre le catalyseur et le milieu environnant, ce qui favorise l'interaction entre les réactifs et, par conséquent, l'efficacité de la réaction.

Les aminophénols sont utilisés comme intermédiaires dans les industries pharmaceutique, chimique et de teinture [71]. Il existe trois types d'aminophénols, caractérisés par des couleurs différentes (2-AP, 3-AP et 4-AP). Ils sont solubles dans divers solvants [71].

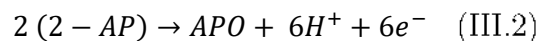
Dans cette partie, la photo-stabilisation ou l'inhibition de l'oxydation de 2-aminophénol (2-AP) en 2-amino-3H-phénoxazin-3-one ($C_{12}H_8N_2O_2$ ou APO) par des NPs-Bi a été évaluée sous irradiation UV.

La concentration de 2-AP dans la solution est de 5 mM, avec un pH initial de 6.5. La solution de 2-AP a été placée dans une cellule en verre à double paroi qui permet de maintenir la température à 35°C, afin de simuler la chaleur du soleil. Ensuite, la solution est exposée à l'irradiation UV, sans et avec ajout des NPs-Bi (0.2 g.l^{-1}). Chaque heure, un prélèvement de la solution a été effectué, suivi d'une mesure par spectromètre UV-Visible. Selon la littérature [72,73] les pics caractéristiques du 2-AP et de l'APO sont localisés à 280 et à 435 nm respectivement.

Les figures III.15-a, 15-b, et 15-c montrent la superposition des spectres UV-Vis correspondant au 2-AP soumis à une irradiation UV en absence et en présence des NPs-Bi de surfaces spécifiques de $S = 6 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et $S = 45 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, respectivement.

Comme on peut le voir sur la figure III.15-a, la concentration de 2AP diminue, tandis que la concentration APO augmente avec le temps d'irradiation. Après 1 heure d'irradiation, nous pouvons remarquer que l'oxydation 2-AP vers l'APO commence, ce qui implique la dégradation du produit initial. Au fur et à mesure que le temps

d'irradiation augmente, le pic caractéristique de 2-AP disparaît et l'intensité du pic d'APO continue d'augmenter, ce qui indique sa formation au cours du temps. L'oxydation du 2AP en APO peut être donnée par la réaction suivante [72] :



En présence des Bi-NPs, on observe une grande stabilité des deux composés, avec presque aucun changement dans l'intensité et la position des pics caractéristiques de 2-AP et d'APO, notamment en présence des NPs-Bi de surface spécifique plus élevée $S = 45 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Figure III.15-c). Le changement de couleur de la solution, avant et après l'expérience photocatalytique, en absence et en présence des NPs-Bi, est visible sur les images optiques (Figure III.15-d).

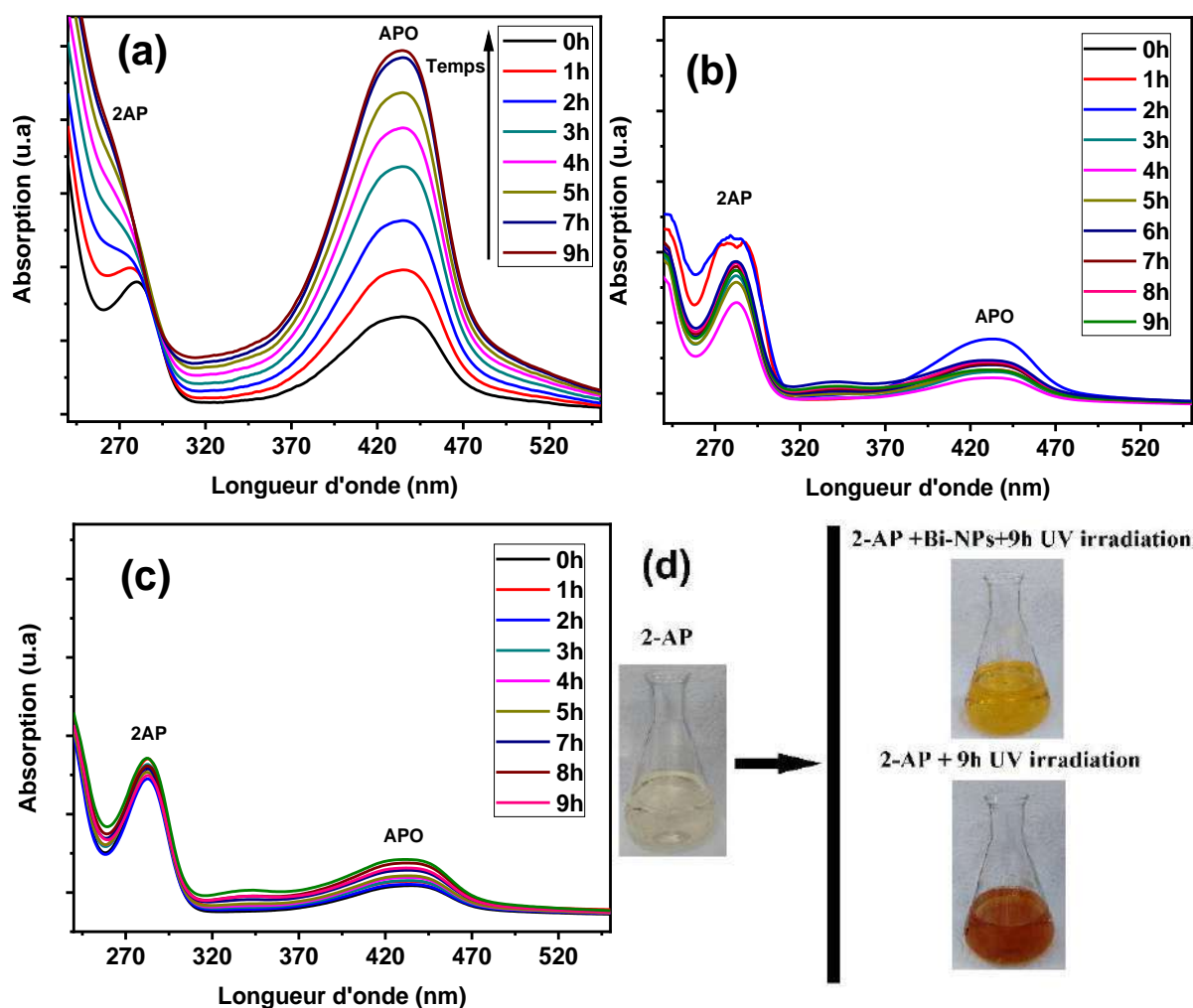


Figure III.15-Spectres d'absorbance UV-Vis de 2-AP (a) en absence et en présence des nanoparticules de bismuth : (b) ($S = 6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) (c) ($S = 45 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et (d) Photographie numérique de la solution de 2-AP.

III.9.2. Taux de photostabilisation

Pour mieux illustrer les performances de stabilisation des NPs-Bi, nous avons tracé la variation relative des pics d'absorption du 2-AP et de l'APO ($\Delta A/A$) en fonction du temps d'irradiation UV, tant en absence qu'en présence des NPs-Bi. Ces performances de photo-stabilisation sont représentées sur la Figure III.16 (a et b).

La variation de photo-stabilisation est estimée à partir de l'équation suivante :

$$\text{Variation (\%)} = \frac{\Delta A}{A} \times 100 \quad (\text{III.3})$$

Où A est l'intensité des pics, A_0 est l'intensité du pic initial et $\Delta A = abs(A - A_0)$ est la variation absolue.

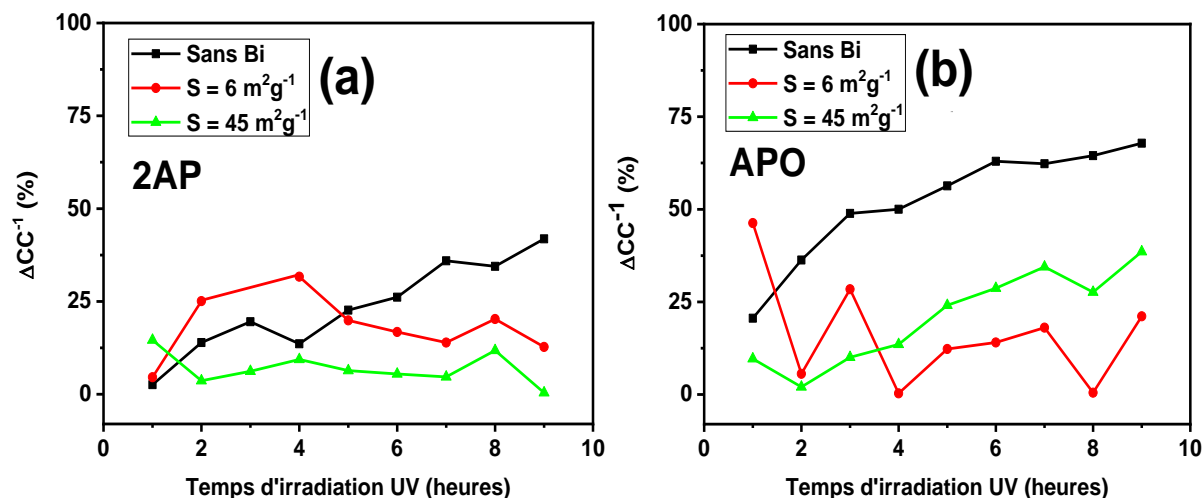


Figure III.16-Efficacité de Photo-stabilisation sous irradiation UV de (a) APO et (b) 2AP.

Comme nous pouvons le voir sur la figure III.16 (a), une variation significative qui augmente jusqu'à environ 42 % a été constatée en absence des NPs-Bi. En présence des NPs-Bi de surface spécifique de 6 m².g⁻¹, la variation relative diminue à environ 12 %, et à environ 2 % en présence des NPs-Bi de surface spécifique plus élevée (45 m².g⁻¹) après 9 heures d'irradiation UV.

Ces observations peuvent être attribuées simultanément à l'augmentation de la surface des nanoparticules de bismuth, facilitant ainsi l'absorption des rayons UV, ainsi qu'à l'effet de résonance plasmonique de surface (LSPR) des NPs-Bi, qui se manifeste à une longueur d'onde similaire à celle du 2-AP (~280 nm).

En fait, lorsque les NPs-Bi sont éclairées par la lumière UV, les électrons libres du métal commencent à osciller. Lorsque la fréquence d'oscillation des électrons est égale à celle de la lumière UV, le système de la surface d'électrons entre en résonance, ce qui induit une forte absorption de l'onde lumineuse incidente. Dans le cas des NPs-Bi en solution, la résonance du plasmon est localisée pour des longueurs d'onde autour de 275 et 289 nm (Figure III.11) et l'émission de la source UV est de 365 nm. La forte absorption de la

lumière UV par les nanoparticules de bismuth conduit à la diminution du taux d'oxydation du 2-AP.

Dans le cas de cette étude, l'effet plasmonique des NPs-Bi peut jouer un rôle crucial dans l'inhibition de la formation d'APO sous irradiation UV.

Conclusion

Dans ce chapitre, les NPs-Bi ont été synthétisées par réduction chimique, en utilisant le NaBH_4 comme agent réducteur et la GA comme agent stabilisant.

L'ensemble des caractérisations effectuées sur les NPs-Bi, ont permis de conclure les points suivants :

- L'ajout de la GA dans le bain de synthèse a joué un rôle crucial dans la stabilisation des nanoparticules de bismuth en suspension.
- Une concentration optimale de 0.05 M en GA a conduit à la formation des NPs-Bi de surface spécifique la plus élevée ($45 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), un volume de pores le plus élevé et un rayon de pores plus petit.
- La caractérisation structurale par diffraction de rayons X a montré la formation d'une seule phase cristalline de bismuth.
- Les images au microscope électronique à balayage et en transmission ont montré une morphologie régulière et uniforme des nanoparticules de bismuth, tandis que l'analyse par spectroscopie EDX a confirmé la formation du bismuth dans sa nature élémentaire.
- Les mesures d'absorbance ont révélé des pics d'absorption caractéristiques des Bi-NPs, qui peuvent être attribués aux effets de résonance plasmonique de surface localisée.
- Les analyses XPS et ATR suggèrent que l'oxyde de bismuth peut être produit sous forme amorphe.

- L'effet SPR des NPs-Bi a été exploité pour la stabilisation du 2-aminophéno. Il a été constaté que les NPs-Bi sont de bons candidats pour la stabilisation du 2-AP sous irradiation UV.

Références

- [1] A. L. BROWN, P. C. NAHA, V. BENAVIDES-MONTES, H. I. LITT, A. M. GOFORTH, D. P. CORMODE, Synthesis, X-ray opacity, and biological compatibility of ultra-high payload elemental bismuth nanoparticle X-ray contrast agents. *Chemistry of Materials*, 2014, vol. 26, no 7, p. 2266-2274.
- [2] G. CAO, C. JIANG, S. CAI, Y. CHEN, Y. XING, J. XU, H. ZHANG, X. CHEN and Y. TIAN, Oxidation-Resistant Metallic Bismuth Nanoparticles for Electrically Conductive Adhesives. *ACS Applied Nano Materials*, 2023, vol. 6, no 18, p. 16343-16352.
- [3] L. TORRISI, N. RESTUCCIA, L. SILIPIGNI, S. CUZZOCREA and M. CORDARO, Synthesis of bismuth nanoparticles for biomedical applications, *Atti della Accademia Peloritana dei Pericolanti-Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali*, 2019, vol. 97, no S2, p. 12.
- [4] B. WEI, X. ZHANG, C. ZHANG, Y. JIANG, Y. Y. FU, C. YU, S. K. SUN and X. P. YAN, Facile synthesis of uniform-sized bismuth nanoparticles for CT visualization of gastrointestinal tract in vivo. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, vol. 8, no 20, p. 12720-12726.
- [5] P. X. LU, M. ZHANG, W. J. ZOU, C. KONG, Electronic structure, lattice dynamics, and thermoelectric properties of bismuth nanowire from first-principles calculation. *Journal of Materials Research*, 2017, vol. 32, no 12, p. 2405-2413.

- [6] H. YU, H. GUO, Y. WANG and L. ZHANG, Bismuth nanomaterials as contrast agents for radiography and computed tomography imaging and their quality/safety considerations. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology*, 2022, vol. 14, no 6, p. e1801.
- [7] Y. LIU and Y. YANG, A study on the electromagnetic properties of graphite/bismuth/bismuth oxide-coated composites, *Textile Research Journal*, 2021, vol. 91, no 17-18, p. 1986-1998.
- [8] H. ZHAO, J. WANG, X. LI, Y. LI, C. LI, X. WANG, J. WANG, S. GUAN, Y. XU, G. DENG, Y. CHEN, J. LU, X. LIU, A biocompatible theranostic agent based on stable bismuth nanoparticles for X-ray computed tomography/magnetic resonance imaging-guided enhanced chemo/photothermal/chemodynamic therapy for tumours. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, vol. 604, p. 80-90.
- [9] N. N. YUE, H. M. XU, J. XU, M. Z. ZHU, Y. ZHANG, C. M. TIAN, Y. Q. NIE, J. YAO, Y. J. LIANG, D. F. LI and L. S. WANG, Application of nanoparticles in the diagnosis of gastrointestinal diseases: a complete future perspective, *International Journal of Nanomedicine*, 2023, p. 4143-4170.
- [10] M. R. NEUMAN and W. H. KO, Dependence of the conductivity of thin polycrystalline bismuth films on crystalline grain size, *Journal of Applied Physics*, 1966, vol. 37, no 8, p. 3327-3328.
- [11] T. L. REUS, T. N. MACHADO, A. G. BEZERRA, B. H. MARCON, A. C. P. CAMPOS, C. KULIGOVSKI, A. M. DE AGUIAR, B. DALLAGIOVANNA, Dose-dependent cytotoxicity of bismuth nanoparticles produced by LASiS in a reference mammalian cell line BALB/c 3T3, *Toxicology in Vitro*, 2018, vol. 53, p. 99-106.
- [12] E. SABBIONI, F. GROPPI, M. DI GIOACCHINO, C. PETRARCA and S. MANENTI, Metallobiochemistry of ultratrace levels of bismuth in the rat II. Interaction of 205Bi^+ 206Bi^{3+} with tissue, intracellular and molecular components, *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 2021, vol. 68, p. 126752.

- [13] V. V. MAKHI, A. AHMAD, et B. B. CHAUGULE, Effect of bismuth, gadolinium, and cadmium nanoparticles on biomass, carotenoid, and lipid content of *Dunaliella salina* (Dunal) Teodoresco, *Current Microbiology*, 2022, vol. 79, p. 1-6.
- [14] Y. LIANG, J. MANIOUDAKIS, J. R. MACAIRAN, M. S. ASKARI, P. FORGIONE and R. NACCACHE, Facile aqueous-phase synthesis of an ultrasmall bismuth nanocatalyst for the reduction of 4-nitrophenol, *ACS omega*, 2019, vol. 4, no 12, p. 14955-14961.
- [15] Z. ZHANG, M. CHI, G. M. VEITH, P. ZHANG, D. A. LUTTERMAN, J. ROSENTHAL, S. H. OVERBURY, S. DAI and H. ZHU, Rational design of Bi nanoparticles for efficient electrochemical CO_2 reduction : the elucidation of size and surface condition effects, *Acs Catalysis*, 2016, vol. 6, no 9, p. 6255-6264.
- [16] C. A. UNSWORTH, B. COULSON, V. CHECHIK and R. E. DOUTHWAITE, Aerobic oxidation of benzyl alcohols to benzaldehydes using monoclinic bismuth vanadate nanoparticles under visible light irradiation : Photocatalysis selectivity and inhibition, *Journal of catalysis*, 2017, vol. 354, p. 152-159.
- [17] C. GOMEZ, G. HALLOT, S. LAURENT and M. PORT, Medical applications of metallic bismuth nanoparticles. *Pharmaceutics*, 2021, vol. 13, no 11, p. 1793.
- [18] X. YU, A. LI, C. ZHAO, K. YANG, X. CHEN, W. LI, Ultrasmall semimetal nanoparticles of bismuth for dual-modal computed tomography/photoacoustic imaging and synergistic thermoradiotherapy. *ACS nano*, 2017, vol. 11, no 4, p. 3990-4001.
- [19] N. ZHANG, J. QIU, G. DONG, Z. YANG, Q. ZHANG, M. PENG, Broadband tunable near-infrared emission of Bi-doped composite germanosilicate glasses, *Journal of Materials Chemistry*, 2012, vol. 22, no 7, p. 3154-3159.
- [20] S. V. FIRSTOV, S. V. ALYSHEV, K. E. RIUMKIN, A. M. KHEGAI, A. V. KHARAKHORDIN, M. A. MELKUMOV, E. M. DIANOV, Laser-active fibers doped with bismuth for a wavelength region of 1.6–1.8 μm , *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2018, vol. 24, no 5, p. 1-15.

- [21] S. V. FIRSTOV, A. M. KHEGAI, A. V. KHARAKHORDIN, S. V. ALYSHEV, E. G. FIRSTOVA, Y. J. OSOSKOV, M. A. MELKUMOV, L. D. ISKHAKOVA, E. B. EVLAMPIEVA, A. S. LOBANOV, M. V. YASHKOV and A. N. GURYANOV, Compact and efficient O-band bismuth-doped phosphosilicate fiber amplifier for fiber-optic communications, *Scientific Reports*, 2020, vol. 10, no 1, p. 11347.
- [22] A. L. VEGA-JIMÉNEZ, A. ALMAGUER-FLORES, M. FLORES-CASTAÑEDA, E. CAMPS, M. URIBE-RAMÍREZ, O. G. AZTATZI-AGUILAR and A. DE VIZCAYA-RUIZ, Bismuth subsalicylate nanoparticles with anaerobic antibacterial activity for dental applications, *Nanotechnology*, 2017, vol. 28, no 43, p. 435101.
- [23] S. S. HASSAN, R. M. S. AL-HADDAD and K. A. HUBEATIR, Temperature effects on the optical properties of bismuth nanoparticles prepared by PLAL for antibacterial activity, *Int. J. Nanoelectron. Mater*, 2022, vol. 16, p. 1-12.
- [24] C. LIU, L. ZHANG, X. CHEN, S. LI, Q. HAN, L. LI and C. WANG, Biomolecules-assisted synthesis of degradable bismuth nanoparticles for dual-modal imaging-guided chemo-photothermal therapy, *Chemical Engineering Journal*, 2020, vol. 382, p. 122720.
- [25] R. VAZQUEZ-MUNOZ, M. J. ARELLANO-JIMENEZ, and J. L. LOPEZ-RIBOT, Fast, facile synthesis method for BAL-mediated PVP-bismuth nanoparticles, *Methods X*, 2020, vol. 7, p. 100894.
- [26] Y. J. WU, H. P. FU, R. Y. HONG, Y. ZHENG and D. G. WEI, Influence of surfactants on co-precipitation synthesis of Bi-YIG particles, *Journal of alloys and compounds*, 2009, vol. 470, no 1-2, p. 497-501.
- [27] A. P. REVERBERI, M. VOCCIANTE, M. SALERNO, V. CARATTO, and B. FABIANO, Bi Nanoparticles Synthesis by a Bottom-up Wet Chemical Process, *CET Journal-Chemical Engineering Transactions*, 2019, vol. 73.
- [28] J. C. BULMAHN, G. TIKHONOWSKI, A. A. POPOV, A. KUZMIN, S. M. KLIMENTOV, A. V. KABASHIN and P. N. PRASAD, Laser-ablative synthesis of

- stable aqueous solutions of elemental bismuth nanoparticles for multimodal theranostic applications, *Nanomaterials*, 2020, vol. 10, no 8, p. 1463.
- [29] C. VAN DER HORST, B. SILWANA, E. IWUOHA and V. SOMERSET, Synthesis and characterization of bismuth-silver nanoparticles for electrochemical sensor applications, *Analytical Letters*, 2015, vol. 48, no 8, p. 1311-1332.
- [30] Y. ZHAO, Z. ZHANG and H. DANG, A simple way to prepare bismuth nanoparticles, *Materials Letters*, 2004, vol. 58, no 5, p. 790-793.
- [31] R. G. T. ROSA, C. DE ARAUJO DUARTE, W. H. SCHREINER, N. P. MATTOSO FILHO, A. G. BEZERRA JR, A. BARISON and F. M. M. OCAMPOS, Structural, morphological and optical properties of Bi NPs obtained by laser ablation and their selective detection of L-cysteine, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014, vol. 457, p. 368-373.
- [32] X. CHEN, S. CHEN, W. HUANG, J. ZHENG and Z. LI, Facile preparation of Bi nanoparticles by novel cathodic dispersion of bulk bismuth electrodes, *Electrochimica acta*, 2009, vol. 54, no 28, p. 7370-7373.
- [33] Y. W. WANG, B. H. HONG and K. S. KIM, Size control of semimetal bismuth nanoparticles and the UV-Visible and IR absorption spectra, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, vol. 109, no 15, p. 7067-7072.
- [34] L. TORRISI, L. SILIPIGNI, N. RESTUCCIA, S. CUZZOCREA, M. CUTRONEO, F. BARRECA, B. FAZIO, G. DI MARCO and S. GUGLIELMINO, Laser-generated bismuth nanoparticles for applications in imaging and radiotherapy, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2018, vol. 119, p. 62-70.
- [35] L. I. VERA-ROBLES, L. ESCOBAR-ALARCÓ N, M. PICQUART, J. L. HERNÁNDEZ-POZOS and E. HARO-PONIATOWSKI, A biological approach for the synthesis of bismuth nanoparticles: using thiolated M13 phage as scaffold, *Langmuir*, 2016, vol. 32, no 13, p. 3199-3206.

- [36] W. WU, X. KONG, C. ZHANG, Y. HUA and Y. CHEN, Improving the stability of wheat gliadin nanoparticles—Effect of gum arabic addition. *Food Hydrocolloids*, 2018, vol. 80, p. 78-87.
- [37] R. C. QUINTANILHA, E. S. ORTH, A. GREIN-IANKOVSKI, I. C. RIEGEL-VIDOTTI and M. VIDOTTI, The use of gum Arabic as “Green” stabilizer of poly (aniline) nanocomposites: A comprehensive study of spectroscopic, morphological and electrochemical properties. *Journal of colloid and interface science*, 2014, vol. 434, p. 18-27.
- [38] N. SOLTANI, E. SAION, M. ERFANI, K. REZAEI, G. BAHMANROKH, G. P. C. DRUMMEN, A. BAHRAMI and M. Z. HUSSEIN, Influence of the polyvinyl pyrrolidone concentration on particle size and dispersion of ZnS nanoparticles synthesized by microwave irradiation. *International journal of molecular sciences*, 2012, vol. 13, no 10, p. 12412-12427.
- [39] K. S. W. SING, D. H. EVERETT, R. A. W. HAUL, L. MOSCOU, R. A. PIEROTTI, J. ROUQUEROL and T. SIEMIENIEWSKA, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984), *Pure and applied chemistry*, 1985, vol. 57, no 4, p. 603-619.
- [40] G. H. HWANG, W. K. HAN, S. J. KIM, S. J. HONG, J. S. PARK, H. J. PARK and S. G. KANG, An electrochemical preparation of bismuth nanoparticles by reduction of bismuth oxide nanoparticles and their application as an environmental sensor, *Journal of Ceramic Processing Research*, 2009, vol. 10, no 2, p. 190-194.
- [41] P. SCHERRER, Bestimmung der Grosse und inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Rontgenstrahlen, *Nach Ges Wiss Gottingen*, 1918, vol. 2, p. 8-100.
- [42] S. GAUTAM, V. AGGARWAL, B. SINGH, V. P. S. AWANA, R. GANESAN and S. S. KUSHVAHA, Signature of weak-antilocalization in sputtered topological insulator Bi₂Se₃ thin films with varying thickness, *Scientific Reports*, 2022, vol. 12, no 1, p. 9770.

- [43] V. SIMON, M. TODEA, A. F. TAKÁCS, M. NEUMANN, and S. SIMON, XPS study on silica–bismuthate glasses and glass ceramics. *Solid state communications*, 2007, vol. 141, no 1, p. 42-47.
- [44] M. BERNECHEA, Y. CAO and G. KONSTANTATOS, Size and bandgap tunability in Bi₂S₃ colloidal nanocrystals and its effect in solution processed solar cells, *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, vol. 3, no 41, p. 20642-20648.
- [45] S. TEN HAAF, B. BALKE, C. FELSER and G. JAKOB., Hard x-ray photoemission spectroscopy of Bi₂S₃ thin films, *Journal of Applied Physics*, 2012, vol. 112, no 5.
- [46] J. GRIGAS, E. TALIK and V. LAZAUSKAS, X-ray photoelectron spectra and electronic structure of Bi₂S₃ crystals, *physica status solidi (b)*, 2002, vol. 232, no 2, p. 220-230.
- [47] C. RONGEAT, M. A. REDDY, T. DIEMANT, R. J. BEHM and M. FICHTNER, Development of new anode composite materials for fluoride ion batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, vol. 2, no 48, p. 20861-20872.
- [48] Y. LIANG, J. MANIOUDAKIS, J. R. MACAIRAN, M. S. ASKARI, P. FORGIONE and R. NACCACHE, Facile aqueous-phase synthesis of an ultrasmall bismuth nanocatalyst for the reduction of 4-nitrophenol, *ACS omega*, 2019, vol. 4, no 12, p. 14955-14961.
- [49] H. Espinosa-Andrews, O. Sandoval-Castilla, H. Vázquez-Torres, E. J. Vernon-Carter and C. Lobato-Calleros, Determination of the gum Arabic–chitosan interactions by Fourier Transform Infrared Spectroscopy and characterization of the microstructure and rheological features of their coacervates, *Carbohydrate Polymers*, 2010, vol. 79, no 3, p. 541-546.
- [50] X. JIANG, N. ELLIS and Z. ZHONG, Characterization of pyrolytic lignin extracted from bio-oil, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2010, vol. 18, no 6, p. 1018-1022.
- [51] N. JONATHAN, The infrared and Raman spectra and structure of acrylamide, *Journal of Molecular Spectroscopy*, 1961, vol. 6, p. 205-214

- [52] S. D. ABRAHAM, S. T. DAVID, R. B. BENNIE, C. JOEL and D. S. KUMAR, Eco-friendly and green synthesis of BiVO₄ nanoparticle using microwave irradiation as photocatalyst for the degradation of Alizarin Red S, *Journal of Molecular Structure*, 2016, vol. 1113, p. 174-181.
- [53] I. RAMLI, C. M. TZE and T. Y. HIN, Effect of sodium hydroxide concentration on the physico-chemical characteristic of α -Bi₂O₃ nanocrystals, *Solid State Science and Technology*, 2007, vol. 15, no 1, p. 30-42.
- [54] S. KOÇYIĞIT, Ö. GÖKMEN, S. TEMEL, A. AYTIMUR, İ. USLU and S. H. BAYARI, Structural investigation of boron undoped and doped indium stabilized bismuth oxide nanoceramic powders, *Ceramics International*, 2013, vol. 39, no 7, p. 7767-7772.
- [55] Z. JIAO, M. SHANG, J. LIU, G. LU, X. WANG and Y. BI, the charge transfer mechanism of Bi modified TiO₂ nanotube arrays: TiO₂ serving as a “charge-transfer-bridge”, *Nano Energy*, 2017, vol. 31, p. 96-104.
- [56] J. TOUDERT, R. SERNA and M. J. DE CASTRO, 2012, Exploring the optical potential of nano-bismuth : tunable surface plasmon resonances in the near ultraviolet-to-near infrared range, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, vol. 116, no 38, p. 20530-20539.
- [57] J. TOUDERT, R. SERNA, C. DEEB and E. REBOLLAR, Optical properties of bismuth nanostructures towards the ultrathin film regime. *Optical Materials Express*, 2019, vol. 9, no 7, p. 2924-2936.
- [58] S. BOUDINAR, N. BENBRAHIM, B. BENFEDDA, A. KADRI and L. HAMADOU, Electrochemical nucleation and optical characterization of highly oriented Bi clusters on Cu substrate, *Thin Solid Films*, 2019, vol. 684, p. 68-77.
- [59] F. DONG, Z. ZHAO, Y. SUN, Y. ZHANG, S. YAN and Z. WU, An advanced semimetal-organic Bi spheres-g-C₃N₄ nanohybrid with SPR-enhanced visible-light photocatalytic performance for NO purification. *Environmental science & technology*, 2015, vol. 49, no 20, p. 12432-12440.

- [60] E. HUTTER and J. FENDLERS, Exploitation of Localized Surface Plasmon Resonance, *Advanced materials*, 2004, vol. 16, no 19, p. 1685-1706.
- [61] S. UNSER, I. BRUZAS, J. HE and L. SAGLE, Localized Surface Plasmon Resonance Biosensing: Current Challenges and Approaches, *Sensors*, 2015, vol. 15, no 7, p. 15684-15716.
- [62] D. MA, J. ZHAO, Y. ZHAO, X. HAO, L. LI, L. ZHANG, Y. LU and C.YU, Synthesis of bismuth nanoparticles and self-assembled nanobelts by a simple aqueous route in basic solution, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 2012, vol. 395, p. 276-283.
- [63] P. BANSAL, N. JAGGI and S. K. ROHILLA, Green synthesis of CdS nanoparticles and effect of capping agent concentration on crystallite size. *Res. J. Chem. Sci*, 2012, vol. 2, no 8, p. 69-71.
- [64] F. ZHANG, J. WU, Q. LI, H. HU, L. YANG, T. LI and L. WU, Plasmon-controlled, ultra-bright, excitation-polarization-independent photoluminescence from individual Ag nanoplates. *Nanophotonics*, 2020, vol. 9, no 12, p. 3863-3871.
- [65] S. P. SINGH and B. KARMAKAR, Oxidative control of surface plasmon resonance of bismuth nanometal in bismuth glass nanocomposites. *Materials Chemistry and Physics*, 2010, vol. 119, no 3, p. 355-358.
- [66] S. KHONTHON, S. MORIMOTO, Y. ARAI and Y. OHISHI, Redox equilibrium and NIR luminescence of Bi₂O₃-containing glasses. *Optical Materials*, 2009, vol. 31, no 8, p. 1262-1268.
- [67] F. GONELLA and P. MAZZOLDI, Paolo. Metal nanocluster composite glasses. In : *Handbook of nanostructured materials and nanotechnology*. Academic Press, 2000. p. 81-158.
- [68] S. P. SINGH and B. KARMAKAR. Controlled oxidative synthesis of Bi nanoparticles and emission centers in bismuth glass nanocomposites for photonic application, *Optical Materials*, 2011, vol. 33, no 11, p. 1760-1765.

- [69] M. M. MODENA, B. RÜHLE, T. P. BURG, S. WUTTKE, Nanoparticle Characterization: Nanoparticle Characterization: What to Measure? (Adv. Mater. 32/2019). *Advanced Materials*, 2019, vol. 31, no 32, p. 1970226.
- [70] S. FAISAL, H. JAN, S. A. SHAH, S. SHAH, A. KHAN, M. T. AKBAR, M. RIZWAN, F. JAN, W. NOREEN A. A. KHATTAK, and S. SYED, Green synthesis of zinc oxide (ZnO) nanoparticles using aqueous fruit extracts of *Myristica fragrans*: their characterizations and biological and environmental applications. *ACS omega*, 2021, vol. 6, no 14, p. 9709-9722.
- [71] S. MITCHELL and R. WARING, Aminophenols. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2000.
- [72] O. A. MEHREZ, F. DOSSIER-BERNE and B. LEGUBE, Oxidation of 2-aminophenol to 2-amino-3H-phenoxazin-3-one with monochloramine in aqueous environment: A new method for APO synthesis?, *Chemosphere*, 2016, vol. 145, p. 464-469.
- [73] T. M. SIMÁNDI, L. I. SIMÁNDI, M. GYÓR, A. ROCKENBAUER AND Á. GÖMÖRY, Kinetics and mechanism of the ferroxime (II)-catalysed biomimetic oxidation of 2-aminophenol by dioxygen. A functional phenoxazinone synthase model. *Dalton Transactions*, 2004, no 7, p. 1056-1060.

Chapitre IV :

Synthèse et caractérisation des nanoparticules de l'oxyde de Chrome (III). Etude des propriétés photoélectrochimique et photocatalytique

Introduction

Le chrome (Cr) est un métal de transition de numéro atomique 24, appartenant au groupe 6 et à la période 4 du tableau périodique, sa structure électronique est $[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$ avec des degrés d'oxydations allant de I jusqu'à VI.

Le chrome est largement répandu sur terre et peut être trouvé dans différents endroits tels que les roches et le sol. Les effets physiologiques très différents entre le Cr^{3+} et le Cr^{6+} ont été étudiés par de nombreux chercheurs. Il a été rapporté que le Cr^{3+} est un oligo-élément avec des effets nutritionnels [1-5], ce qui signifie qu'une trace de cette substance est essentielle au bon fonctionnement des organismes vivants. En revanche, le

Cr^{6+} est défini comme extrêmement toxique et contribue aux processus cancérogènes [1,5].

Plusieurs chercheurs ont utilisé différentes méthodes afin de détecter la présence du Cr^{6+} et de Cr^{3+} dans l'eau, les aliments, les sols agricoles et même dans les fibres de laine [6-10]. La coexistence des deux états d'oxydation a été obtenue par GJERDE et al. [11], qui ont réussi à avoir un milieu commun dans lequel le Cr^{3+} et le Cr^{6+} sont solubles.

Les nanoparticules d'oxyde de Chrome (NPs- Cr_2O_3) présentent des propriétés spécifiques, notamment une conductivité électrique élevée [12] et une grande résistance à la corrosion [13]. Elles trouvent des applications dans divers domaines : en électrochimie, où le Cr_2O_3 a montré de meilleures performances comme la résistance à l'usure et à la corrosion que d'autres composés [14] ; en pharmacologie pour leurs performances antibactériennes, antioxydantes et anti-inflammatoires [15] ; dans la fabrication de pigments [16] ainsi que dans des technologies émergentes comme les capteurs et les dispositifs optoélectroniques [17].

La maîtrise de la synthèse de ces nanoparticules est cruciale pour obtenir des matériaux de qualité avec les propriétés recherchées et reproductibles. Différentes approches, telles que la méthode de précipitation, la synthèse sol-gel et la réduction chimique, ont été développées pour produire des NPs de Cr_2O_3 de différentes tailles et morphologies.

La présente étude porte sur la synthèse des NPs d'oxyde de chrome trivalent (Cr_2O_3) par une méthode chimique, en utilisant le borohydrure de sodium (NaBH_4) comme agent réducteur. Différentes concentrations du NaBH_4 ont été utilisées lors du processus de synthèse car cet agent réducteur peut jouer un rôle crucial dans les propriétés des NPs synthétisés.

Dans cette partie de ce travail, la surface spécifique, la phase cristalline, la morphologie et les propriétés optiques des NPs de Cr_2O_3 préparées ont été examinées. Par la suite plusieurs tests électrochimiques, ont été effectués afin d'étudier le comportement électrochimique du produit synthétisé.

IV.1. Synthèse des nanoparticules d'oxyde de chrome (III)

Dans cette partie, des nanoparticules d'oxyde de chrome trivalent ont été synthétisées chimiquement à partir d'un sel d'oxyde de chrome hexavalent, dissout dans l'eau (0.05 M de CrO_3), en présence de NaBH_4 à différentes concentrations (0.125, 0.25 et 1 M) en tant qu'agent réducteur.

Toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante. Les NPs d'oxyde de chrome Cr_2O_3 ont été séparées de la phase aqueuse par centrifugation à 400 rpm pendant 30 minutes. Les NPs séparées ont ensuite été lavées plusieurs fois avec de l'eau distillée par des cycles de re-suspension et de centrifugation successifs. Les échantillons ainsi collectés ont ensuite été caractérisés par diverses techniques.

La Figure IV.1 montre le changement de coloration des poudres synthétisées en fonction de la concentration de l'agent réducteur.



Figure IV.1-Processus de réduction et de changement de couleur des poudres en fonction de la concentration de NaBH_4 .

IV.1.1. Analyse en phase liquide

Afin de détecter les différents états d'oxydation de chrome en solution, une analyse par spectroscopie UV-Visible a été réalisée. La Figure IV.2 montre les spectres d'absorption enregistrés à différentes concentrations de l'agent réducteur (NaBH_4).

Comme on peut le voir, deux bandes d'absorption sont observées dans la gamme de longueurs d'onde UV et proche du visible, localisées aux environs de (257, 270) et (349, 370) nm, celles-ci sont attribuées aux ions Cr^{6+} et Cr^{3+} respectivement, tel qu'il a été déjà rapporté dans la littérature [18-23].

L'ion Cr^{6+} représente le sel métallique CrO_3 dissous dans l'eau distillé et le Cr^{3+} est représenté par l'oxyde métallique Cr_2O_3 formé après réduction du CrO_3 .

La présence des deux pics de Cr^{3+} dans le bain de synthèse après la réduction ainsi que la disparition des deux pics de Cr^{6+} peut être expliqué par la formation de l'oxyde de chrome Cr_2O_3 .

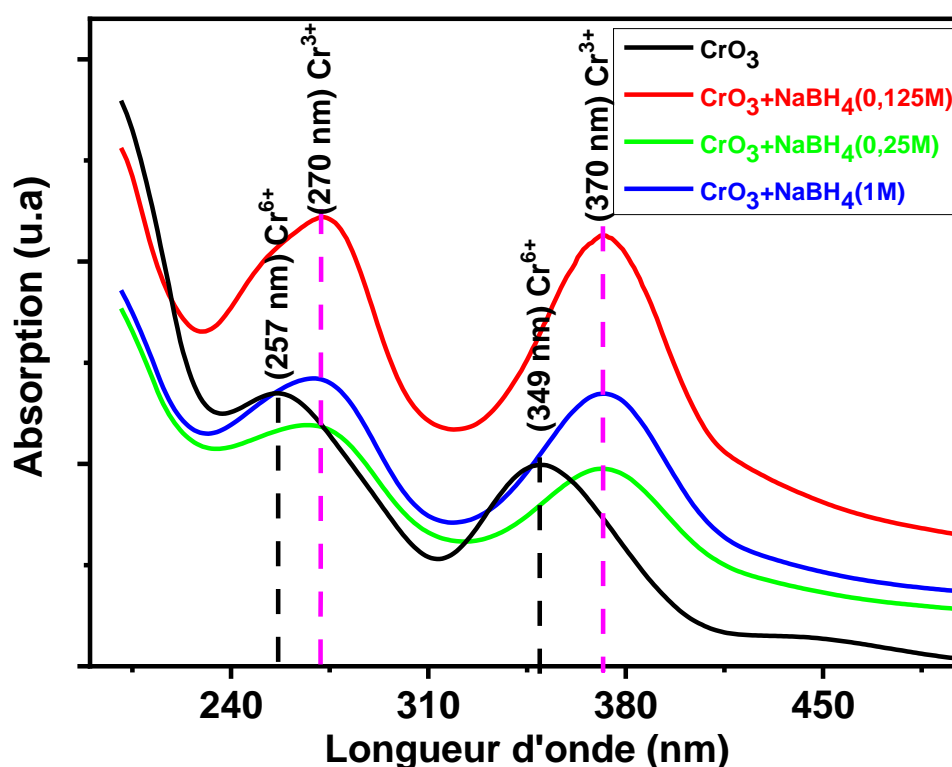


Figure IV.2-Spectres UV-Vis de l'oxyde de Chrome (VI) et l'oxyde de Chrome (III) colloïdale préparé à différentes concentrations de NaBH_4 .

IV.1.2. Analyse de la surface

La mesure de la surface spécifique, le volume et le rayon des pores des poudres synthétisées est menée par la méthode de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

La figure IV.3 montre les différentes isothermes d'adsorption des NPs-Cr (III) enregistrées en fonction de la concentration de l'agent réducteur (NaBH_4).

L'ensemble des isothermes obtenues présente une courbe de type II, caractéristique d'un matériau macro ou non poreux [24] avec une hystérésis de type H3 pour les échantillons synthétisés avec 0.25 et 1 M de NaBH_4 , qui indique une distribution étroite de la taille de pores. Pour une concentration de 0.125 M en NaBH_4 , une hystérésis de type H4 est observée, mettant en évidence l'aspect mésoporeux de la poudre synthétisée [25,26], avec des formes irrégulières et une large distribution de la taille de pores.

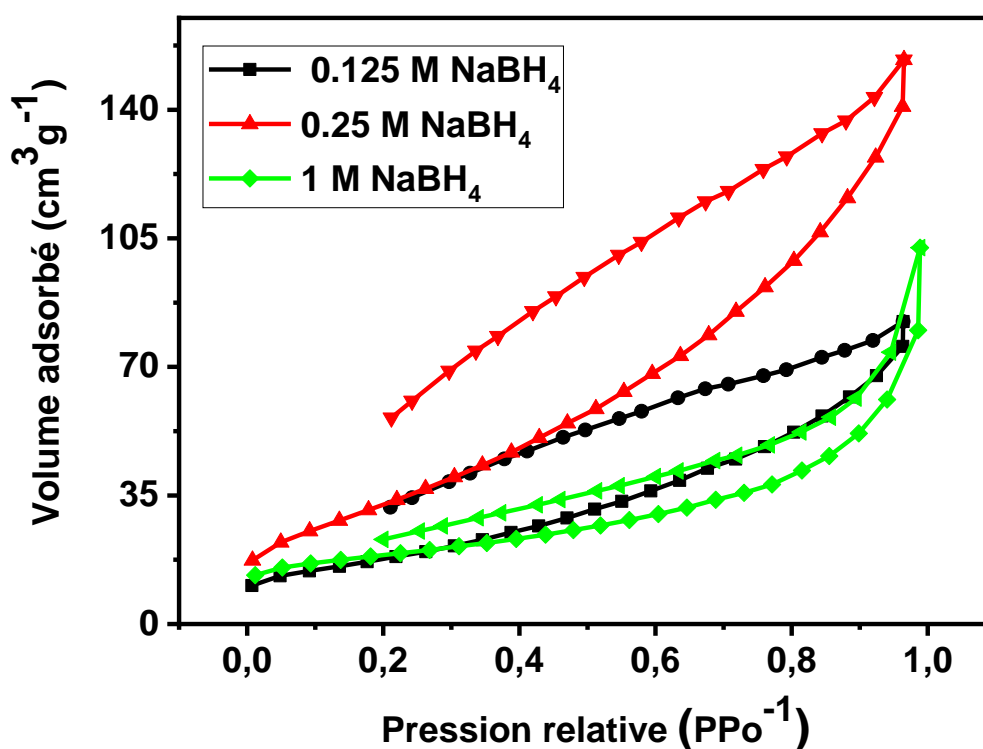


Figure IV.3-Isothermes d'adsorption-désorption du N₂ des NPs d'oxyde de chrome.

La figure IV.4 montre les évolutions de la surface spécifique, le rayon et le volume des pores des échantillons en fonction de la concentration de l'agent réducteur.

Les nanopoudres synthétisées dans ces conditions expérimentales sont classées comme des nanopoudres mésoporeuses [24], avec des valeurs de rayons des pores de 3.86, 3.66 et 4.84 nm, correspondant aux concentrations 0.125, 0.25 et 1 M de NaBH_4 respectivement. Les valeurs des surfaces spécifiques des poudres sont 66.06, 130 et 65.45 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$.

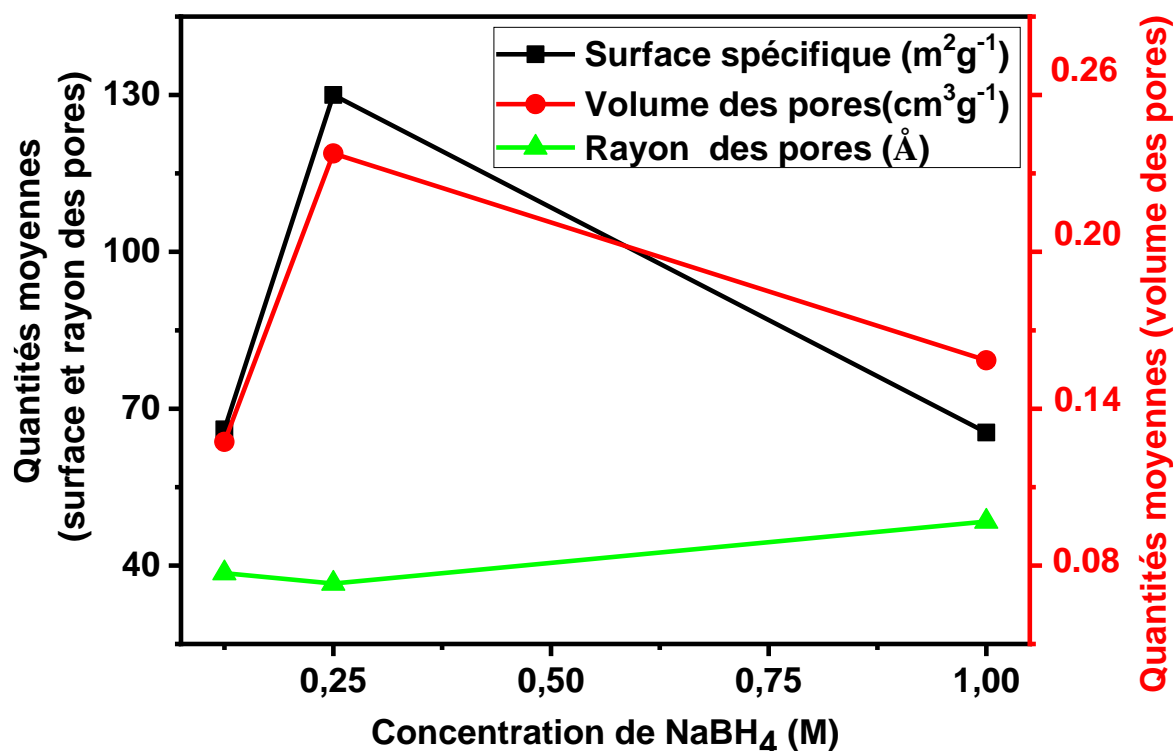


Figure IV.4-Surface spécifique, volumes et rayons des pores des NPs de l'oxyde de Chrome synthétisées à différentes concentrations de NaBH_4 .

Une concentration optimale de 0.25 M du NaBH_4 a permis d'obtenir une surface spécifique de $130 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, un volume de pores le plus élevé et un rayon des pores le plus faible.

IV.2. Caractérisation structurale et morphologique des nanoparticules d'oxyde de chrome

IV.2.1. Caractérisation structurale

La caractérisation structurale par diffraction des rayons X des poudres d'oxyde de chrome synthétisées a été réalisée. Les diagrammes de diffraction enregistrés entre 20° et 90° sont représentés sur la figure IV.5.

L'absence des pics dans tous les diagrammes de diffraction et l'apparition de larges épaulements indique que les poudres sont de nature amorphe à température ambiante.

Des résultats similaires ont été déjà évoqués dans la littérature [27,28].

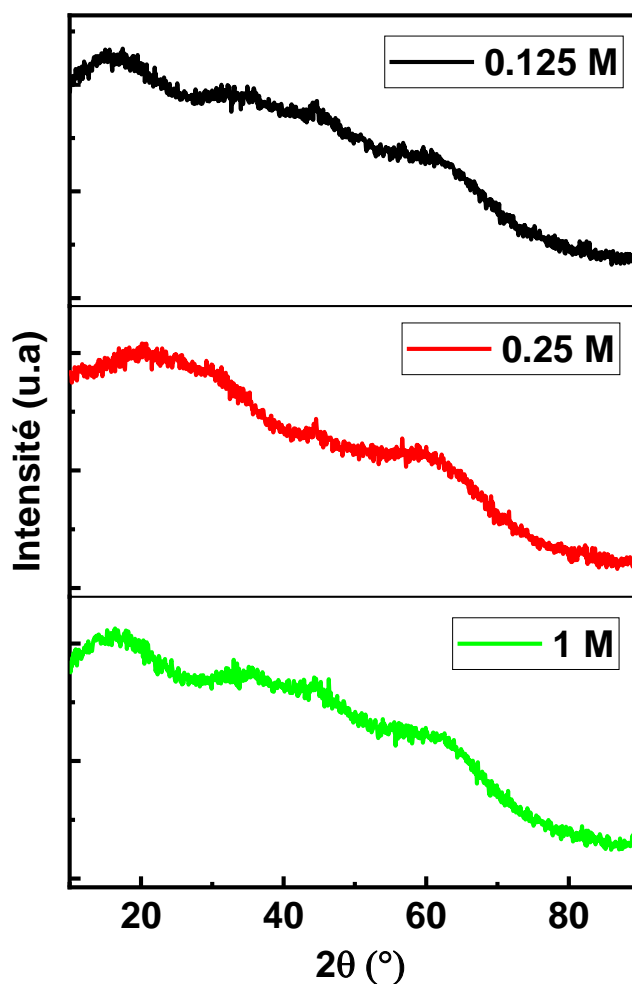


Figure IV.5-Diffractogrammes des rayons X des nanoparticules de l'oxyde de Chrome.

IV.2.2. Caractérisation morphologique

La Figure IV.6 montre les images MEB des poudres d'oxyde de chrome préparées à différentes concentrations de NaBH_4 (0.125, 0.25 et 1 M).

L'analyse par microscopie électronique à balayage des trois poudres a montré des nanoparticules très fines agglomérées et de tailles nanométriques.

La distribution de la taille des particules en fonction de la concentration en NaBH_4 est représentée également sur la Figure IV.6. Les tailles moyennes estimées de ces poudres sont de 85.55, 53.88 et 77.53 nm pour des concentrations de 0.125, 0.25 et 1 M en NaBH_4 .

Les spectres EDS correspondants à ces trois échantillons révèlent des forts signaux de Cr et O, suggérant la formation de l'oxyde de chrome. Quelques pics de sodium (Na) de très faibles intensités ont été constatés, ils sont dus à l'agent réducteur.

D'autre part, on peut noter que la poudre synthétisée avec la concentration de 0.25 M de NaBH_4 , présente une taille moyenne de particules (53.88 nm) légèrement inférieur comparée aux deux autres concentrations utilisées. Ce résultat est en cohérence avec l'analyse de la surface, ou la surface spécifique la plus élevée est obtenue pour cette concentration.

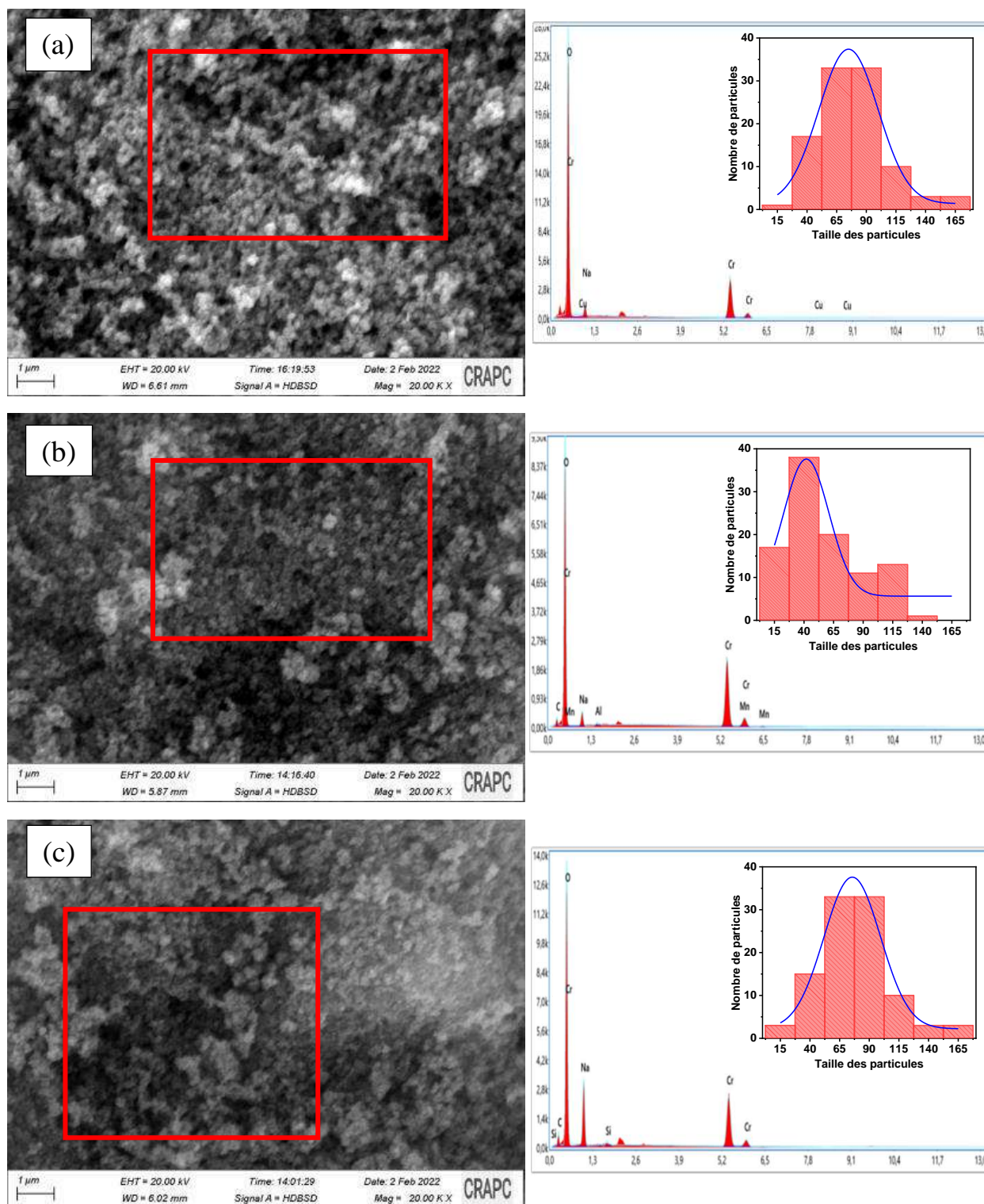


Figure IV.6-Images MEB et les spectres EDS correspondants des nanoparticules de l'oxyde de Chrome synthétisées à différentes concentrations de l'agent réducteur (a) 0.125 M, (b) 0.25M et (c) 1 M de NaBH_4 .

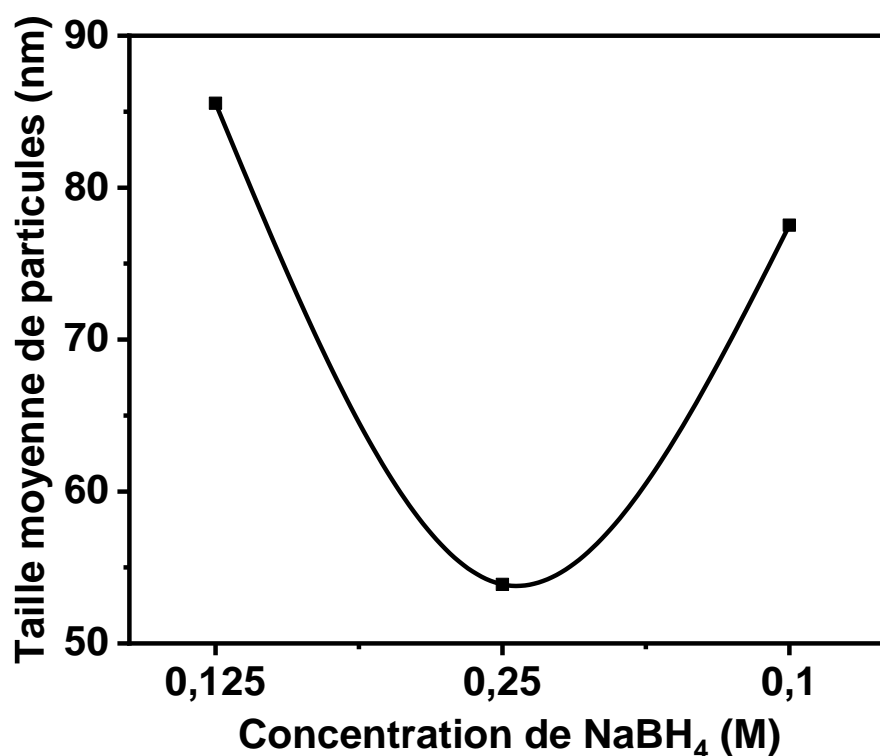


Figure IV.7-Evolution de la taille moyenne des particules de l'oxyde de Chrome en fonction de la concentration de NaBH₄.

IV.3. Analyse par spectroscopie infrarouge

La Spectroscopie Infrarouge par Réflexion Totale Atténuée des différentes nanopoudres sont représentées dans la Figure IV.8. Ces spectres montrent de larges bandes autour de 3433 et 3169 cm^{-1} attribuées aux vibrations d'étirement des molécules d'eau liées par des liaisons hydrogène et des groupes hydroxydes, dû à l'absorption de H₂O par l'échantillon provenant de l'humidité atmosphérique [29]. Selon la littérature, le groupement O-H peut être détecté par la bande située à 1630 cm^{-1} [30]. La vibration d'étirement symétrique de la double liaison Cr=O est observée à 1360 cm^{-1} [31]. La vibration de la bande Cr-O est située à 1285 cm^{-1} [32]. Les bandes observées au nombre d'onde inférieur à 1000 cm^{-1} sont dues aux vibrations métal-oxygène [33]. Les bandes situées entre 1085 à 1046 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations Cr-O-Cr et celles entre 1037 à 967 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations Cr=O [34]. L'étirement antisymétrique de Cr-O-Cr est localisée à 870 cm^{-1} [35].

Dans la littérature, la bande située entre 641 et 585 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de la liaison Cr-O [34]. Les bandes entre 401 et 447 cm^{-1} sont attribuées à la fréquence de vibration de Cr-O [36-38]. Tous ces pics de vibration ou d'étirement des bandes caractéristiques, confirment la formation de Cr_2O_3 sous sa forme solide.

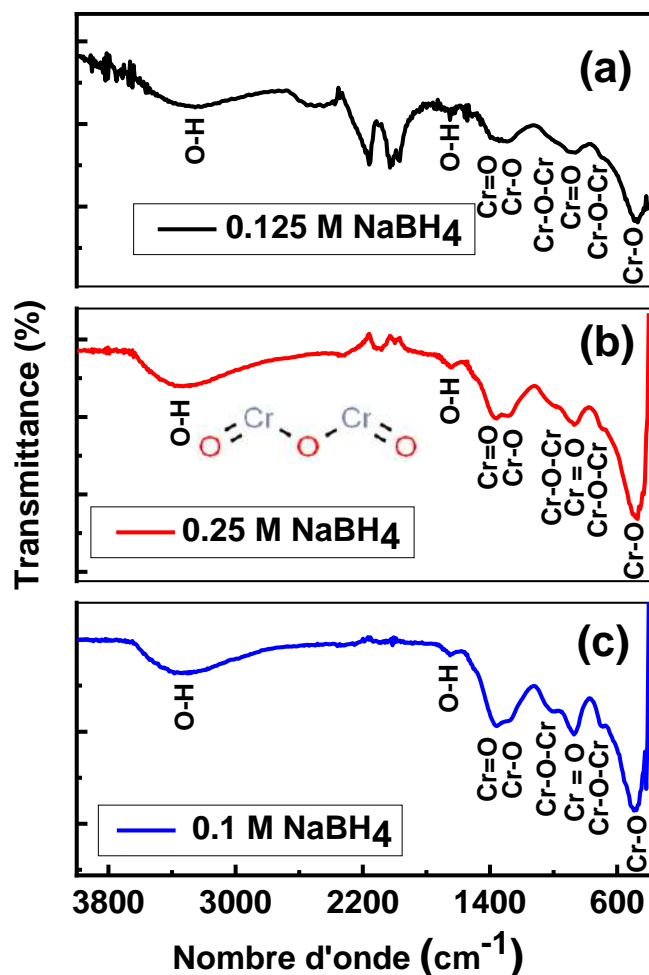


Figure IV.8-Spectres ATR des nanopoudres d'oxyde de Chrome synthétisées à différentes concentrations de NaBH_4 (a) 0.125, (b) 0.25 et (c) 1 M.

IV.4. Analyse granulométrique

Le diamètre hydrodynamique des NPs-Cr préparées à différentes concentrations de NaBH_4 , est mesuré avec un granulomètre laser (Figure IV.9). Comme nous pouvons le voir, la dispersion colloïdale des NPs- Cr_2O_3 , fraîchement synthétisées dans l'eau, présente une large distribution granulométrique pour les concentrations 0.125 et 1 M de NaBH_4 , allant de 15 à 1500 nm et de 15 à 215 nm pour les NPs- Cr_2O_3 synthétisées avec 0.25 M

de NaBH_4 correspondant à des tailles moyennes de particules de 255, 180 et 82 nm, respectivement. Après 24 heures, le diamètre hydrodynamique a été évalué une deuxième fois afin d'étudier la stabilité des NPs en suspension. Les NPs obtenues pour 0.125 et 1 M de NaBH_4 , montrent une augmentation de la taille moyenne des particules, atteignant respectivement 310 et 263 nm, et l'apparition d'une nouvelle classe de distribution granulométrique autour de 4500 nm pour les deux concentrations. D'autre part, une légère augmentation du diamètre hydrodynamique a été observée pour les NPs- Cr_2O_3 synthétisées avec 0.25 M de NaBH_4 pour une même période de temps. Cette différence peut être attribuée à la couche d'hydratation environnante et à l'agglomération des nanoparticules d'oxyde de Chrome pour la première et la troisième poudre, mais la deuxième poudre se caractérise par une bonne stabilité colloïdale des nanoparticules et un maintien de leur taille.

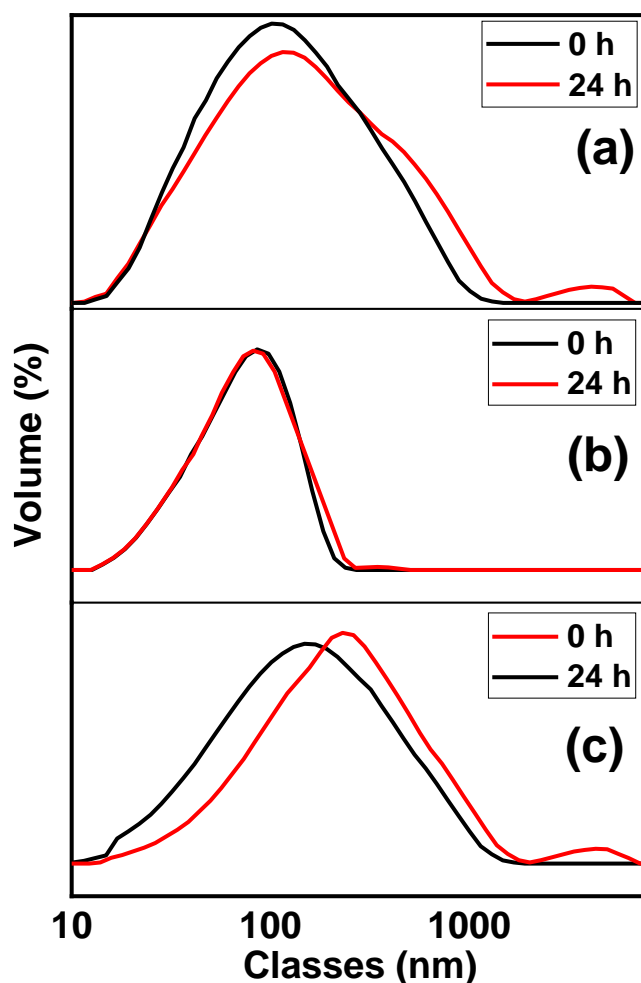


Figure IV.9-Distributions granulométriques hydrodynamiques des NPs-Cr₂O₃ synthétisées avec (a) 0.125 M (b) 0.25 M et (c) 1 M de NaBH₄.

IV.5. Etude des propriétés optiques

L'analyse UV-Vis de la poudre d'oxyde de chrome en phase solide (Figure IV.10) a révélé trois larges bandes d'absorptions centrées aux environs de 268, 396 et 600 nm pour toutes les poudres synthétisées à différentes concentrations de NaBH₄. Ces résultats étaient similaires à d'autres travaux [39,40]. Selon les travaux de ZAVITSANOS et al. [41], les deux maxima situés à 396 et 600 nm, sont attribués aux transitions électroniques intrinsèques de Cr³⁺ (${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$) et (${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$), respectivement. Ce résultat est confirmé par d'autres chercheurs dans la littérature [42].

L'absence des épaulements à 670 et 710 nm dans les spectres qui correspondent, respectivement, aux transitions interdites du spin (${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{1g}$) et (${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$), signifie l'absence du Cr^{6+} dans les poudres obtenues [43].

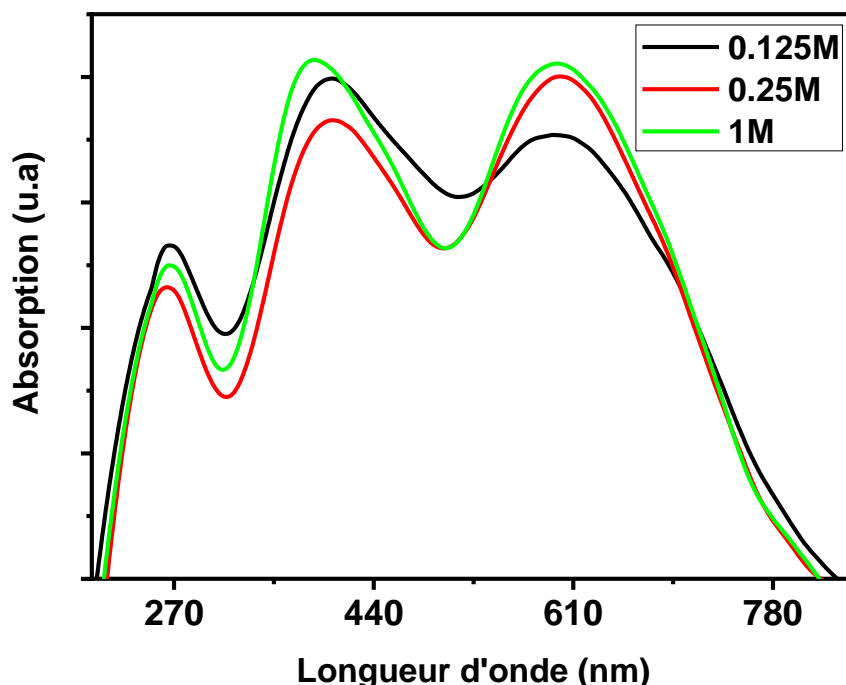


Figure IV.10-Spectre UV-Vis d'oxyde de Chrome (III) obtenus à différentes concentrations de $NaBH_4$.

Les énergies de gap optique des différentes poudres sont déterminées à partir de la relation de Tauc ci-dessous :

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

Avec α est un Coefficient d'absorption optique, h est la constante de planck, ν est la Fréquence du photon, B : Constante de Tauc (proportionnelle à la densité des états électroniques), E_g : énergie de gap du matériau, n : Exposant dépendant du type de transition électronique : ($n = 1/2$ 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).

La courbe représentant la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons incidents est représentée sur la Figure IV.11. La valeur des largeurs de bande interdite

est obtenue en extrapolant la partie linéaire de la courbe à $(\alpha h\nu)^2 = 0$. Comme l'oxyde de Cr (III) est un semi-conducteur à gap direct on a pris $n = 1/2$ [44].

Les gaps optiques déterminés par la méthode de Tauc pour les trois poudres synthétisées à différentes concentrations de l'agent réducteur (0.125, 0.25 et 1 M) sont de l'ordre de 2.22, 2.29 et 2.33 eV. Ce résultat est en accord avec l'énergie de bande interdite rapportée par d'autres auteurs [45,46].

Par ailleurs, nous pouvons noter que l'augmentation de la concentration de l'agent réducteur dans le bain de synthèse a conduit à une légère augmentation de la valeur de l'énergie de gap, qui est en relation avec la taille des particules [32,47].

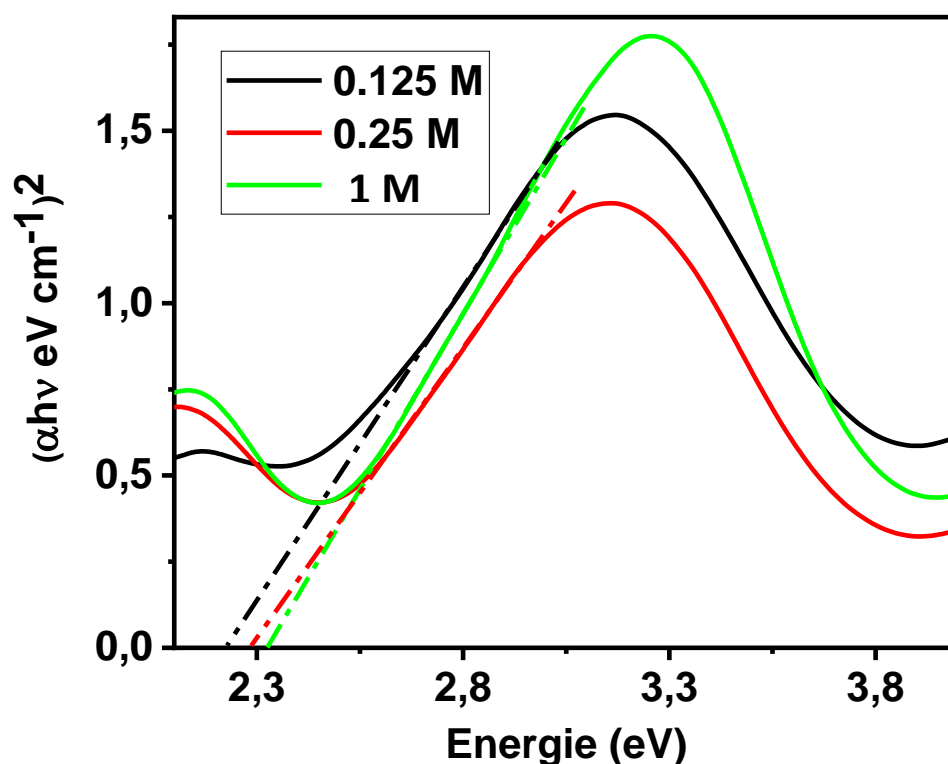


Figure IV.11-Energies de gap des différentes poudres Cr₂O₃.

IV.6. Etude de la réaction de réduction de l'hydrogène en présence des nanoparticules d'oxyde de Chrome

Parmi les trois échantillons synthétisés, l'échantillon présentant une surface spécifique la plus élevée (130 m².g⁻¹) a été sélectionné pour l'étude de la réaction de réduction de l'hydrogène.

IV.6.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Pour comprendre l'origine du transfert de charge et déterminer les propriétés électroniques de l'interface étudiée, une mesure par spectroscopie d'impédance électrochimique a été réalisée dans un bain de 1 M de Na_2SO_4 , dans la plage de fréquence entre 10 KHz et 0.1 mHz et une amplitude de 1 V. Les spectres d'impédance sont représentés dans le diagramme de Nyquist (Figure IV.12.a).

Les trois diagrammes de Nyquist obtenus à l'obscurité, sous illuminations UV et visible montrent des demi-cercles associés à un processus de transfert de charge, indiquent un comportement quasiment capacitif de l'électrode.

Comme on peut le voir, l'électrode analysée à l'obscurité présente le demi-cercle de rayon le plus important, cette branche est associée à la résistance de transfert de charge la plus élevée et possède donc la plus faible conductivité. La résistance de transfert de charge diminue sous la lumière visible et encore plus sous la lumière UV, ce qui signifie que les NPs- Cr_2O_3 deviennent de plus en plus conducteurs en fonction du rayonnement envoyé ($R_{\text{et,UV}} < R_{\text{et,Vis}} < R_{\text{et,Obscurité}}$), ce qui est prévisible du fait que la lumière excite des porteurs de charge supplémentaires, améliorant ainsi la conductivité de l'électrode.

Le circuit équivalent représentant ce diagramme de Nyquist est représenté dans la Figure IV.12.b. C'est une Électrode Polarisable modifiée avec un élément à phase constante (CPE) Capacitif (Cellule Randles avec condensateur remplacé par un CPE).

Le tableau IV.1 regroupe l'ensemble des paramètres du fit du circuit équivalent.

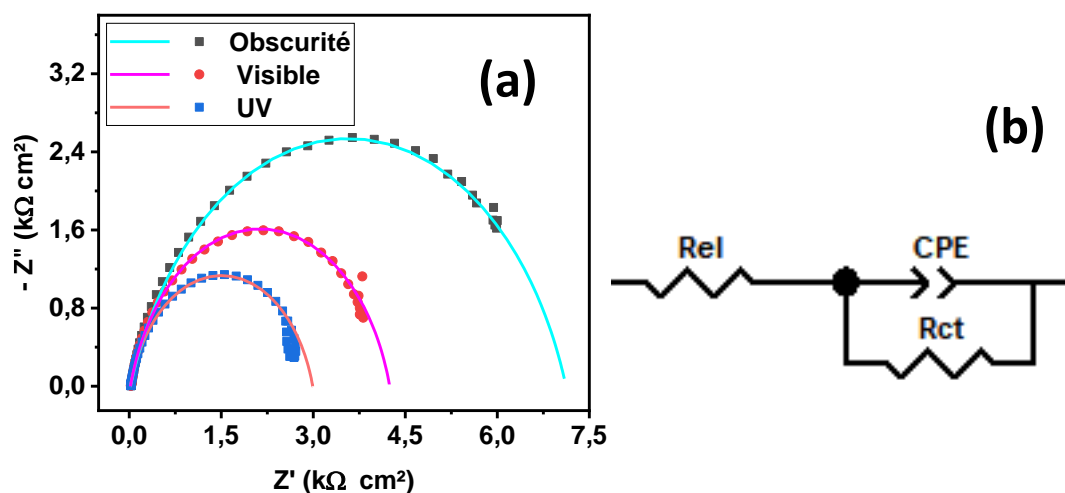


Figure IV.12-(a) Diagramme de Nyquist pour l'électrode de Cr₂O₃ et (b) circuit équivalent.

Table IV.1-Paramètres du circuit équivalent de la Cellule Randles avec une capacité remplacée par un CPE pour l'électrode constituée des NPs-Cr₂O₃.

	$R_{el}(\Omega)$	$R_{ct}(\Omega)$	$Q (\Omega^{-1}.S^{-1})$	n
Obscurité	20	7100	0.01	-0.8
Visible	20	4225	0.01	-0.83
UV	20	2970	0.001	-0.83

IV.6.2. Mesures de Mott-Schottky

Les propriétés semi-conductrices des nanopoudres d'oxyde de Chrome ont été étudiées dans plusieurs travaux [48-51], dans lesquels le Cr₂O₃ peut se présenter sous deux types, semi-conducteur de type-n et de type-p, selon les conditions de croissance.

La capacité interfaciale (C) et la capacité de charge d'espace (C_{sc}) ont été déterminées à partir de la relation :

$$C^{-1} = C_{sc}^{-1} + C_H^{-1} \quad (IV.2)$$

Où C_H est la capacité de la couche de Helmholtz égale à 50 μF.cm⁻² [52].

Le tracé de Mott–Schottky des NPs-Cr₂O₃ a été enregistré pour des fréquences entre 1000 et 0.1 Hz, à différents potentiels de l'électrode (entre -0.4 à 0.4 V/Ag-AgCl). La Figure IV.13 présente une dépendance linéaire entre C_{sc}^{-2} en fonction du potentiel avec une pente positive, ce qui signifie que les NPs semi-conductrices sont de type n. Dans des conditions d'épuisement, l'approximation de Mott–Schottky [53] pour les SC de type n est donnée par :

$$C_{sc}^{-2} = \left[\frac{2}{\epsilon \epsilon_0 q N_d} \right] \left(U - U_{FB} - \frac{kT}{e} \right) \quad (IV.3)$$

Où ϵ représente la constante diélectrique, U le potentiel appliqué, U_{FB} le potentiel de bande plate, N_d la concentration des donneurs, C est la capacité interfaciale, q la charge de l'électron et celle des trous ($\pm 1.602 \cdot 10^{-19}$ C), ϵ_0 la permittivité du vide ($8.85 \cdot 10^{-14}$ F.cm⁻¹), k la constante de Boltzmann ($1.38 \cdot 10^{-23}$ J.K⁻¹), T la température absolue.

YOUNG et al. [54], ont constaté que la constante diélectrique expérimentale ϵ du Cr₂O₃ est égale à 12.83. La densité (N_d) de porteurs de charge et le potentiel de la bande plate ($U_{(FB,d)}$) de l'électrode ont été déterminés. Elle peut être calculé à partir de la relation (IV.4) :

$$N_d = \frac{2}{q \epsilon \epsilon_0 s} \quad (IV.4)$$

$$N_d = 1.747 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$$

Où s est la pente du tracé : $C^{-2} = f(U)$.

Et le potentiel de la bande plate peut être déterminé par l'extrapolation du tracé de Mott–Schottky à l'origine :

$$U_{(FB,d)} = -3.86 \text{ V/Ag} - \text{AgCl}$$

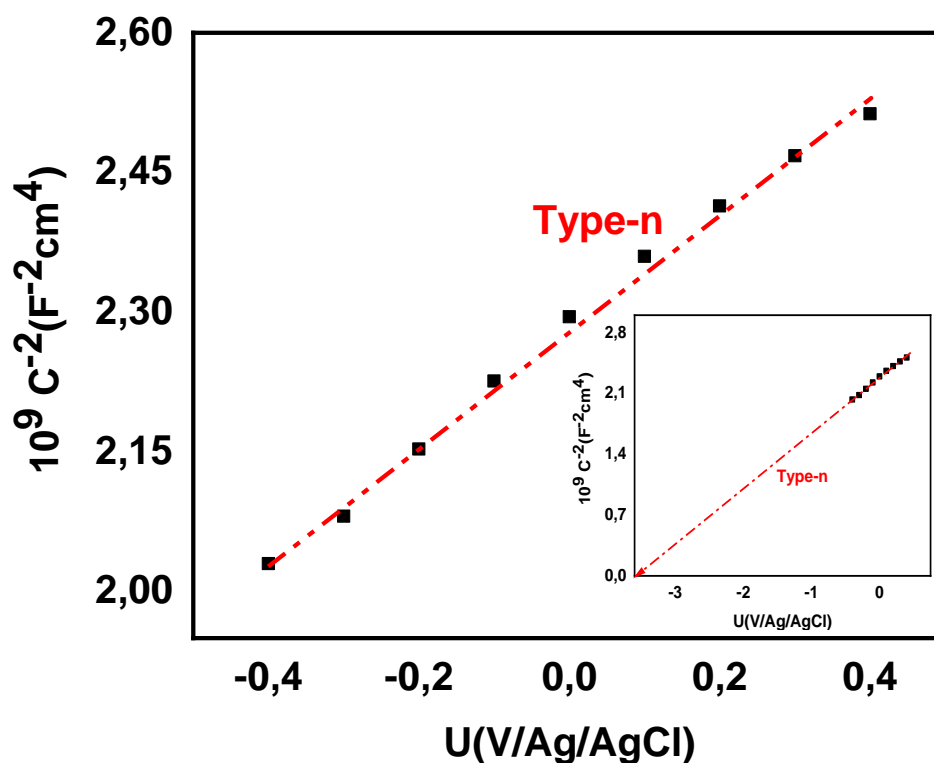


Figure IV.13-Courbe de Mott-Schottky de l'électrode d'oxyde de Chrome.

IV.6.3. Mesures photoélectrochimiques

Les mesures photoélectrochimiques ont été effectuées à l'obscurité et sous illuminations UV et visible. Le balayage de potentiel a été effectué entre -1 et 1 V/Ag-AgCl. La réponse en photo-courant enregistrée est représentée sur la Figure IV.14.

Le déplacement de la bande plate vers les potentiels cathodiques, peut être expliqué par le déplacement du niveau de fermi vers la bande de conduction, ce qui va rendre les transitions électroniques plus faciles. Le même comportement est remarqué pour la réponse en photo-courant indiquant qu'il y a une diminution de la recombinaison des électrons-trous photo-générés, ce qui peut permettre d'obtenir un courant plus élevé (meilleur) pour la dissociation de la molécule d'eau pour la production de l'hydrogène. Les valeurs de la densité des photo-courants obtenues à 0 (V/Ag-AgCl) à l'obscurité, sous la lumière visible et UV sont de -0.56, -0.85 et -1.38 mA.cm⁻², respectivement.

Ces résultats montrent que sous l'irradiation UV la production d'hydrogène est la plus importante.

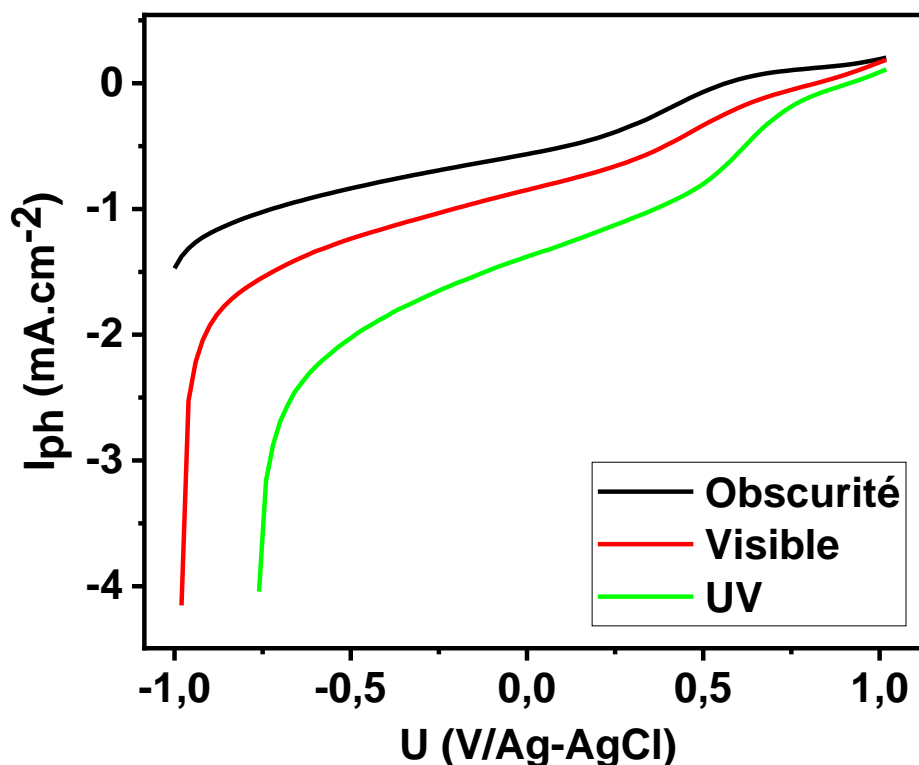


Figure IV.14-Densité de courant des électrodes de Cr_2O_3 à l'obscurité, sous lumière visible et UV.

IV.6.4. Performance électrochimique d'oxyde de Chrome

Les supercondensateurs ont fait l'objet de nombreuses études comme des matériaux de base pour le stockage de l'énergie [55-59]. Les oxydes des métaux de transition, dont le Cr_2O_3 , sont des candidats intéressants comme électrode pour un stockage efficace de la charge électrochimique [60-62], vu qu'ils présentent une grande stabilité chimique. KANSAL et al. [63], ont étudié les supercondensateurs de hautes performances en utilisant des nanostructures de Cr_2O_3 . Les performances d'un matériau supercondensateur sont déterminées par sa capacité spécifique, sa densité d'énergie, sa densité de puissance, le temps de charge-décharge et sa cyclabilité. Donc il est très intéressant d'évaluer tous ces paramètres.

Comme première étape, nous avons commencé par une caractérisation électrochimique de l'électrode à base d'oxyde de Chrome par voltammétrie cyclique. La courbe de la Figure IV.15.a, montre l'évolution de la réponse en courant en fonction du potentiel de

l'électrode d'oxyde de Chrome activée entre -1 et -0.6 V/Ag-AgCl dans une solution de Na_2SO_4 à 1 M. La mesure a été réalisée à différentes vitesses du balayage du potentiel (10, 20, 50, 100, 250 et 500 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$).

Nous pouvons constater que les voltammogrammes montrés sur la Figure IV.15.a ne présentent aucun pic redox, indiquant un comportement capacitif de l'électrode. Cependant, nous pouvons noter que la forme des voltammogrammes cycliques est maintenue quel que soit la vitesse du balayage. Cette observation indique une cinétique de transfert de charge rapide, un processus redox réversibles et un accès simple aux ions de l'électrolyte à l'interface électrode/électrolyte, et cela même à des vitesses de balayage élevées [64]. Selon la littérature, l'absence des pics redox sur le voltammogramme indique que le matériau de l'électrode a une bonne capacité électrique à double couche et une plus grande surface avec de nombreux sites électroactifs pour le transfert d'ions [64,65]. Ils suggèrent aussi l'existence de réactions électrochimiques réversibles à taux constant dans les matériaux. Selon BHOYATE et al. [65], le comportement rectangulaire des CV indique la possibilité que les NPs- Cr_2O_3 représentent des pseudo supercondensateur.

À une faible vitesse de balayage (25 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$), la valeur de courant obtenu est très faible, cela peut être expliqué par le fait que les ions ont plus de temps pour se disperser dans les pores mésoporeux du matériau, favorisant ainsi un plus grand stockage de charge. À une vitesse de balayage plus élevée (500 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$), le courant obtenu est plus important ce qui indique une probabilité de stockage réduite causé par la diffusion des ions qui limite la vitesse des réactions redox [64].

La mesure de la capacité se fait par le calcul de la surface délimité par la CV, on peut remarquer que sa valeur augmente proportionnellement avec l'augmentation de la vitesse de balayage (FigureIV.15.b).

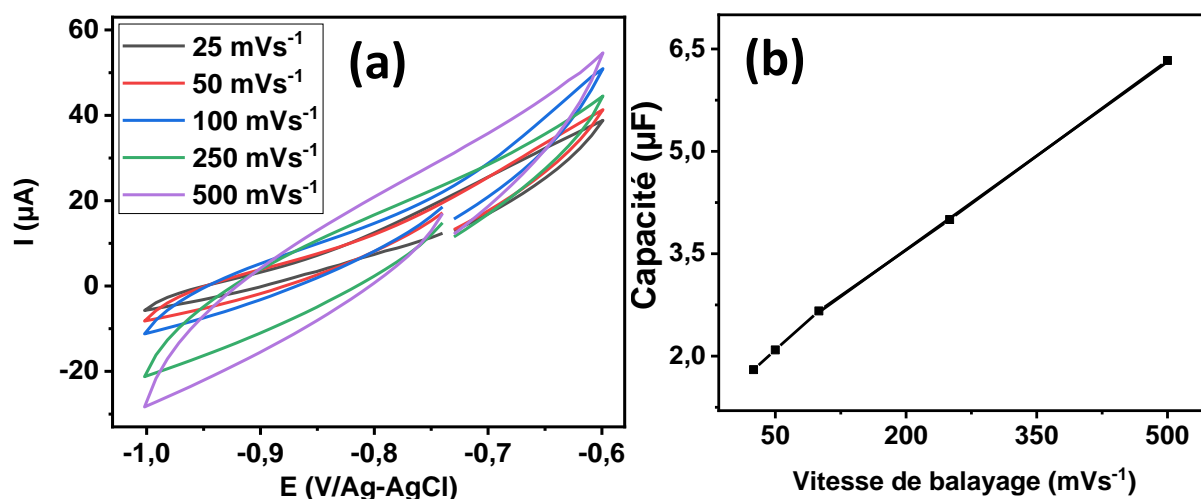


Figure IV.15-(a) Voltammogrammes cycliques de l'électrode formée par les NPs- Cr_2O_3 dans une solution de 1 M Na_2SO_4 , enregistrés à différentes vitesses de balayage, (b) Evolution de la capacité en fonction de la vitesse de balayage.

IV.6.5. Stabilité électrochimique de l'électrode d'oxyde de Chrome

Pour l'étude de la stabilité, une deuxième mesure a été réalisée via la voltammétrie cyclique. La vitesse de balayage est fixée à 100 mV.s^{-1} et la fenêtre de potentiel est entre -1.2 et -0.65 V/Ag-AgCl.

La mesure a été réalisée en faisant 1000 cycles de voltammétrie cyclique. Pour ces conditions une stabilité parfaite peut être observée (Figure IV.16.a), ainsi que les valeurs de la capacité qui confirme ces résultats (Figure IV.16.b), avec une variation de 50 nF entre les 50 premiers cycles et le millième cycle.

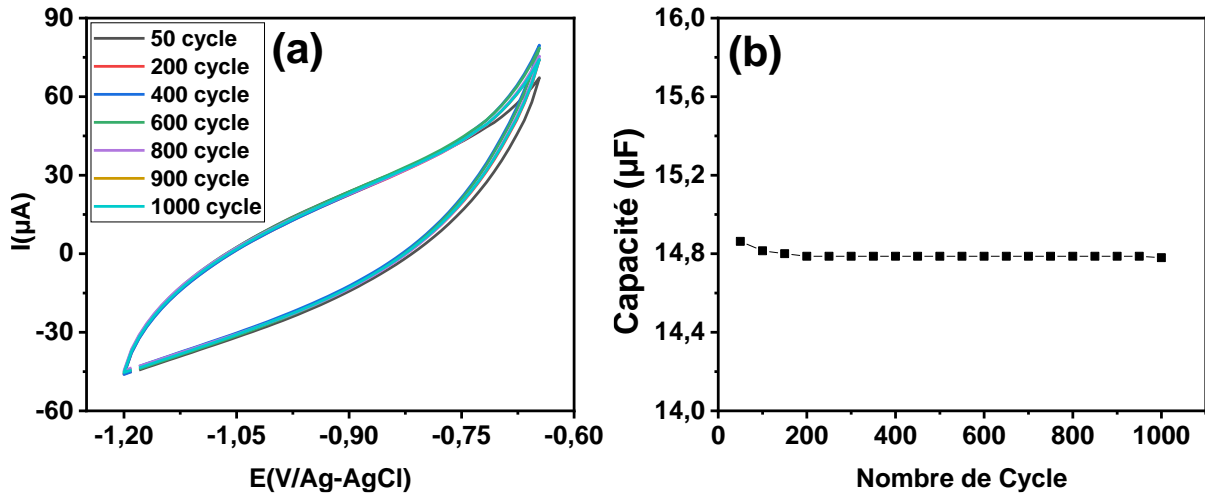


Figure IV.16-(a) Multi-voltammogrammes cycliques enregistrés entre 50 à 1000 cycles.

(b) Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycles.

IV.6.6 Mesures de charge-décharge galvanostatiques

Le cyclage galvanostatique des nanopoudres d'oxyde de Chrome présente des courbes symétriques de forme triangulaire avec une variation quasiment linéaire du potentiel en fonction du temps à très forte densités de courant. Les courbes de charge-décharge (C-DC) obtenues dans ce travail, sont mesurées à des densités de courants constantes égales à 10, 20, 30, 40 et 50 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Figure IV.17). Le fait que les courbes de charge-décharge soient linéaires et symétriques, leur capacité spécifique peut être calculée en utilisant les pentes des courbes de C-DC (Figure IV.18.a) :

$$C_s = \frac{I}{\Delta V / \Delta t} \quad (\text{IV.5})$$

Où I est la densité du courant appliqué et $\Delta V / \Delta t$ est la pente des graphes de C-DC.

La capacité spécifique augmente avec l'augmentation du courant appliqué, par contre on remarque une diminution du temps pour un cycle de C-DC (Figure IV.18.b). Selon la littérature [65], le stockage de charge le plus important est obtenu pour un courant appliqué égale à 10 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, car il représente un temps de décharge plus long. Les capacités spécifiques les plus élevées sont respectivement de 84,5 et 98,85 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour le processus de C-DC obtenue pour une valeur de courant appliqué de 40 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Les

plus petites valeurs de la capacité spécifique de C-DC sont, respectivement de 16.38 et 16.45 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour un courant de $10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

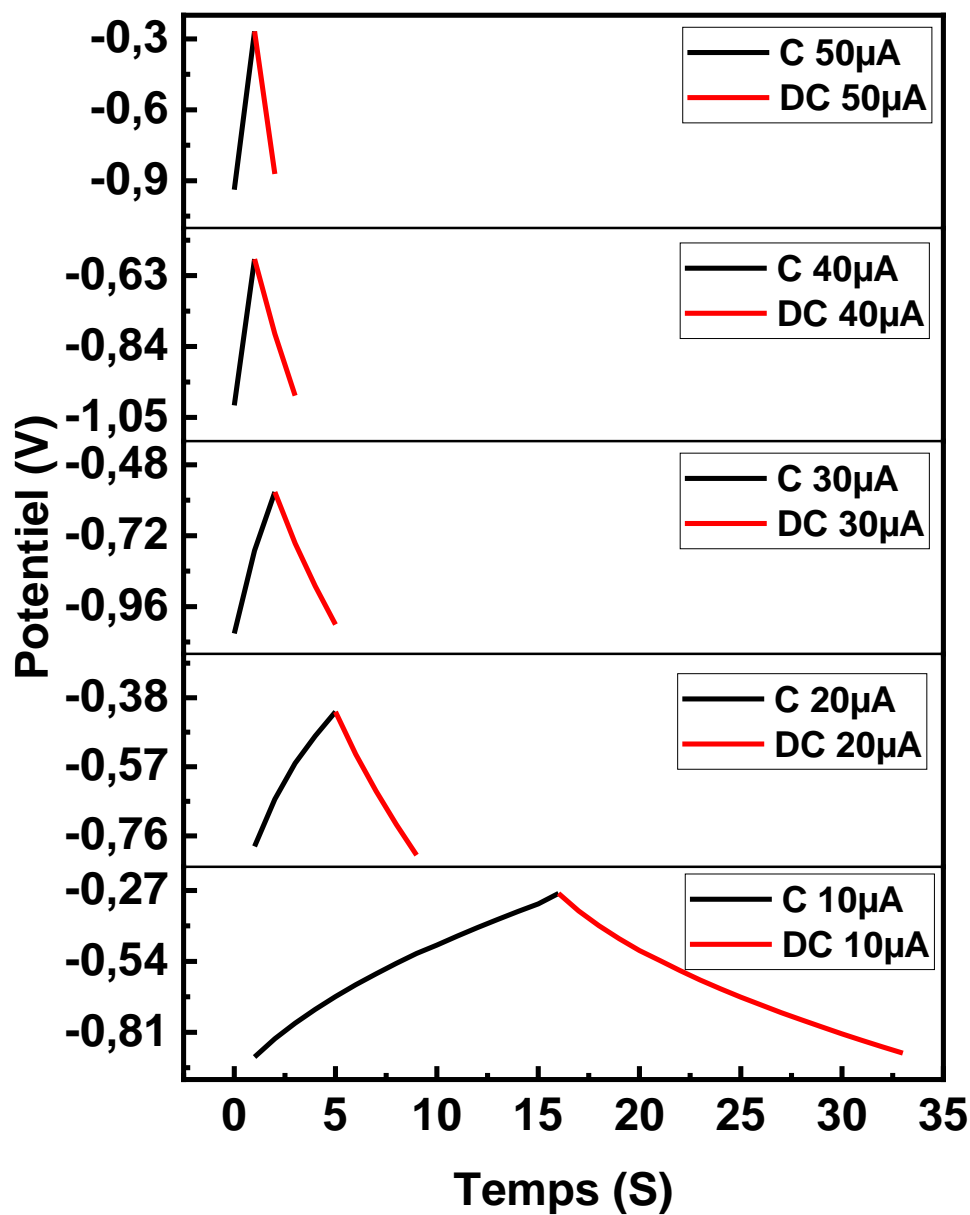


Figure IV.17-Evolution du potentiel de charge-décharge en fonction du temps pour différentes densités de courant.

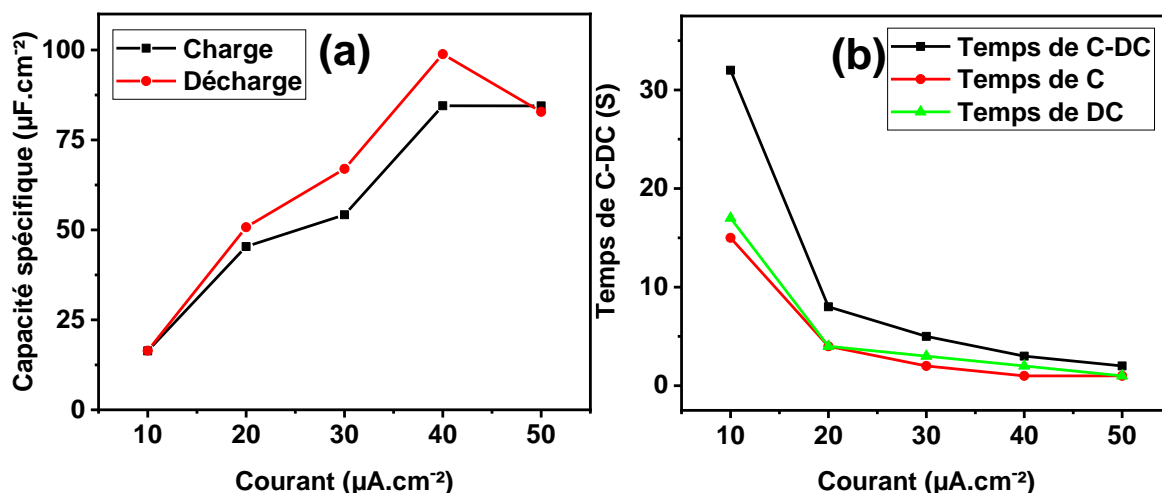


Figure IV.18-(a) Variation de la capacité spécifique enregistrée à différentes densités de courant, (b) évolution du temps de C-DC à différentes densités de courant.

Dans la littérature [66,67], d'autres matériaux, comme le charbon actif et le graphène, ont été utilisés dans ce genre de mesures, dans lesquelles ils ont trouvé des résultats comparables aux résultats de cette présente étude (16 et 80 µF.cm⁻²).

IV.6.7. Densité d'énergie et de puissance spécifique

Les performances d'un matériau supercondensateur se distinguent par sa densité de puissance et sa densité d'énergie. Ces deux grandeurs importantes servent à classer les performances des dispositifs de supercondensateurs, leurs expressions respectives sont données par les équations (IV.6) et (IV.7) [68] :

$$E \left(\mu \frac{Wh}{cm^2} \right) = \frac{C_s \times \Delta V^2}{72 \times 10^5} \quad (IV.6)$$

$$P \left(\mu \frac{W}{cm^2} \right) = \frac{3600 \times E}{\Delta t} \quad (IV.7)$$

Où C_s est la capacité spécifique déterminée en utilisant les mesures de charge-décharge, ΔV est la fenêtre de potentiel et Δt est le temps correspondant.

La relation entre ces deux densités est représentée par le diagramme de Ragone (Figure IV.19), ce diagramme nous donne des informations précieuses, comme les propriétés des dispositifs électrochimiques en termes de densité d'énergie et la quantité totale de charge

qui peut être stockée afin de la comparer avec d'autres dispositifs à base de semi-conducteurs.

Dans le présent travail, le processus de décharge représente une densité d'énergie plus grande que celle de la charge mais avec une plus petite puissance.

GINTING et al [69], pour les matériaux à base d'argent et de nickel, ont trouvé une densité de puissance et d'énergie égales respectivement à $3.2 \mu\text{W.cm}^{-2}$ et $0.074 \mu\text{Wh.cm}^{-2}$. Ces résultats sont inférieurs à nos résultats, dans lesquelles la plus grande valeur de densité de puissance égale à 3.79 mW.cm^{-2} correspondant à une densité d'énergie de $0.84 \mu\text{Wh.cm}^{-2}$ est obtenue pour le processus de charge, pour le processus de décharge, la densité de puissance égale à 3.06 mW.cm^{-2} avec une densité d'énergie de $0.85 \mu\text{Wh.cm}^{-2}$ est obtenue. De même, la plus grande valeur de la densité d'énergie de charge égale à $4.28 \mu\text{Wh.cm}^{-2}$ correspondant à 0.96 mW.cm^{-2} de densité de puissance et une densité d'énergie de $4.03 \mu\text{Wh.cm}^{-2}$ correspondante à 0.85 mW.cm^{-2} de densité de puissance.

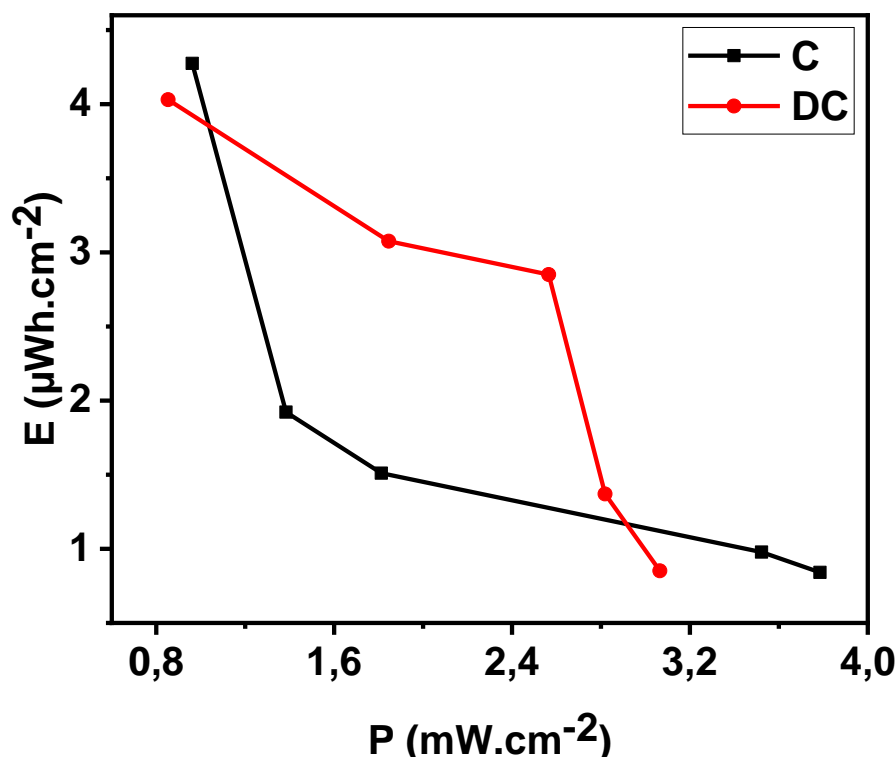


Figure IV.19-Diagramme de Ragone de Cr₂O₃.

IV.6.8 Dégradation photocatalytique du bleu de méthylène

Le bleu du méthylène (BM) a été étudié comme polluant dans de nombreuses études en évaluant les performances photocatalytiques de différents produits [70-73]. Dans cette étude, nous testerons le pouvoir photocatalytique de la nanopoudre de Cr_2O_3 ayant la surface spécifique la plus élevée ($130 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Cette propriété a été testée en plaçant la poudre dans une solution de BM exposée à une irradiation UV. A titre comparatif une solution de référence de BM seul a été analysée dans les mêmes conditions.

Les résultats des tests photocatalytiques réalisées à température ambiante sont montrés sur la Figure IV.20.

Les Figures IV.20-a, et 20-b, montrent l'évolution au cours du temps des spectres UV-Vis correspondant au BM soumis à une irradiation UV en absence et en présence des NPs- Cr_2O_3 de surfaces spécifiques $S = 130 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

En absence des nanoparticules de Cr_2O_3 (Figure IV.20-a), on peut remarquer une diminution de l'intensité du pic caractéristique du BM (autour de 660 nm) avec le temps d'irradiation. Après 20 minutes d'exposition au rayonnement UV, nous avons noté une légère diminution. Au fur et à mesure que le temps d'irradiation augmente, le pic caractéristique de BM continue de diminuer en intensité, ce qui indique la dégradation du produit initial.

En présence des NPs- Cr_2O_3 (Figure IV.20-b), on peut noter qu'il y a un changement remarquable dans la forme et dans l'intensité du spectre d'absorbance du composé, dès aux premiers contacts avec l'oxyde de Chrome. En effet, une diminution très significative du pic d'absorption est enregistrée, directement après l'ajout des NPs de Cr_2O_3 dans la solution de BM.

Le changement de couleur de la solution, avant et après l'expérience photocatalytique, en absence et en présence NPs-Bi, est visible sur les images optiques montrées sur la Figure IV.21.

Selon les travaux de REKEB et al. [74], le changement de couleur signifie que les chromophores responsables de la couleur caractéristique du BM ont été détruits et que le BM a été complètement dégradé. Dans le présent travail, Figure IV.21, on peut voir que la solution est devenue complètement transparente en présence des nanopoudres.

La valeur de la réactivité photocatalytique des deux solutions est déterminée en calculant le rapport C/C_0 , avec C correspondant aux différentes concentrations et C_0 est la concentration initiale des deux solutions (figure IV.20.c), nous pouvons voir que la dégradation du BM en présence de la nanopoudre est plus prononcée, ce qui confirme l'activité photocatalytique prononcée des nanopoudres. Nous avons calculé aussi l'efficacité de dégradation photocatalytique, figure IV.20.d, en utilisant l'équation suivante :

$$(1 - C_0/C) * 100 \quad (IV.8)$$

Après 120 minutes d'irradiation, en présence des nanopoudres d'oxyde de Chrome un taux de dégradation d'environ 97.9 % du BM est atteint, alors que la concentration de BM n'a été réduite que de 42.49 % en absence des nanopoudres d'oxyde de Chrome.

La cinétique de dégradation du BM à la surface du Cr_2O_3 peut être estimée par l'équation suivante :

$$Ln(C_0/C) = kt \quad (IV.9)$$

Où k est la pente (constante de vitesse) du graphe $f(t) = Ln(C_0/C)$.

Comme nous pouvons le voir dans la figure IV.20.e, les tracés sont linéaires, après avoir effectué un ajustement linéaire, nous avons constaté que la constante de vitesse de dégradation du BM en présence des nanopoudres est nettement plus importante comparativement à celle du BM seul.

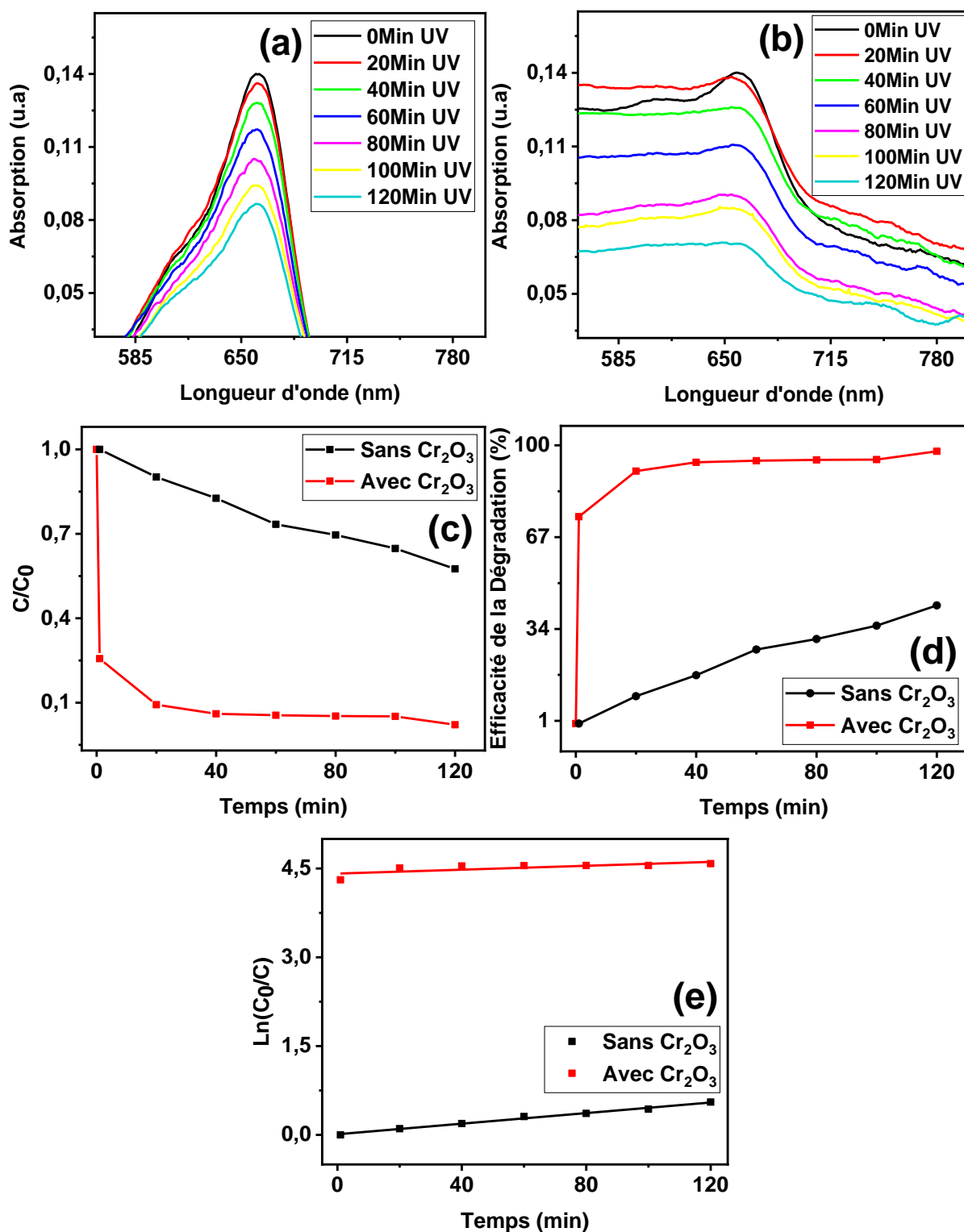


Figure IV.20-(a et b) Spectres d'absorption enregistrés en fonction de temps du bleu de méthylène sous irradiation UV en absence et en présence des nanopoudres de Cr_2O_3 (c) Réactivité, (d) efficacité de dégradation photocatalytique du BM et (e) cinétique de dégradation.

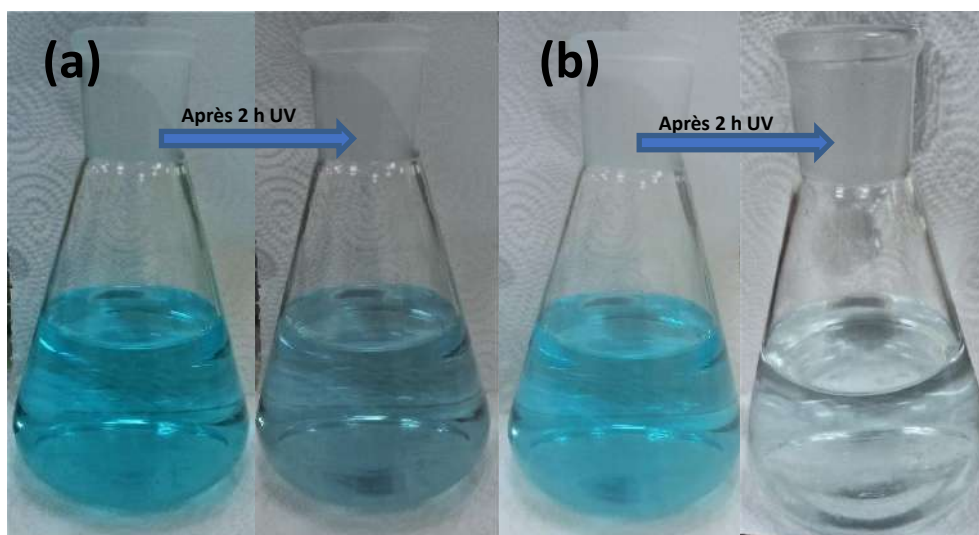


Figure IV.21-Changement de couleur du bleu de méthylène après 2 heures d'irradiation UV (a) sans et (b) avec la présence des nanopoudres de Cr_2O_3 .

Conclusion

Dans ce chapitre, les nanopoudres de Cr_2O_3 ont été synthétisées par réduction chimique. L'effet de la concentration de l'agent réducteur (NaBH_4) sur les propriétés des NPs- Cr_2O_3 a été exploité.

L'analyse BET montre que les poudres possèdent une structure mésoporeuses.

Les diffractogrammes de rayons X ont mis en évidence des NPs de nature amorphe.

Les images MEB obtenues ont révélé la présence de particules de tailles nanométriques, allant de 54 à 87 nm, en fonction des différentes quantités de NaBH_4 utilisées. L'analyse EDX a révélé la présence de chrome et d'oxygène dans tous les échantillons, avec des variations de pourcentages en fonction des concentrations de NaBH_4 .

L'analyse ATR a mis en évidence des vibrations caractéristiques liées aux liaisons Cr-O, Cr=O et Cr-O-Cr de l'oxyde Cr_2O_3 . Les valeurs de l'énergie de gap calculées à l'aide du tracé de Tauc des nanopoudres élaborées à différentes concentrations de NaBH_4 (0.125, 0.25 et 1 M) sont de 2.22, 2.29 et 2.33 eV.

La granulométrie laser a révélé une étroite distribution de la taille des nanopoudres synthétisées à 0.25 M de NaBH_4 à comparer avec les deux autres synthétisées à 0.125 et à 1 M.

Les mesures d'impédance électrochimique ont montré que la résistance du transfert de charge du produit change en faisant varier la longueur d'onde de la lumière appliquée et dans l'obscurité. Les mesures de Mott-Schottky ont révélé un comportement semiconducteur de type-n.

Les mesures PEC ont mis en évidence un déplacement du potentiel de bande plate vers la borne cathodique lorsqu'on applique un rayonnement visible, ce déplacement est encore plus accentué sous rayonnement UV.

La voltammétrie cyclique montre un comportement pseudo-supercondensateur représenté par une forme rectangulaire du cycle avec absence de pics d'oxydation et de réduction, tout en montrant une stabilité en fonction du potentiel appliqué. La stabilité des nanopoudres formant l'électrode est évaluée aussi par la voltammétrie multicyclique, celle-ci a montré une très grande stabilité capacitive (variation de 50 nF), en fonction de nombre de cycles appliqué. Le processus de charge et de décharge confirme le comportement pseudo-supercondensateur, avec des courbes linéaires ayant une symétrie qui suggère un comportement presque idéal du matériau de l'électrode, pour différentes intensités appliquées.

Le calcul des densités d'énergie et de puissance a montré que les densités d'énergie du processus de décharge sont supérieures à celles du processus de charge.

Enfin, pour une application dans le domaine de la catalyse, les nanopoudres élaborées ont montré une efficacité élevée dans le processus de photo-dégradation du bleu de méthylène notamment sous rayonnement UV.

Références

- [1] C. NEEL, E. JOUSSEIN, M. SOUBRAND-COLIN and H. BRIL, Effet de l'altération des oxydes de Fe-Ti dans le relargage du Cr dans des sols développés sur roches basiques, Actes des 9 es, 2007, p. 99.
- [2] P. HOET, Chrome et composés, 1997.
- [3] D. CINQ-MARS, OLIGO-ÉLÉMENTS, Agri Réseau. Bovins de boucherie, 2001.
- [4] P. J. PETERSON and C. A. GIRLING, Other trace metals. In: Effect of Heavy Metal Pollution on Plants: Effects of Trace Metals on Plant Function, Dordrecht: Springer Netherlands, 1981. p. 213-278.
- [5] K. SALNIKOW and A. ZHITKOVICH, Genetic and epigenetic mechanisms in metal carcinogenesis and cocarcinogenesis: nickel, arsenic and chromium, Chemical research in toxicology, 2008, vol. 21, no 1, p. 28-44.
- [6] T. MADRAKIAN, A. AFKHAMI and M. MOHAMMAD NEJAD, Application of organized media for rapid spectrofluorimetric determination of trace amounts of Cr (VI) in the presence of Cr (III), Bulletin of the Korean Chemical Society, 2009, vol. 30, no 6, p. 1252-1256.
- [7] M. K. JAMALI, T. G. KAZI, M. B. ARAIN, H. I. AFRIDI, N. JALBANI and A. R. MEMON, Heavy metal contents of vegetables grown in soil, irrigated with mixtures of wastewater and sewage sludge in Pakistan, using ultrasonic-assisted pseudo-digestion, Journal of Agronomy and Crop Science, 2007, vol. 193, no 3, p. 218-228.

-
- [8] M. POUZAR, M. PRŮŠOVÁ, P. PROKOPČÁKOVÁ, T. ČERNOHORSKÝ, J. WIENER and A. KREJČOVÁ, LIBS analysis of chromium in samples of dyed wool fabric, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2009, vol. 24, no 5, p. 685-688.
- [9] R. ESCOBAR, Q. LIN, A. GUIRAÚM and F. F. DE LA ROSA, Flow injection chemiluminescence method for the selective determination of chromium (III), *Analyst*, 1993, vol. 118, no 6, p. 643-647.
- [10] T. MADRAKIAN, A. H. MOHAMMADZADEH, S. MALEKI and A. AFKHAMI, Preparation of polyacrylonitrile nanofibers decorated by N-doped carbon quantum dots: application as a fluorescence probe for determination of Cr (VI), *New Journal of Chemistry*, 2018, vol. 42, no 23, p. 18765-18772.
- [11] D. T. GJERDE, D. R. WIEDERIN, F. G. SMITH and B. M. MATTSON, Metal speciation by means of microbore columns with direct injection nebulization by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, *Journal of Chromatography A*, 1993, vol. 640, no 1-2, p. 73-78.
- [12] I. SHAFI, E. LIANG and B. LI, Ultrafine chromium oxide (Cr_2O_3) nanoparticles as a pseudocapacitive electrode material for supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, vol. 851, p. 156046.
- [13] M. S. SAFAVI and A. RASOOLI, The positive contribution of Cr_2O_3 reinforcing nanoparticles to enhanced corrosion and tribomechanical performance of Ni–Mo alloy layers electrodeposited from a citrate-sulfate bath. *Journal of Materials Research and Technology*, 2024, vol. 28, p. 865-878.
- [14] Z. PEI, X. ZHENG and Z. LI, Progress on synthesis and applications of Cr_2O_3 nanoparticles. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2016, vol. 16, no 5, p. 4655-4671.
- [15] H. SHAHID, I. AROOJ and S. ZAFAR, Honey-mediated synthesis of Cr_2O_3 nanoparticles and their potent anti-bacterial, anti-oxidant and anti-inflammatory activities. *Arabian Journal of Chemistry*, 2023, vol. 16, no 3, p. 104544.

- [16] S. SANGEETHA, R. BASHA, K. J. SREERAM, S. N. SANGILIMUTHU and B. U. NAIR, Functional pigments from chromium (III) oxide nanoparticles. *Dyes and Pigments*, 2012, vol. 94, no 3, p. 548-552.
- [17] Z. CAI and S. PARK, Enhancement mechanisms of ethanol-sensing properties based on Cr₂O₃ nanoparticle-anchored SnO₂ nanowires. *Journal of Materials Research and Technology*, 2020, vol. 9, no 1, p. 271-281.
- [18] W. AHMAD, A. S. BASHAMMAKH, A. A. AL-SIBAAI, H. ALWAEEL and M. S. EL-SHAHAWI, Trace determination of Cr (III) and Cr (VI) species in water samples via dispersive liquid-liquid microextraction and microvolume UV-Vis spectrometry. Thermodynamics, speciation study, *Journal of Molecular Liquids*, 2016, vol. 224, p. 1242-1248.
- [19] Z. ZHANG, D. LIBA, L. ALVARADO and A. CHEN, Separation and recovery of Cr (III) and Cr (VI) using electrodeionization as an efficient approach, *Separation and Purification Technology*, 2014, vol. 137, p. 86-93.
- [20] L. LEITA, A. MARGON, A. PASTRELLO, I. ARČON, M. CONTIN and D. MOSETTI, Soil humic acids may favour the persistence of hexavalent chromium in soil, *Environmental Pollution*, 2009, vol. 157, no 6, p. 1862-1866.
- [21] L. XIA, E. AKIYAMA, G. FRANKEL and R. MCCREERY, Storage and release of soluble hexavalent chromium from chromate conversion coatings equilibrium aspects of Cr (VI) concentration, *Journal of the Electrochemical Society*, 2000, vol. 147, no 7, p. 2556.
- [22] K. CHEN, L. BOCKNEK and B. MANNING, Oxidation of Cr (III) to Cr (VI) and production of Mn (II) by synthetic manganese (IV) oxide, *Crystals*, 2021, vol. 11, no 4, p. 443.
- [23] R. JIN, Y. LIU, G. LIU, T. TIAN, S. QIAO and J. ZHOU, Characterization of product and potential mechanism of Cr (VI) reduction by anaerobic activated sludge in a sequencing batch reactor, *Scientific Reports*, 2017, vol. 7, no 1, p. 1681.

- [24] M. THOMMES, K. KANEKO, A. V. NEIMARK, J. P. OLIVIER, F. RODRIGUEZ-REINOSO, J. ROUQUEROL and K. S. SING, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and applied chemistry*, 2015, vol. 87, no 9-10, p. 1051-1069.
- [25] G. HORVAT, M. PANTIĆ, Ž. KNEZ and Z. NOVAK, A brief evaluation of pore structure determination for bioaerogels. *Gels*, 2022, vol. 8, no 7, p. 438.
- [26] K. S. W. SING, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and applied chemistry*, 1985, vol. 57, no 4, p. 603-619.
- [27] T. TSUZUKI and P. G. MCCORMICK, Synthesis of Cr_2O_3 nanoparticles by mechanochemical processing. *Acta Materialia*, 2000, vol. 48, no 11, p. 2795-2801.
- [28] L. SHEN, B. ZHAO, B. ZHANG, J. XU, M. BOČA and Z. SHI, Preparation and characterization of amorphous Cr_2O_3 nanoparticles obtained by solution plasma discharge. *Ceramics International*, 2019, vol. 45, no 17, p. 23578-23585.
- [29] S. M. ABO-NAF, M.S. EL-AMIRY and A. A. ABDEL-KHALEK, FT-IR and UV-Vis optical absorption spectra of γ -irradiated calcium phosphate glasses doped with Cr_2O_3 , V_2O_5 and Fe_2O_3 . *Optical Materials*, 2008, vol. 30, no 6, p. 900-909.
- [30] S. JI, T. JIANG, K. XU and S. LI, FTIR study of the adsorption of water on ultradispersed diamond powder surface. *Applied Surface Science*, 1998, vol. 133, no 4, p. 231-238.
- [31] O. NJOYA, S. ZHAO, Y. QU, J. SHEN, B. WANG, H. SHI and Z. CHEN, Performance and potential mechanism of Cr (VI) reduction and subsequent Cr (III) precipitation using sodium borohydride driven by oxalate. *Journal of Environmental Management*, 2020, vol. 275, p. 111165.
- [32] M. G. TSEGAY, H. G. GEBRETINSAE and Z. Y. NURU, Structural and optical properties of green synthesized Cr_2O_3 nanoparticles. *Materials Today: Proceedings*, 2021, vol. 36, p. 587-590.

- [33] B. B. KAMBLE, M. NAIKWADE, K. M. GARADKAR, R. B. MANE, K. K. K. SHARMA, B. D. AJALKAR and S.N. TAYADE, Ionic liquid assisted synthesis of chromium oxide (Cr_2O_3) nanoparticles and their application in glucose sensing, *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, 2019, vol. 30, p. 13984-13993.
- [34] S. ANANDA and N. M. M. GOWDA, Synthesis of chromium (III) oxide nanoparticles by electrochemical method and MukiaMaderaspatana plant extract, characterization, KMnO_4 decomposition and antibacterial study, *Modern Research in Catalysis*, 2013, vol. 2, no 04, p. 127.
- [35] G. H. PHILIP and D. WAYNE, Catalytic activity, surface redox properties, and structural evolution during the thermal processing of chromium-promoted ceria oxidation catalysts, *Chemistry of materials*, 2001, vol. 13, no 5, p. 1708-1719.
- [36] K. S. BUDIASIH, C. ANWAR, S.J. SANTOSA and H. ISMAIL, Preparation and Infrared Spectroscopic Studies of Chromium (III) – Glutamic Acid Complexes, Antidiabetic Supplement Candidates, *Proc. Int. Conf. Indonesian Chem. Soc.*, Malang, Indonesia, 2012.
- [37] K. S. BUDIASIH, C. ANWAR, S.J. SANTOSA and H. ISMAIL, Synthesis and characterization of chromium (III) complexes with L-glutamic acid, glycine and L-cysteine, In *Proceedings of World Academy of Science, Engineering and Technology (WASET)*, 2013. p. 1909.
- [38] T. IVANOVA, K. GESHEVA, A. CZIRAKI, A. SZEKERES and E. VLAIKOVA, Structural transformations and their relation to the optoelectronic properties of chromium oxide thin films, *J. Phys. : Conf. Ser.*, Fifteenth International Summer School on Vacuum, Electron and Ion Technologies (VEIT 2007) 17–21 September 2007, Bulbank Hotel, Sozopol, Bulgaria, 2008, Vol. 113, No. 1, p. 012030.
- [39] A. A. WESAM, B.T. CHIAD, A.J.H. AL-WATTAR and Q.M. SALMAN, Spectroscopic comparison of UV-VIS electronic transitions of Cr ions in solution, sol and Xerogel silica matrices, *Nano Science Nano Technology: An Indian Journal*, 2012, vol. 6, no 3, p. 90-96.

- [40] Z. H. YAHIA, H.N. BAYAKLY, M. SHAFI, S. PAINTER, V. TAYLOR, J. GREENE and K. ROSLI, Interaction of malate and lactate with chromium (III) and iron (III) in aqueous solutions, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 2005, vol. 35, no 7, p. 515-522.
- [41] K. ZAVITSANOS, K. TAMPOURIS and A.L. PETROU, Reaction of chromium (III) with 3,4dihydroxybenzoic acid: kinetics and mechanism in weak acidic aqueous solutions, *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2008, vol. 2008.
- [42] J. SINGH, V. VERMA and R. KUMAR, Preparation and structural, optical studies of Al substituted chromium oxide (Cr_2O_3) nanoparticles. *Vacuum*, 2019, vol. 159, p. 282-286.
- [43] J. SINGH, V. VERMA, R. KUMAR, S. SHARMA and R. KUMAR, Effect of structural and thermal disorder on the optical band gap energy of Cr_2O_3 nanoparticles. *Materials Research Express*, 2019, vol. 6, no 8, p. 085039.
- [44] A. A. YADAV and E. U. MASUMDAR, Preparation and characterization of indium doped $\text{CdS}0.2\text{Se}0.8$ thin films by spray pyrolysis. *Materials Research Bulletin*, 2010, vol. 45, no 10, p. 1455-1459.
- [45] S. TIAN, X. YE, Y. DONG, W.LI, B. ZHANG, B. LI and H. FENG, Production and characterization of chromium oxide (Cr_2O_3) via a facile combination of electrooxidation and calcination. *International Journal of Electrochemical Science*, 2019, vol. 14, no 9, p. 8805-8818.
- [46] T. B. HASSAN and G. H. MOHAMMED, FTIR and Optical Properties of NiO Doped Cr_2O_3 Nanoparticles Synthesis by Hydrothermal Method. *Al-Mustansiriyah Journal of Science*, 2018, vol. 29, no 1.
- [47] H. N. DEEPAK, K. S. CHOUDHARI, S. A. SHIVASHANKAR, C. Santhosh and S. D. Kulkarni, Facile microwave-assisted synthesis of Cr_2O_3 nanoparticles with high near-infrared reflection for roof-top cooling applications. *Journal of Alloys and compounds*, 2019, vol. 785, p. 747-753.

- [48] V. JELLA, S. H. KANG, S. V. N. PAMMI, J. H. EOM, J. R. JEONG and S. G. YOON, Thermoelectric properties of nanocomposite n-type $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ thin films deposited by a reactive sputtering, *Vacuum*, 2017, vol. 140, p. 71-75.
- [49] R. AUGUSTE, H. L. CHAN, E. ROMANOVSKAIA, J. QIU, R. SCHOELL, M. O. LIEDKE, M. BUTTERLING, E. HIRSCHMANN, A. G. ATTALLAH, A. WAGNER, F. A. SELIM, D. KAOUMI, B. P. UBERUAGA, P. HOSEMAN and J. R. SCULLY, A multimodal approach to revisiting oxidation defects in Cr_2O_3 , *npj Materials Degradation*, 2022, vol. 6, no 1, p. 61.
- [50] Q. YUN, H. WU, Z. ZHANG, D. G. LI and P. LIANG, Corrosion Behaviors of 316L Stainless Steel with Various Grain Sizes in a Simulated Cathodic Environment of a PEMFC, *International Journal of Electrochemical Science*, 2022, vol. 17, no 8, p. 22077.
- [51] H. CHENG, H. LUO, X. WANG, Z. PAN, Y. JIANG and X. LI, Electrochemical corrosion and passive behavior of a new high-nitrogen austenitic stainless steel in chloride environment, *Materials Chemistry and Physics*, 2022, vol. 292, p. 126837.
- [52] J. KATIĆ, M. METIKOŠ-HUKOVIĆ, I. ŠARIĆ and M. PETRAVIĆ, Electronic structure and redox behavior of tin sulfide films potentiostatically formed on tin, *Journal of The Electrochemical Society*, 2017, vol. 164, no 7, p. C383.
- [53] S. BAI, S. ZHANG, J. MA, J. LI and L. MOU, Understanding the effect of decreasing C contents and increasing solid-solution time on intergranular corrosion resistance of 304 austenitic stainless steel. *Journal of Materials Research and Technology*, 2024, vol. 30, p. 4750-4761.
- [54] K. F. YOUNG and H. P. R. FREDERIKSE, Compilation of the static dielectric constant of inorganic solids, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1973, vol. 2, no 2, p. 313-410.
- [55] J. CHEN, U.T. NAKATE, Q.T. NGUYEN, Y. WEI and S. PARK, Surface activated $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MoO}_3$ nanostructured electrodes by air-plasma treatment toward enhanced supercapacitor, *Materials Science and Engineering : B*, 2022, vol. 285, p. 115928.

- [56] G. MADURAIVEERAN and W. JIN, Carbon nanomaterials : Synthesis, properties and applications in electrochemical sensors and energy conversion systems, *Materials Science and Engineering : B*, 2021, vol. 272, p. 115341.
- [57] S. L. KADAM, R. S. INGOLE, N. G. TIWARI, T. BAI, U. T. NAKATE, Y. T. NAKATE and S. B. KULKARNI, Role of deposition temperature on physical and electrochemical performance of manganese oxide electrode material for supercapacitor application, *Materials Science and Engineering : B*, 2022, vol. 285, p. 115934.
- [58] P. SIVAKUMAR, M. JANA, M. KOTA, M. G. JUNG, A. GEDANKEN and H. S. PARK, Controllable synthesis of nano horn-like architected cobalt oxide for hybrid supercapacitor application, *Journal of Power Sources*, 2018, vol. 402, p. 147-156.
- [59] Y. FENG, W. LIU, Y. WANG, W. GAO, J. LI, K. LIU, X. WANG and J. JIANG, Oxygen vacancies enhance supercapacitive performance of CuCo_2O_4 in high-energy-density asymmetric supercapacitors, *Journal of Power Sources*, 2020, vol. 458, p. 228005.
- [60] T. XING, Y. OUYANG, Y. CHEN, L. ZHENG, C. WU and X. WANG, P-doped ternary transition metal oxide as electrode material of asymmetric supercapacitor, *Journal of Energy Storage*, 2020, vol. 28, p. 101248.
- [61] J. KANG, S. ZHANG and Z. ZHANG, Three-Dimensional Binder-Free Nanoarchitectures for Advanced Pseudo-capacitors, *Advanced Materials*, 2017, vol. 29, no 48, p. 1700515.
- [62] H. ZHANG, L. LIN, B. WU and N. HU, Vertical carbon skeleton introduced three-dimensional MnO_2 nanostructured composite electrodes for high-performance asymmetric supercapacitors, *Journal of Power Sources*, 2020, vol. 476, p. 228527.
- [63] S. KANSAL, J. HALDER, D. MANDAL, R. RAHUL, S. PRIYA, P. DE, V. SHARMA, A. K. SRIVASTAVA, T. SINGH and A. CHANDRA, High performing supercapacitors using Cr_2O_3 nanostructures with stable channels-theoretical and

- experimental insights, *Materials Science and Engineering : B*, 2023, vol. 293, p. 116438.
- [64] M. S. ISLAM, S. M. HOQUE, M. RAHAMAN, M. R. ISLAM, A. IRFAN and A. SHARIF, Superior Cyclic Stability and Capacitive Performance of Cation-and Water Molecule-Preintercalated δ - MnO_2/h - WO_3 Nanostructures as Supercapacitor Electrodes, *ACS omega*, 2024, vol. 9, no 9, p. 10680-10693.
- [65] S. BHOYATE, C. K. RANAWEERA, C. ZHANG, T. MOREY, M. HYATT, P. K. KAHOL, M. GHIMIRE, S. R. MISHRA and R. K. GUPTA, Eco-friendly and high-performance supercapacitors for elevated temperature applications using recycled tea leaves, *Global Challenges*, 2017, vol. 1, no 8, p. 1700063.
- [66] G. GRYGLEWICZ, J. MACHNIKOWSKI, E. LORENC-GRABOWSKA, G. LOTA and E. FRACKOWIAK, Effect of pore size distribution of coal-based activated carbons on double layer capacitance. *Electrochimica Acta*, 2005, vol. 50, no 5, p. 1197-1206.
- [67] J. J. YOO, K. BALAKRISHNAN, J. HUANG, V. MEUNIER, B. G. SUMPTER, A. SRIVASTAVA, M. CONWAY, A. L. M. REDDY, J. YU, R. VAJTAI, and P. M. AJAYAN, Ultrathin planar graphene supercapacitors. *Nano letters*, 2011, vol. 11, no 4, p. 1423-1427.
- [68] G. K. VEERASUBRAMANI, K. KRISHNAMOORTHY, P. PAZHAMALAI and S. J. KIM, Enhanced electrochemical performances of graphene based solid-state flexible cable type supercapacitor using redox mediated polymer gel electrolyte, *Carbon*, 2016, vol. 105, p. 638-648.
- [69] R. T. GINTING, M. M. OVHAL and J. W. KANG, A novel design of hybrid transparent electrodes for high performance and ultra-flexible bifunctional electrochromic-supercapacitors, *Nano Energy*, 2018, vol. 53, p. 650-657.
- [70] U. MAHANTA, M. KHANDELWAL and A. S. DESHPANDE, $TiO_2@SiO_2$ nanoparticles for methylene blue removal and photocatalytic degradation under

- natural sunlight and low-power UV light, *Applied Surface Science*, 2022, vol. 576, p. 151745.
- [71] A. GEORGE, D. M. A. RAJ, X. VENCI, A. D.RAJ, A. A. IRUDAYARAJ, R. L. JOSEPHINE, S. J. SUNDARAM, A.M.AL-MOHAIMEED, D. A. AL FARRAJ, T. W. CHEN and K. KAVIYARASU, Photocatalytic effect of CuO nanoparticles flower-like 3D nanostructures under visible light irradiation with the degradation of methylene blue (MB) dye for environmental application, *Environmental Research*, 2022, vol. 203, p. 111880.
- [72] A. S. ALKORBI, H. M. A. JAVED, S. HUSSAIN, S. LATIF, M. S. MAHR, M. S. MUSTAFA, R. ALSAIARI and N. A. ALHEMIARY, Solar light-driven photocatalytic degradation of methyl blue by carbon-doped TiO₂ nanoparticles, *Optical Materials*, 2022, vol. 127, p. 112259.
- [73] J. YADAV, M. RANI, U. SHANKER and M. SILLANPÄÄ, Efficient photocatalytic degradation of emerging pollutants by green synthesized Prussian blue analogue nanocomposite, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2022, p. e14009.
- [74] L. REKEB, L. HAMADOU, A. KADRI, N. BENBRAHIM and E. CHAINET, Highly broadband plasmonic Cu film modified Cu₂O/TiO₂ nanotube arrays for efficient photocatalytic performance, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, vol. 44, no 21, p. 10541-10553.

Chapitre V : Synthèse et caractérisation des nanoparticules d'oxyde de Nickel et étude de leurs propriétés photoélectrochimiques.

Introduction

Le Nickel (Ni) est un métal de transition de numéro atomique 28 appartenant au groupe 10 et à la période 4 du tableau périodique. Sa structure électronique se présente sous deux configurations électroniques ; la première est $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$ et la deuxième est $[\text{Ar}] 3d^9 4s^1$ avec des degrés d'oxydation allant de II jusqu'à IV.

Le Nickel est un métal blanc argenté, malléable et ferromagnétique à l'état solide et il est largement répandu. En effet, il est le 5^{ème} élément le plus abondant sur terre et ses principales réserves se trouvent en Indonésie, en Australie, au Brésil, en Russie et en Nouvelle-Calédonie. Ce métal possède des propriétés intéressantes, à savoir une bonne conductivité électrique et thermique. Son utilisation est multiple, on le trouve par exemple dans la fabrication d'aciers inoxydables et d'alliages non ferreux comme dans le placage et revêtements. Il est aussi très sollicité dans la fabrication des batteries rechargeables ou encore dans l'industrie électroménagère.

Les nanoparticules d'oxyde de Nickel (NPs-NiO) présentent des propriétés physiques et chimiques améliorées par rapport au nickel massif en raison de leur grande surface spécifique. Elles sont utilisées dans divers domaines industriels et scientifiques en raison de leurs propriétés uniques, notamment, la catalyse [1], comme électrode des batteries [2], dans l'optique [3] et en biologie [4]. Ces particules intéressantes, ont été synthétisées par plusieurs méthodes, par voie chimique [5], méthode de sol-gel [6], électrodéposition [7] et par micro-ondes [8].

Les NPs-NiO sont connues pour leur résistance à la corrosion [9]. Elles ont fait l'objet de plusieurs recherches dans divers domaines scientifiques, comme l'électrochimie où elles sont étudiées pour leurs propriétés superconductrices [10], les activités antibactériennes [11], et dans d'autres technologies telles que les capteurs et les dispositifs optoélectroniques [12,13].

Cette étude porte sur la synthèse de NPs d'oxyde de Nickel obtenues par une méthode chimique, en utilisant le borohydrure de sodium (NaBH_4) comme agent réducteur. Différents sels métalliques ont été utilisés ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Dans ce qui suit, la surface spécifique, la phase cristalline, la morphologie et les propriétés optiques des particules NPs d'oxyde de Nickel préparées ont été examinées afin d'étudier leurs propriétés physico-chimiques. Des tests électrochimiques ont été effectués dans le but d'étudier le comportement électrochimique du produit synthétisé vu qu'il présente une plus grande surface spécifique qui est intéressante dans ce genre de mesures.

V.1. Synthèse des nanoparticules d'oxyde de Nickel

Les nanoparticules d'oxyde de Nickel ont été synthétisées chimiquement à partir de trois sels minéraux de Nickel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) avec une concentration de 0.1 M, dissouts dans de l'eau, en présence de NaBH_4 (0.5 M) en tant qu'agent réducteur.

Toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante. Les NPs d'oxyde de Nickel ont été séparées de la phase aqueuse par centrifugation à 500 rpm pendant 30 minutes. Ensuite les NPs ainsi séparées ont été lavées plusieurs fois avec de l'eau distillée par des cycles de re-suspension et de centrifugation successifs.

La Figure V.1 montre le changement de couleur après le processus de réduction pour les différentes solutions qui auront la même coloration.

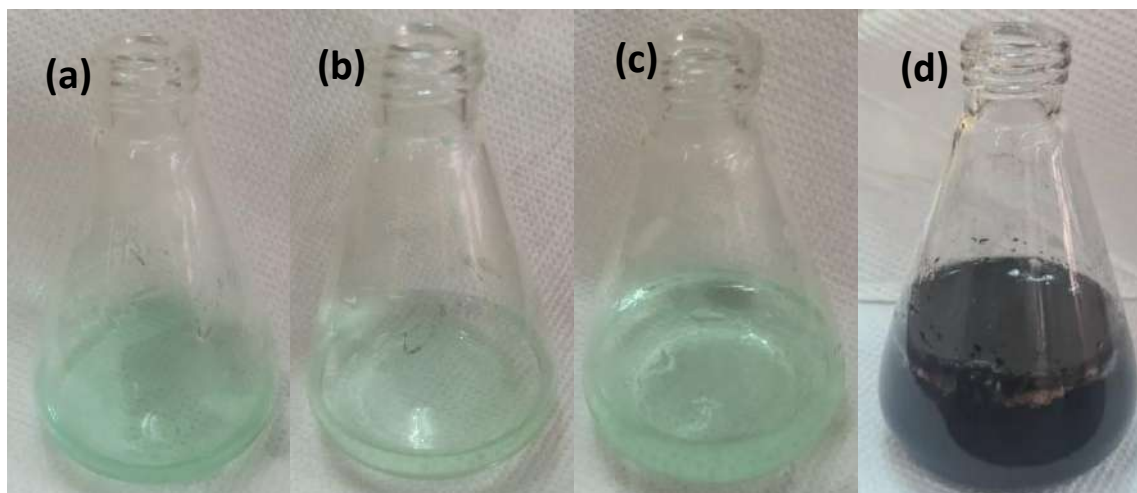


Figure V.1-Processus de réduction et le changement de couleur pour les différentes solutions dans l'eau distillé de (a) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (b) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et (c) $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ avant la réduction et (d) la couleur de toutes les solutions après la réduction.

V.2. Etude des propriétés optiques

V.2.1. Analyse en phase liquide

Les spectres UV-Visible des solutions avant et après la réduction des sels métalliques de Nickel (figure.V.2) et ce, avant l'ajout de NaBH_4 , ont révélé trois pics caractéristiques du Ni^{2+} , le premier correspond à la transition v_2 (${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$) qui est observée à 720 nm, le second à la transition v_3 (${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{p})$) à 394 nm et enfin la transition de spin interdit observée à 655 nm attribuée à ${}^3\text{A}_2 \rightarrow {}^1\text{E}(\text{D})$. On observe également un autre pic d'absorption additionnel à 300 nm pour les sels $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ qui peut être référé au transfert de charge [14].

Après l'ajout du NaBH_4 , les spectres obtenus sur toutes les solutions se présentent sous forme d'une ligne horizontale qui augmente dans la partie UV (< 220 nm). Cette allure indique la formation des NPs-NiO [15].

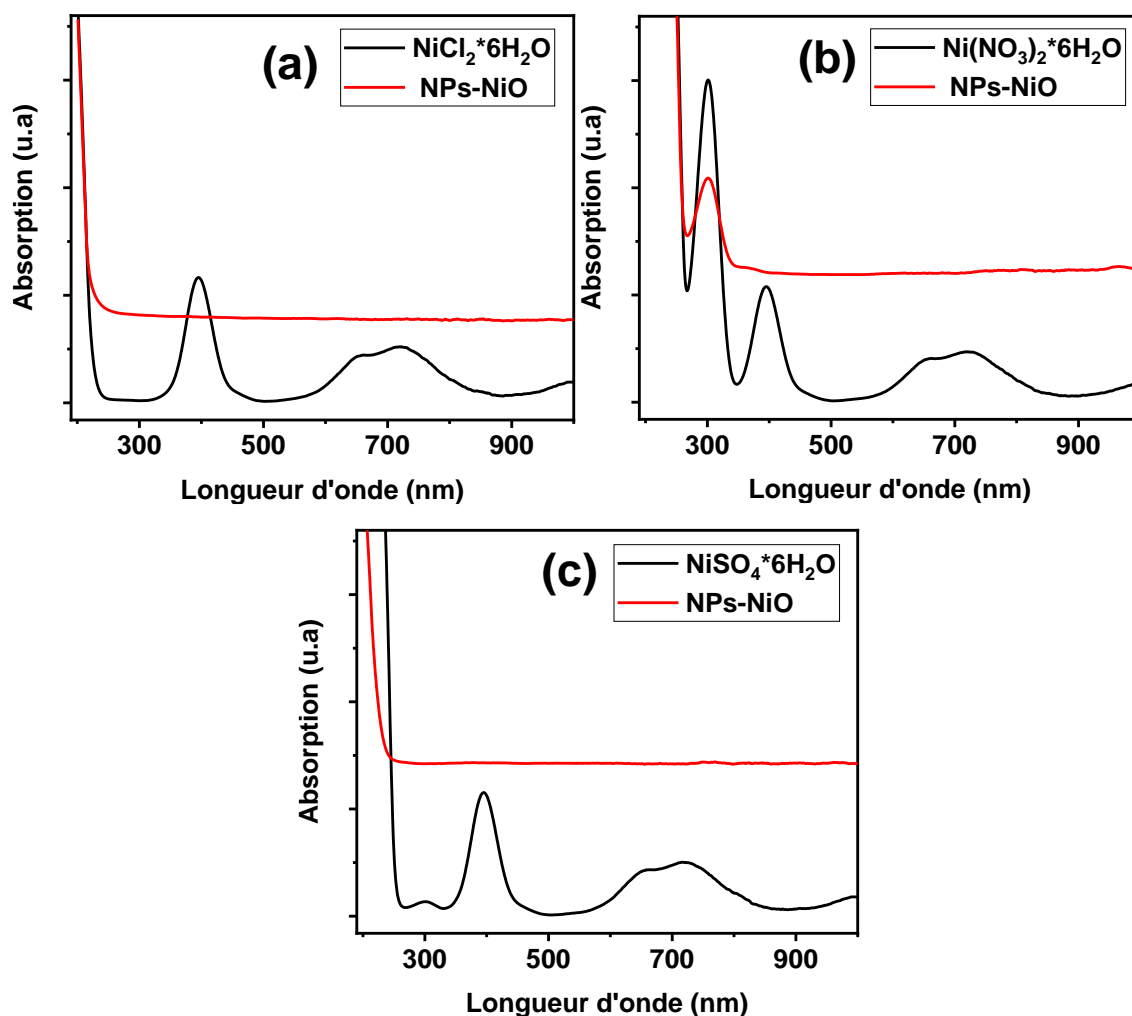


Figure V.2-Spectre UV-Vis d'oxyde de Nickel colloïdale avant et après l'ajout de NaBH_4 pour différents sels métalliques (a) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (b) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et (c) $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

V.2.2. Analyse en phase solide

L'analyse UV-Vis de la poudre d'oxyde de Nickel en phase solide (Figure V.3) a révélé une large bande d'absorption qui couvre tout le spectre proche infrarouge, visible et une partie de UV jusqu'à s'annuler à 200 nm pour toutes les poudres synthétisées. Nous pouvons remarquer une absorbance plus élevée pour les deux poudres synthétisées avec

le $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et le $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ par rapport à celle synthétisée avec le $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ce pourrait être dû à la taille des particules [16].

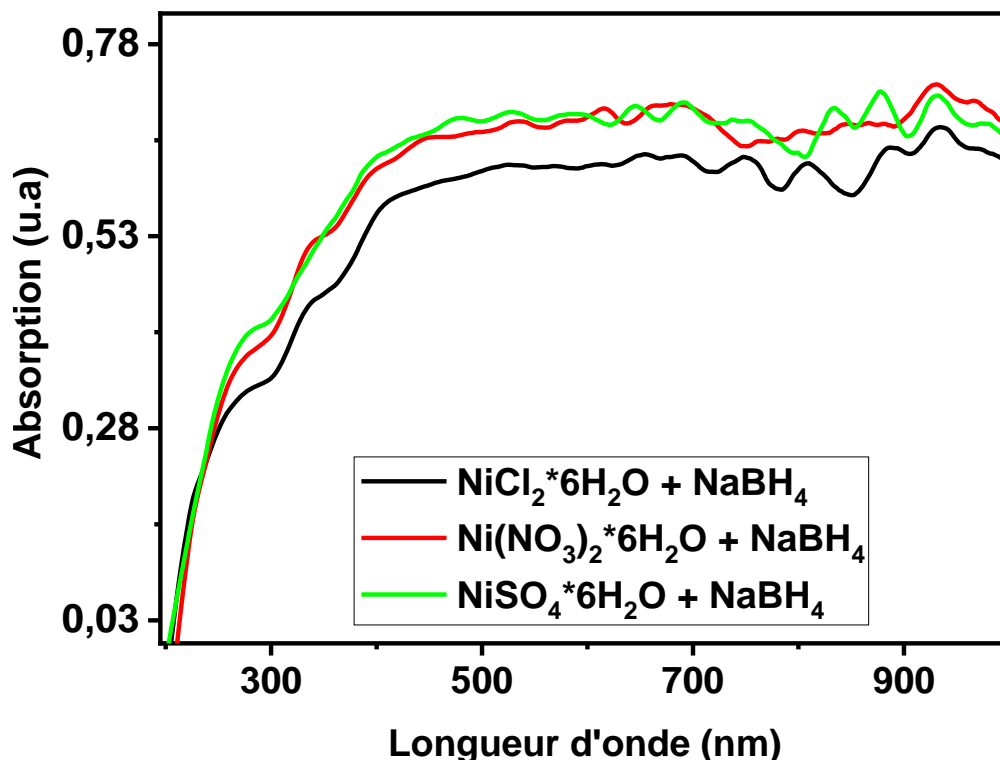


Figure V.3-Les spectres UV-Vis d'oxyde de Nickel pour les différents sels métalliques après le traitement thermique.

La relation de Tauc [17] est utilisée afin de déterminer les énergies des gaps optiques des différentes poudres, cela est possible en connaissant le coefficient d'absorption α du matériau en fonction de la longueur d'onde et en représentant la variation de la quantité $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie $h\nu$ des photons incidents (Figure V.4). La valeur du gap est obtenue en extrapolant la partie linéaire jusqu'à l'axe des abscisses ($(\alpha h\nu)^2 = 0$). Les trois valeurs de gaps déterminés par cette méthode sont de 1 eV pour chacun des trois matériaux après le traitement thermique. Celles-ci sont nettement inférieures aux valeurs trouvées dans la littérature qui est de l'ordre de 2.58 eV [18]. Selon JAIN et al. [19], la différence de la valeur de l'énergie du gap est due, principalement, à la taille des particules synthétisées, il peut être expliqué aussi par le fait qu'il y a la formation de lacunes d'oxygène (O_2) entraînant un changement de valence du nickel de Ni^{2+} à Ni^{3+} ce

qui modifie la densité d'état électronique et réduit ainsi la valeur du gap. Ce résultat est important vu la possibilité de l'utiliser dans plusieurs applications optiques et catalytiques, à cause de la petite énergie nécessaire pour les transitions électroniques.

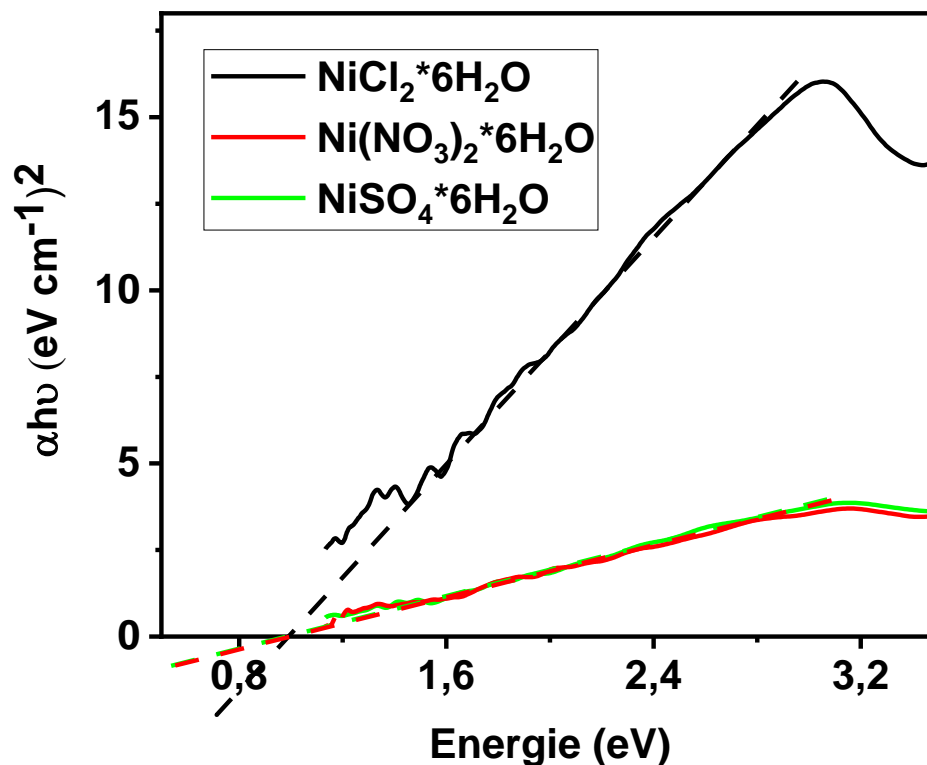


Figure V.4-Les énergies de gap pour les différents sels métalliques après le traitement thermique.

V.3. Analyse de la surface

On entend ici par analyse de surface l'analyse par la méthode de Brunauer-Emmett-Teller (BET) : celle-ci nous permet de déterminer plusieurs paramètres tels que la surface spécifique, le volume et le rayon des pores des poudres synthétisées.

Le traitement thermique des nanoparticules de NiO est une étape essentielle afin de stabiliser leur structure sans altérer leurs propriétés. Ce traitement, effectué à une température modérée d'environ 450 °C à l'air libre, permet d'éliminer le solvant (eau distillée). Il favorise également une légère amélioration de la cristallinité sans affecter la taille des grains ni provoquer une transformation de phase, assurant ainsi leur stabilité et leur efficacité pour les applications envisagées.

La Figure V.5 montre les différentes isothermes d'adsorption des NPs-Ni enregistrées avant (Figure V.5-a) et après le traitement thermique à 450 °C pendant deux heures (Figure V.5-b) pour les trois sels métalliques de synthèse utilisés.

L'ensemble des isothermes obtenues présentent une courbe de type (II) caractéristique d'un matériau macro ou non poreux avec des surfaces hétérogènes [20], l'hystérésis de type H3 nous indique que le réseau de pores est constitué de macropores qui ne sont pas complètement remplis de condensat de pores [21].

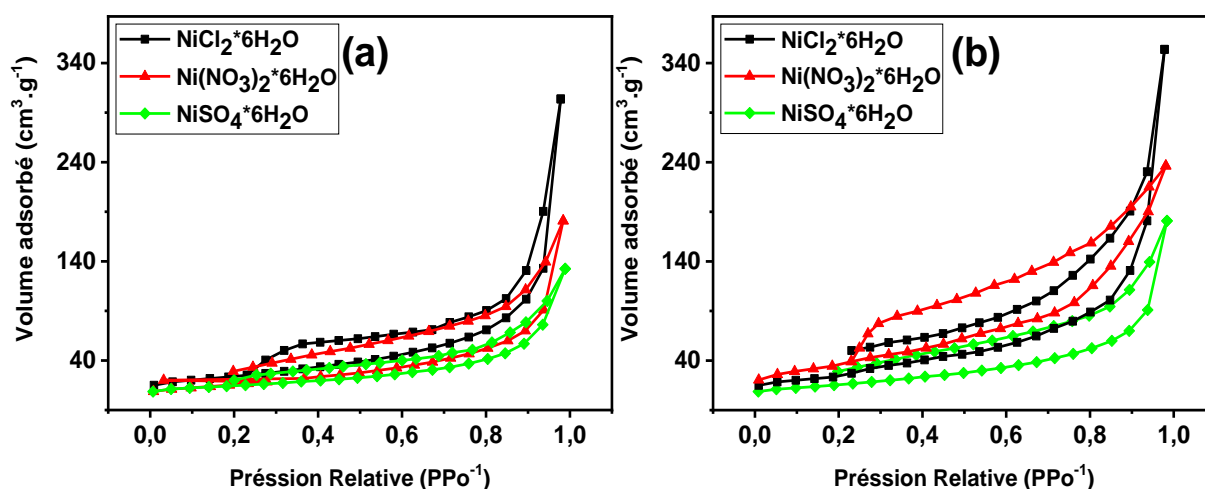


Figure V.5-Isothermes d'adsorption-désorption du N₂ des NPs d'oxyde de Nickel (a) avant et (b) après le traitement thermique.

La figure.V.6 montre les évolutions de la surface spécifique, le rayon et le volume des pores en fonction du sel métallique utilisé.

Les nanopoudres synthétisées avec les sels métalliques NiCl₂*6H₂O sont classées comme des nanopoudres mésoporeuses alors que les NPs synthétisées avec les sels métalliques Ni(NO₃)₂*6H₂O et NiSO₄*6H₂O sont classées comme microporeuses [21] notamment après le traitement thermique, en effet les rayons des pores pour les NPs synthétisées avec les sels métalliques NiCl₂*6H₂O, Ni(NO₃)₂*6H₂O et NiSO₄*6H₂O sont respectivement de 10.82, 4.66 et 4.49 nm, avant le traitement thermique et de 3.89, 0.17 et 0.16 nm après le traitement thermique. Les valeurs des surfaces spécifiques des poudres synthétisées sont de 88.87, 216.39 et 52.43 m².g⁻¹ avant le traitement thermique et de 180, 310 et

143.74 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ après le traitement thermique, pour $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ respectivement. Le volume des pores est de 0.47, 0.505 et 0.12 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ avant le traitement thermique, et de 0.28, 0.32 et 0.01 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ après le traitement thermique toujours dans l'ordre cité ci-dessus pour les sels utilisés.

Nous pouvons remarquer une diminution du rayon et du volume des pores contrairement à la surface spécifique qui a tendance à augmenter ce qui indique une diminution de la taille des particules synthétisées.

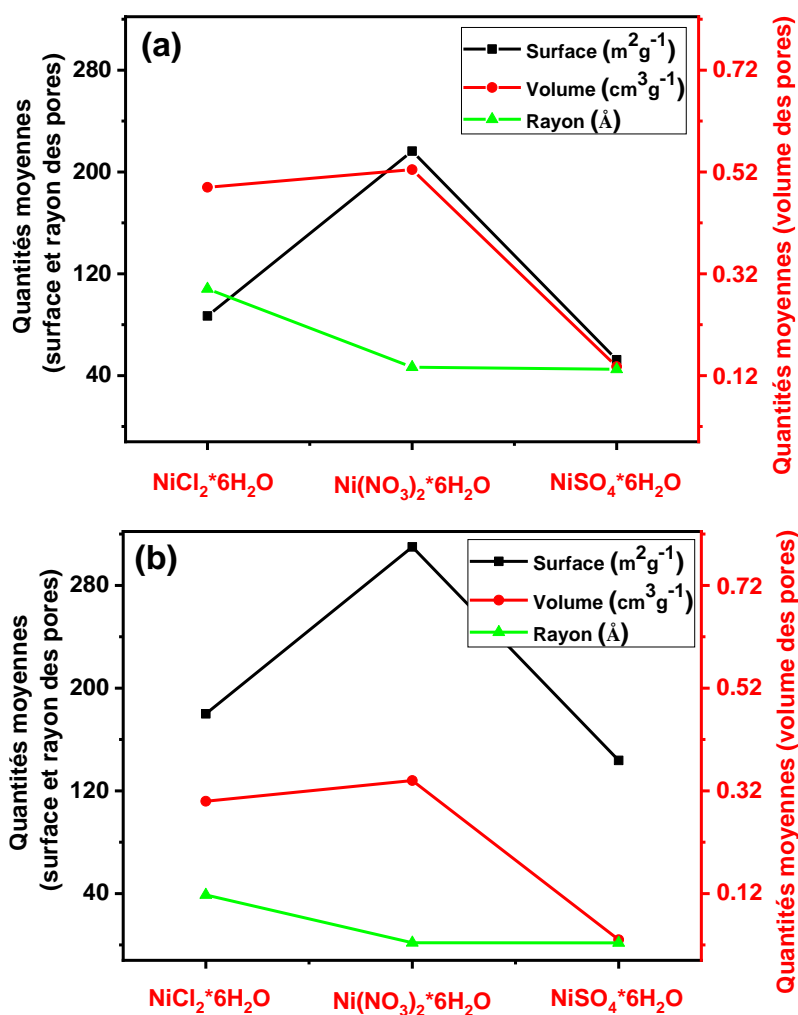


Figure V.6-Surface spécifique, volume de pores et rayons de pores des NPs de l'oxyde de Nickel synthétisées avec différents sels métalliques (a) avant et (b) après le traitement thermique.

Le $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est le sel optimal car il nous a permis d'obtenir le rayon de pores le plus faible avec une surface spécifique et un volume des pores les plus élevés et ce, avant et après le traitement thermique.

V.4. Caractérisations structurale et morphologique des nanoparticules d'oxyde de Nickel

V.4.1. Caractérisation structurale

La caractérisation structurale des poudres d'oxyde de Nickel synthétisées a été réalisée par diffraction des rayons X. Les diagrammes de diffraction enregistrés entre 20° et 80° sont représentés sur la Figure V.7-a.

Les diffractogrammes de rayons X des différentes poudres avant le traitement thermique nous indiquent la présence de phases cristallines, ce qui est en accord avec les résultats retrouvés dans la littérature [22,23]. La fiche utilisée pour l'indexation est celle de la base de données 'COD' de numéro : 96-101-0096. Celle-ci nous confirme que nous avons obtenu un système cristallin cubique avec un groupe d'espace 'F m-3m' et de paramètre de maille $a = 4,1800 \text{ \AA}$ et avec des pics caractéristiques des plans (111), (020), (022), (131) et (222) aux positions respectives de 36.67 , 44 , 60 , 76.5 et 78.5° . Ces résultats démontrent la formation de la phase cristalline de NiO avec différentes orientations. Après le traitement thermique (Figure V.7-b), les diffractogrammes enregistrés montrent les raies caractéristiques des plans (222), (400), (440), (622) et (444) de la phase cubique de l'oxyde de Nickel (fiche 'ICOD' de numéro : 01-089-5881). D'autre part nous avons noté que les raies de diffraction après le traitement de traitement thermique deviennent moins larges, ce qui signifie que la poudre est plus cristalline.

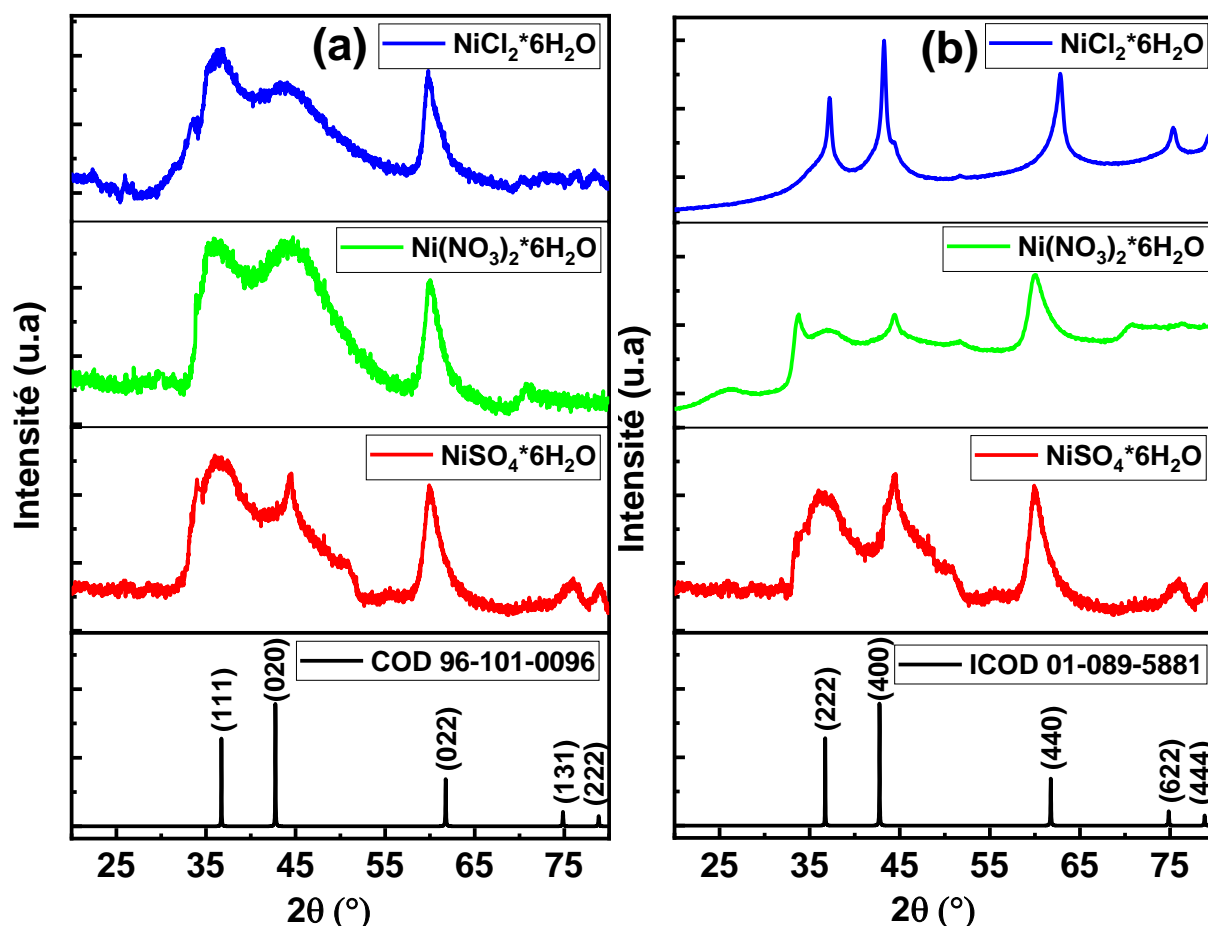


Figure V.7-Diffractogrammes de rayons X des nanoparticules de l'oxyde de Nickel (a) avant et (b) après le traitement thermique.

La taille des cristallites pour les différentes poudres sont représentées dans la Figure V.8. On peut remarquer, avant le traitement thermique, que pour les NPs synthétisées à partir de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ nous avons obtenu la plus petite taille des cristallites avec une valeur de 0.89 nm alors que pour celles synthétisées à partir de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ nous avons la plus grande taille des cristallites (2.05 nm). Après le traitement thermique la valeur de la taille des cristallites diminue avec l'ordre des sels métalliques, 5.04 nm pour le sulfate, 2.72 nm pour le nitrate et 2.14 nm pour le chlorure de nickel.

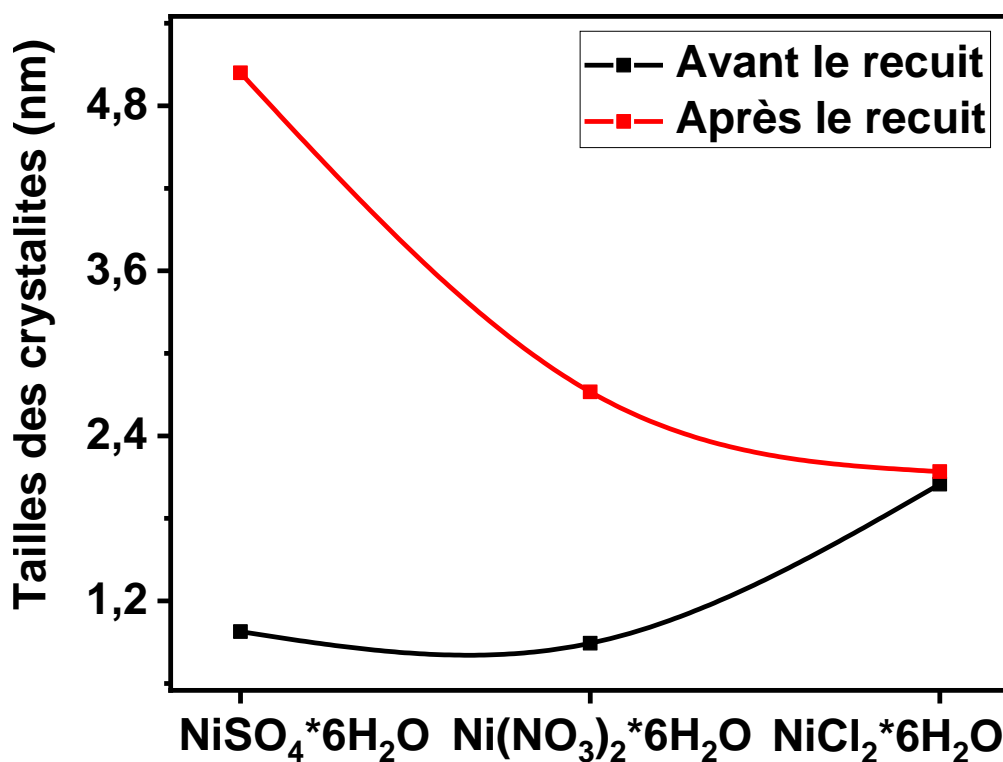


Figure V.8-Taille des cristallites en fonction du sel métallique utilisé avant et après le traitement thermique.

V.4.2. Caractérisation morphologique

Les Figures V.9 (A, B et C) montrent des images de microscopie électronique à balayage (MEB) des poudres d'oxyde de Nickel préparées avec les différents sels (sulfates, nitrates et chlorures).

L'analyse MEB des trois poudres avant et après le traitement thermique a montré des nanoparticules sous forme de rose de sable très fines agglomérées de tailles nanométriques. La forme de nos nanoparticules est semblable à celles évoquées dans la littérature par d'autres auteurs [24,25].

Les spectres EDS correspondants à ces trois échantillons avant et après le traitement thermique révèlent des forts signaux de Ni et O, confirmant la formation de l'oxyde de Nickel, sans la présence de pics d'impuretés. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus dans la littérature [15].

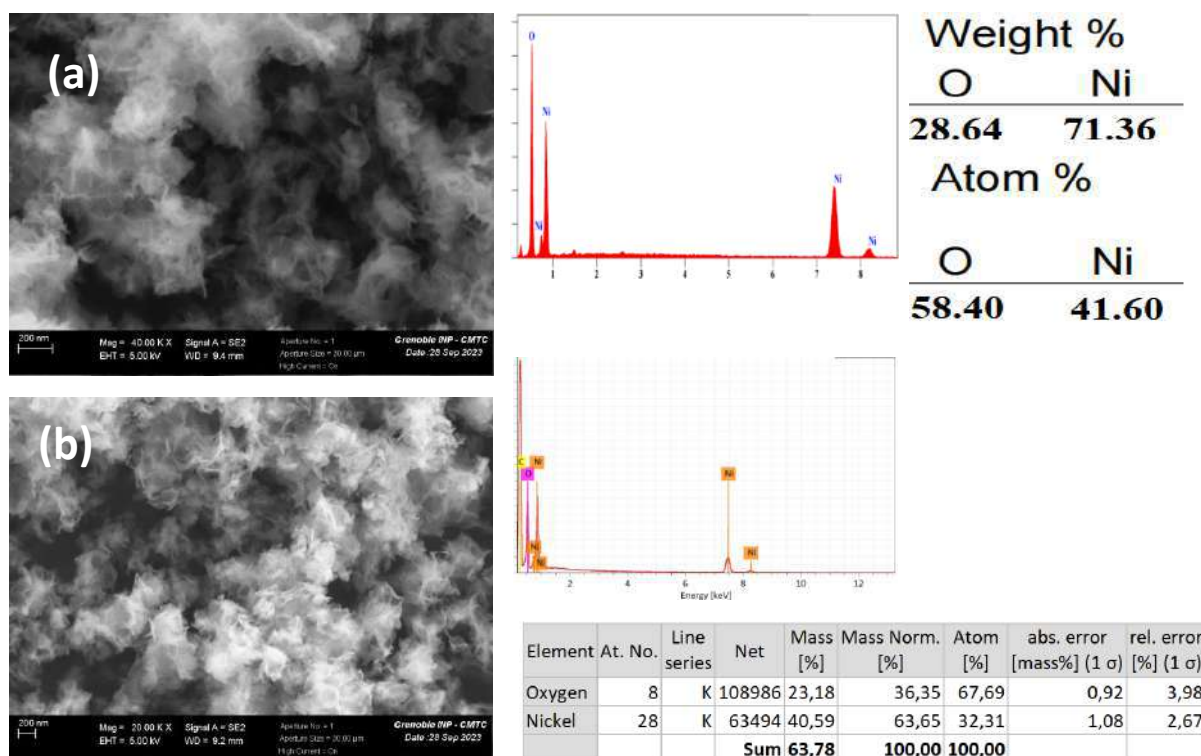


Figure V.9.A-Images MEB et spectre EDS des poudres synthétisées avec $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (a) avant et (b) après le traitement thermique.

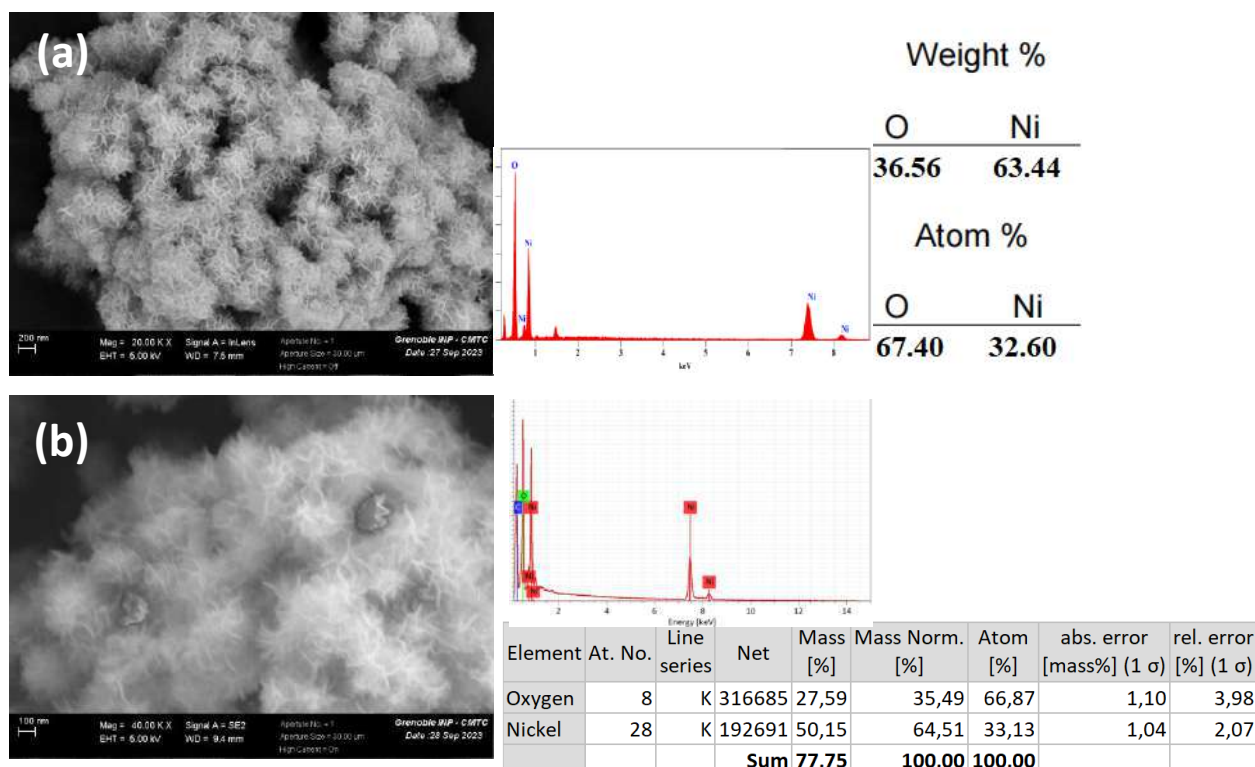


Figure V.9.B-Images MEB et spectres EDS des poudres synthétisées avec $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (a) avant et (b) après le traitement thermique.

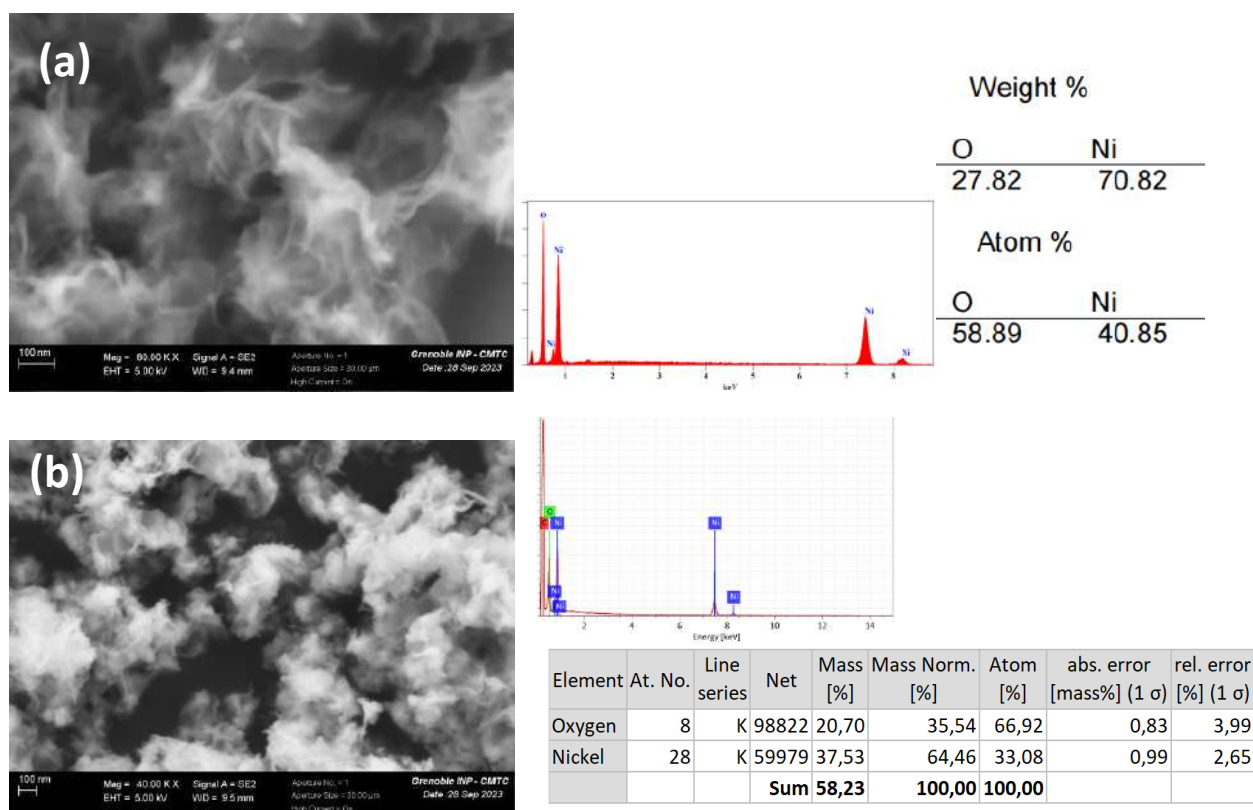


Figure V.9.C-Images MEB et spectres EDS des poudres synthétisées avec $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

(a) avant et (b) après le traitement thermique.

V.5. Analyses par spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouges obtenus sur les différentes nanopoudres élaborées après le traitement thermique, sont représentés dans la Figure V.10. Ces spectres montrent deux bandes autour de 424 et 625 cm^{-1} attribuées aux vibrations de la bande Ni-O [26,27], la largeur de cette dernière bande indique la nature nanocristalline des poudres de NiO [28,29]. L'absence de la large bande située à 3400 cm^{-1} correspondant à l'étirement des molécules d'eau liées par des liaisons hydrogène et des groupes hydroxydes indique que nos produits sont purs et bien séchés.

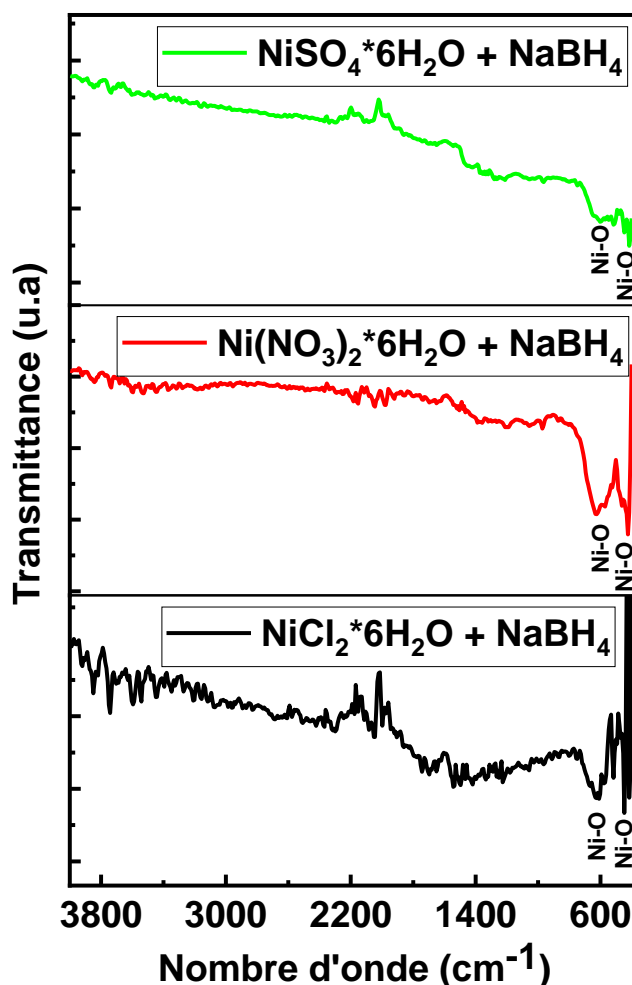


Figure V.10-Spectre ATR des Nanopoudres de l'oxyde de Nickel pour les différents sels métalliques après le traitement thermique.

V.6. Nanoparticules d'oxyde de nickel pour la réduction des ions H^+

Parmi les échantillons synthétisés, l'échantillon préparé dans le sel nitrate ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) et présentant une surface spécifique la plus élevée ($310 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) a été sélectionné pour l'étude de la réaction de réduction des ions H^+ .

La production de l'hydrogène consiste en sa réduction à partir de différentes sources [30-32]. Son utilisation est multiple, notamment comme un vecteur énergétique [33], dans les piles à combustible, les processus de raffinage [34,35], etc.... Cependant, ces réactions nécessitent souvent l'utilisation de catalyseurs coûteux et rares, comme le platine, pour

atteindre des performances élevées [36]. Les nanoparticules d'oxyde de Nickel représentent une alternative intéressante grâce à leurs propriétés catalytiques uniques [37,38]. L'utilisation de ces nanoparticules offre plusieurs avantages, notamment une amélioration du rendement des réactions [39], une réduction significative des coûts par rapport aux catalyseurs à base de métaux précieux, ainsi que la possibilité d'intégration dans divers systèmes et procédés industriels et biologiques [40].

Dans ce qui suit nous allons étudier les propriétés électrochimiques de l'échantillon choisi, les résultats de cette étude permettront d'évaluer si les nanoparticules de NiO peuvent constituer une solution durable et abordable pour relever les défis de la transition énergétique et les utiliser comme un supercondensateur pour le stockage d'énergie [41] ou comme électrode pour la production d'hydrogène.

V.6.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique est utilisée afin d'étudier les propriétés électroniques de l'interface électrolyte/électrode et de comprendre l'origine des transferts de charges qui ont lieu à l'interface. L'étude a été effectuée dans un bain de 1 M Na₂SO₄, en imposant un signal d'amplitude de 1 V avec des fréquences variantes entre 10 kHz et 0.1 mHz. Les mesures ont été effectuées en utilisant l'échantillon préparé avec le sel de nitrate après le traitement thermique qui présente la surface spécifique la plus élevée.

Le diagramme de Nyquist (Figure V.11-a) obtenu sur notre produit est enregistré sous la lumière UV, sous la lumière visible et sous la combinaison des deux lumières. Les trois spectres nous informent sur le transfert de charge qui a eu lieu à l'interface électrolyte/électrode et sur leurs natures quasiment capacitifs.

Comme on peut le voir, l'électrode analysée a montré, que sous lumière visible, on obtient la résistance de transfert de charge la plus élevée et de fait, la plus faible conductivité. Cette résistance diminue sous lumière UV et diminue encore plus sous l'irradiation combinée entre l'UV et le Visible, ce qui indique que l'électrode devient de plus en plus

conductrice puisque sa résistance de transfert de charge diminue en fonction de la lumière appliquée ($R_{ct,UV+Vis} < R_{ct,UV} < R_{ct,Vis}$). Ces paramètres sont calculés à partir du circuit équivalent (Figure V.11-b) permettant de modéliser les courbes expérimentales. Pour ce faire, l'électrode (NPs-NiO) est remplacée par un élément à phase constante (CPE) capacitif (Cellule Randles avec condensateur remplacé par un CPE). Le tableau V.1, regroupe l'ensemble des paramètres du fit pour le circuit équivalent.

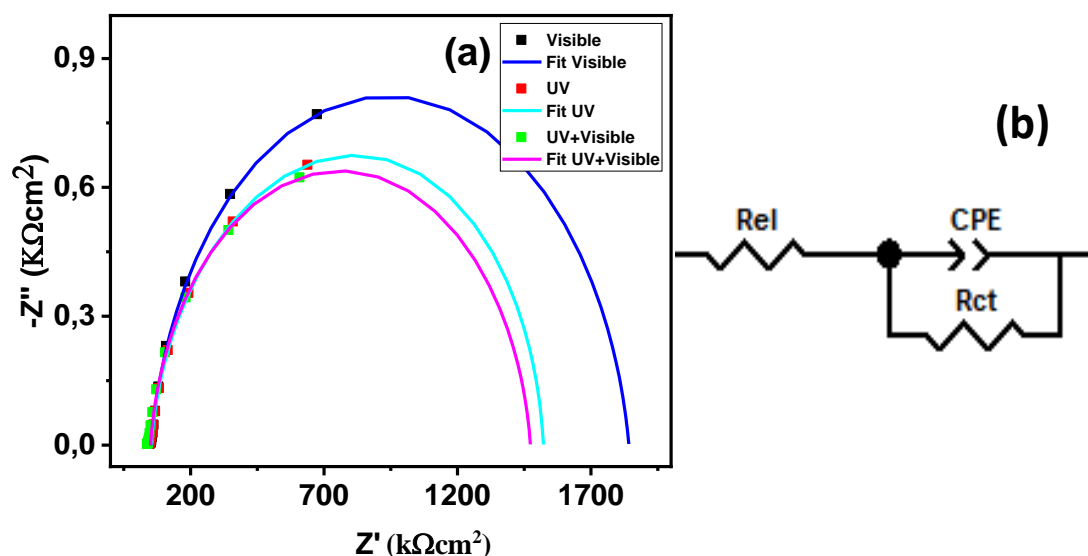


Figure V.11-(a) Diagramme de Nyquist de NiO (b) circuit équivalent.

Tableau V.1-Paramètres du circuit équivalent de la Cellule Randles avec une capacité remplacée par un CPE pour l'électrode constitué des NPs-NiO.

	$R_{el}(\Omega)$	$R_{ct}(\Omega)$	$Q (\Omega^{-1}S^{-1})$	n
Visible	50	1825	$8 \cdot 10^{-3}$	-0.93
UV	50	1708	10^{-4}	-0.88
UV-Visible	50	1423	$9 \cdot 10^{-3}$	-0.93

V.6.2. Mesures de Mott-Schottky

Les propriétés semi-conductrices de NiO ont été étudiées au fil du temps dans plusieurs travaux [42,43], la capacité interfaciale C et la capacité de charge d'espace C_{sc} ont été déterminées à partir de la relation :

$$C^{-1} = C_{sc}^{-1} + C_H^{-1} \quad (V.1)$$

Où C_H est la capacité de la couche d'Helmholtz égale à $50 \mu\text{F.cm}^{-2}$ [44].

Le tracé de Mott-Schottky pour les NPs-NiO ci-dessus a été enregistré pour des fréquences entre 1 000 et 0,1 Hz, à différents potentiels de l'électrode (entre -0.6 à 0.6 V/Ag-AgCl). La dépendance de C_{sc}^{-2} en fonction du potentiel appliqué est représentée par une droite de pente négative, ce qui signifie que les NPs sont des semi-conducteurs de type-P (Figure V.12). Dans des conditions d'épuisement, l'approximation de Mott-Schottky [45] pour les SC de type-p est :

$$C_{sc}^{-2} = \left[\frac{2}{\epsilon \epsilon_0 q N_a} \right] (U - U_{FB} - \frac{kT}{e}) \quad (V.2)$$

Où ϵ est la constante diélectrique, U est le potentiel appliqué, U_{FB} le potentiel de bande plate, N_a la concentration des accepteurs, C la capacité interfaciale, q la charge de trous ($+1.602 \cdot 10^{-19}$ C), ϵ_0 est la permittivité du vide ($8.85 \cdot 10^{-14}$ F.cm⁻¹), k la constante de Boltzmann ($1.38 \cdot 10^{-23}$ J.K⁻¹) et T la température absolue. La constante diélectrique expérimentale ϵ du NiO est égale à 12 [42]. Les calculs de N_a et $U_{(FB,a)}$ sont les suivants :

$$N_a = \frac{2}{q \epsilon \epsilon_0 s} \quad (V.3)$$

$$N_a = 7.16 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$$

Où s est la pente du tracé : $C^{-2} = f(U)$.

L'intersection de la pente avec l'axe des potentiels définit le potentiel de bande plate

$U_{(FB,a)}$.

$$U_{(FB,a)} = 0.75 \text{ V/Ag} - \text{AgCl}$$

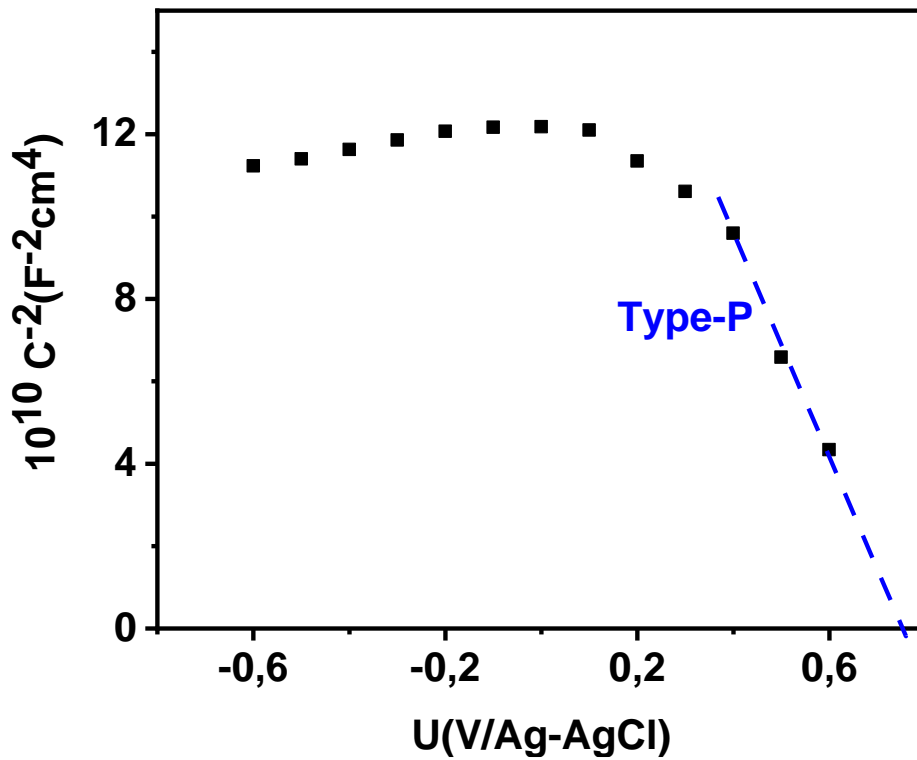


Figure V.12-Tracé de Mott-Schottky des NPs-NiO.

V.6.3. Mesure photoélectrochimique

Dans cette partie, les NPs ont également été irradiée par la lumière UV, ensuite la lumière visible et enfin la combinaison des deux lumières, le balayage du potentiel appliqué à l'électrode a été effectué entre -1,6 et -1 V/Ag-AgCl. La réponse en photo-courant observée est représentée dans la figure V.13.

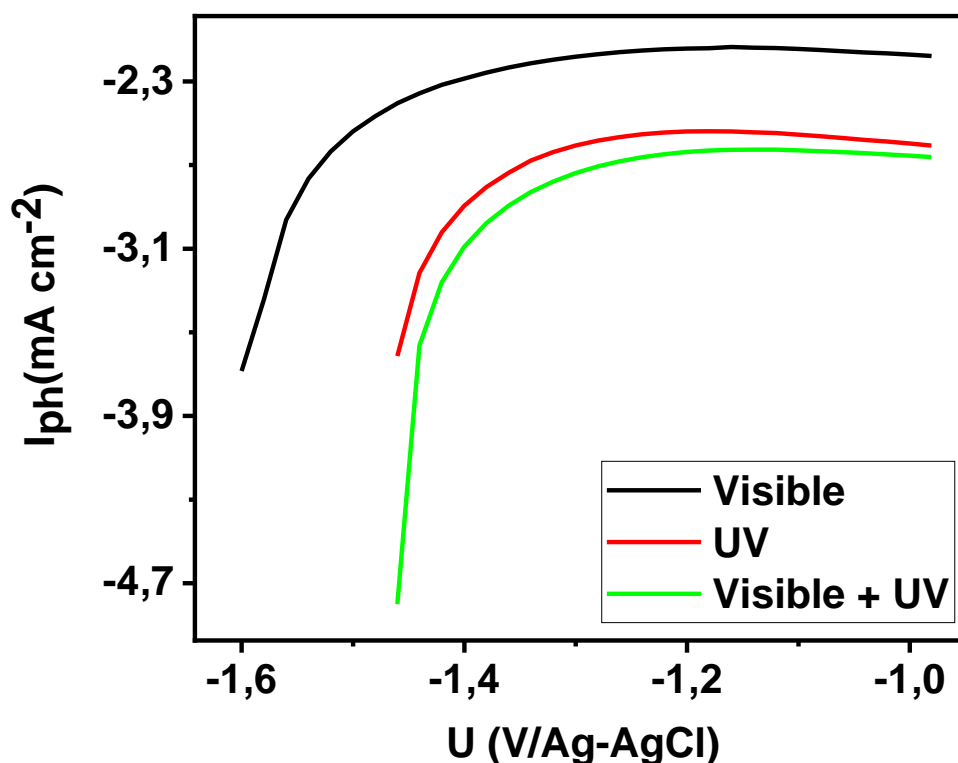


Figure V.13-Densité de courant des électrodes des NPs-NiO sous la lumière visible, sous la lumière UV et sous la combinaison des deux lumières.

De même, pour la réponse en photo-courant qui augmente sous UV par rapport au Visible et qui augmente une autre fois sous la combinaison des deux lumières, ce phénomène indique qu'il y a une diminution de la recombinaison des électrons-trous photo-générés pouvant fournir un courant plus élevé qui va induire une meilleure séparation de la molécule d'eau pour la production de l'hydrogène. Les valeurs de la densité des photo-courant sont égales à -2.17, -2.60 et -2.65 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ à -1 (V/Ag-AgCl), sous la lumière visible, sous la lumière UV et sous la combinaison de ces deux lumières respectivement. Ces résultats montrent que sous l'irradiation combinée de l'UV et le Visible la production d'hydrogène est la plus importante.

V.6.4. Performance électrochimique du NiO

Des mesures de Voltammétrie Cyclique (CV), ont été réalisées, afin de déterminer les propriétés électrochimiques de l'électrode avec les conditions suivantes : Une plage de

potentiel entre -1 et 1 V/Ag-AgCl avec différentes vitesses de balayage (20, 50, 100 et 200 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$), dans un bain de 1 M de Na_2SO_4 (Figure V.14.a).

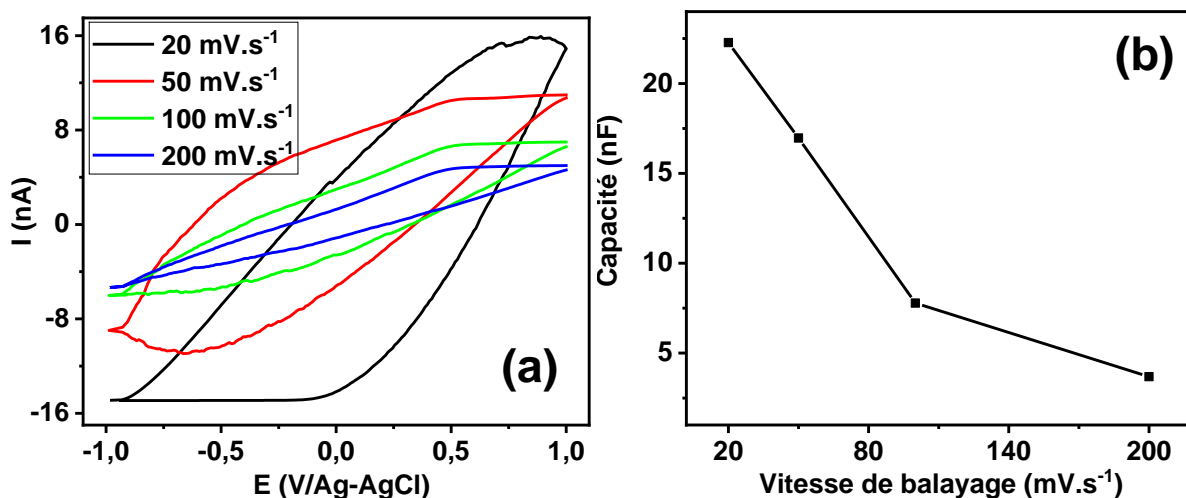


Figure V.14-(a) Voltammogrammes cycliques de l'électrode formée par les NPs-NiO dans une solution de 1 M Na_2SO_4 , (b) Evolution de la capacité en fonction de vitesse de balayage.

L'absence de pics redox et la conservation de la forme générale des courbes voltamétriques, en fonction des différentes vitesses de balayage, indique une capacité électrique à double couche, une cinétique de transfert de charge rapide, des processus redox réversibles et un accès simple aux ions de l'électrolytes à l'interface entre électrode/électrolyte avec une grande surface qui possède de nombreux sites électro-actifs pour le transfert d'ions, et cela même à des vitesses de balayage élevées [46,47].

La mesure de la capacité se fait par le calcul de la surface délimitée par la CV, on peut remarquer que lors de l'augmentation de la vitesse de balayage, la valeur de la capacité diminue de façon proportionnelle (Figure V.14.b). Cette augmentation de la valeur de la capacité pour les faibles vitesses est expliquée par le fait que la nanopoudre est microporeuse ce qui induit à un transport lent des ions à travers ses micropores. Cette capacité est mesurée pour de faibles vitesses de balayages car pour des grandes vitesses, seule la contribution des mésopores est prise en considération [48].

V.6.5. Mesures de charge-décharge galvanostatiques

Les mesures des cycles de charge-décharge en mode galvanostatique nous permet de quantifier la capacité spécifique d'un supercondensateur. Les mesures expérimentales des cycles de la nanopoudre d'oxyde de nickel à différentes intensités de courant nous donne des courbes quasi-symétriques de forme triangulaire avec une variation linéaire du potentiel en fonction du temps et cela pour toutes les densités de courant. Ceci indique un comportement de supercondensateur à double couche des NPs-NiO [48] et que la charge accumulée est purement électrostatique.

Les courbes de charge-décharge (C-DC) obtenues dans ce travail, sont mesurées à des densités de courants constantes égales à 0.005, 0.01, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1 et 2 mA.cm⁻² (Figure V.15.a). Le fait que ces courbes soient linéaires et symétriques permet de calculer la capacité surfacique des NPs en utilisant les pentes de celle-ci (Figure V.15.b) :

$$C_s = \frac{I}{\Delta V / \Delta t} \quad (V.4)$$

Où I est la magnitude de la densité du courant appliqué et $\Delta V / \Delta t$ est la pente des graphes de C-DC.

La capacité spécifique augmente avec l'augmentation du courant appliqué, par contre on remarque une stabilisation du temps pour un cycle de charge-décharge, une seconde de temps pour chaque processus (charge et décharge). La capacité spécifique la plus élevée est de 1.8 mF.cm⁻² pour le processus de charge et de 123.61 mF.cm⁻² pour le processus de décharge respectivement, obtenue pour une valeur de courant appliqué de 2 mA.cm⁻². Les plus petites valeurs de la capacité spécifique de charge et de décharge sont de 23.78 μ F.cm⁻² et 16.96 μ F.cm⁻² respectivement, pour un courant de 5 μ A.cm⁻².

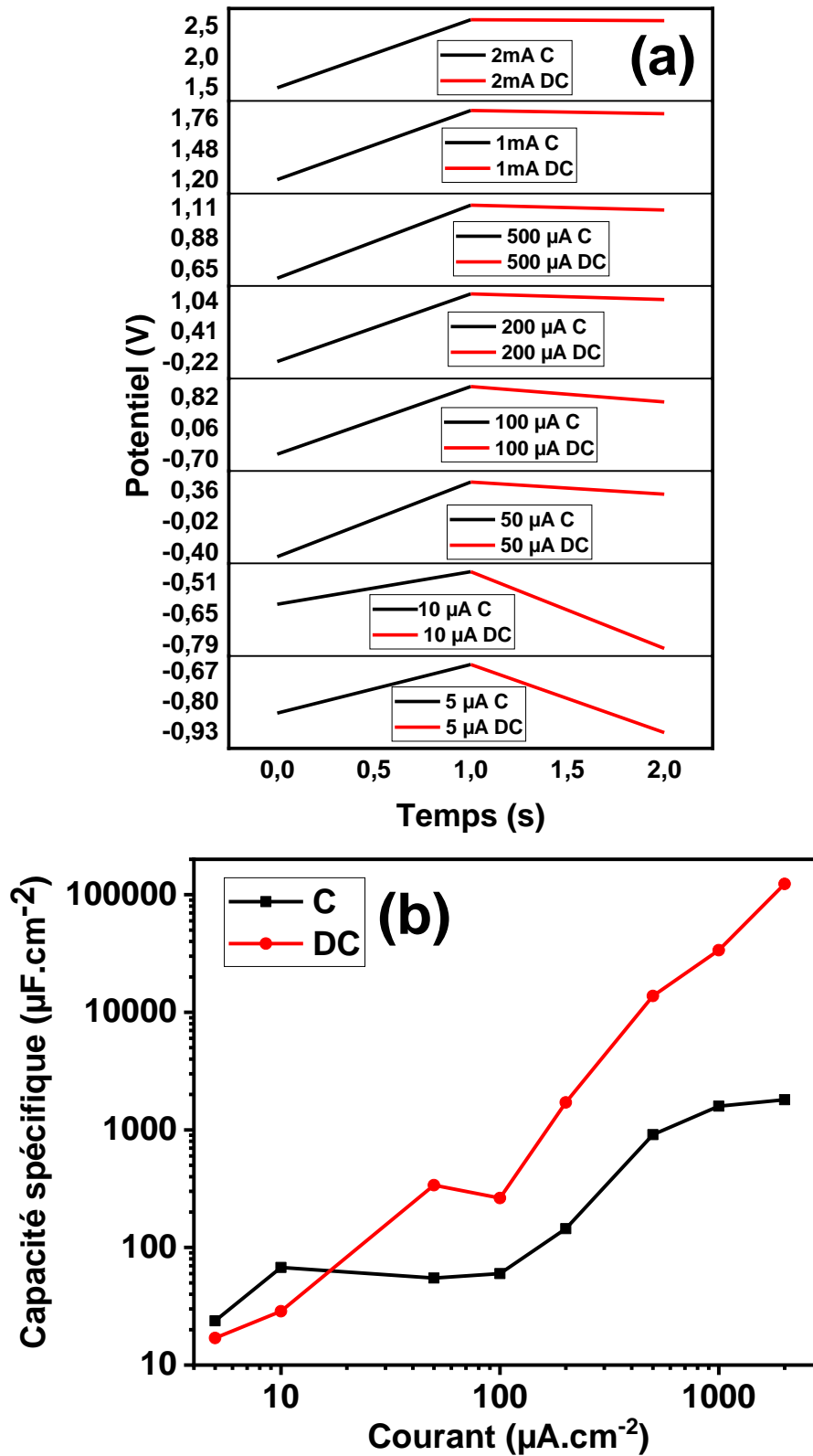


Figure V.15-(a) Evolution du potentiel de charge-décharge en fonction du temps pour différentes densités de courant, (b) Variation de la capacité spécifique à différentes densités de courant.

Notons à titre d'exemple que les valeurs de la capacité spécifique reportées dans la littérature [50], pour une valeur de courant appliqué de 1 mA.cm^{-2} sur des microparticules Ni/NiO est égale à $684.40 \text{ mF.cm}^{-2}$, ce qui est supérieur à celle trouvée dans ce travail pour les NPs-NiO qui est égale à 33.62 mF.cm^{-2} , ceci pourrait être dû à la taille des particules et à leurs composition chimique, vu que les particules synthétisées dans ce travail sont des NPs-NiO pure et de taille nanométrique.

V.6.6. La densité d'énergie et de puissance surfacique

L'énergie et la puissance, sert à classifier les performances des dispositifs supercondensateurs, leurs expressions respectives sont comme suite [51] :

$$E \left(\mu \frac{\text{Wh}}{\text{cm}^2} \right) = \frac{C_s \times \Delta V^2}{72 \times 10^5} \quad (V.5)$$

$$P \left(\mu \frac{\text{W}}{\text{cm}^2} \right) = \frac{3600 \times E}{\Delta t} \quad (V.6)$$

Où C_s est la capacité spécifique déterminée en utilisant les mesures de charge-décharge, ΔV la fenêtre de potentiel et Δt l'intervalle de temps correspondant à chaque processus, de charge ou de la décharge.

Le diagramme de Ragone [52], est représenté dans la figure V.16. Dans le présent travail, le processus de charge représente une densité d'énergie et une densité de puissance plus grande que celle de la décharge. On peut remarquer que la fenêtre des énergies disponibles au stockage d'énergie pour différentes puissances, est nettement importante dans le cas de processus de Charge que pour le processus de décharge. La plus grande énergie de stockage est égale à $308.14 \mu\text{Wh.cm}^{-2}$ qui correspond à une puissance de 1.11 W.cm^{-2} , par contre celle du processus de décharge égale à $4.49 \mu\text{Wh.cm}^{-2}$ qui correspond à une puissance de 16.18 mW.cm^{-2} . La plus petite énergie disponible pour le processus de charge est égale à $0.15 \mu\text{Wh.cm}^{-2}$ ce qui correspond à une puissance de 0.53 mW.cm^{-2} , alors que pour le processus de décharge l'énergie est de $0.2 \mu\text{Wh.cm}^{-2}$ ce qui correspond à une puissance de 0.74 mW.cm^{-2} .

Selon CHRISTEN et al. [52], les supercondensateurs, sont caractérisés par leurs temps de charge et de décharge identiques (une seconde pour chaque processus), cela implique que le diagramme de Ragone se présente comme une droite qui passe approximativement par le zéro, ce qui est le cas dans notre travail (Figure V.16).

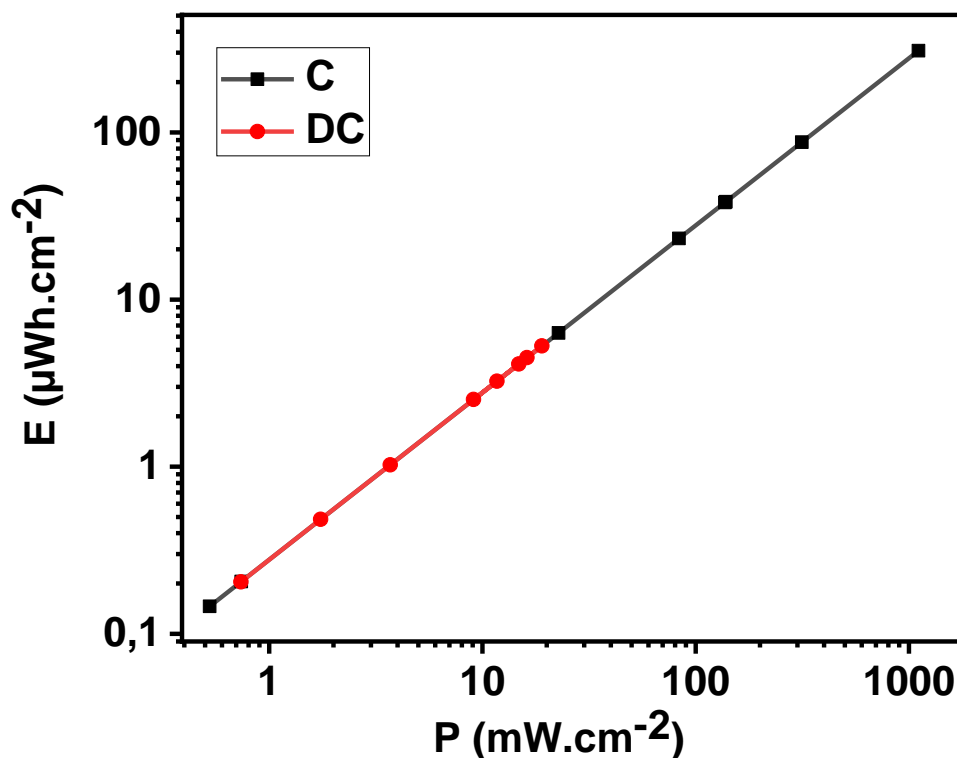


Figure V.16-Diagramme de Ragone de NPs-NiO.

Conclusion

Dans ce chapitre, les nanopoudres de NiO ont été synthétisées par réduction chimique, avec différents sels métalliques à base de nickel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Ces nanopoudres sont ensuite caractérisées par différentes méthodes physiques, chimiques et électrochimiques.

Les images MEB obtenues ont mis en évidence la présence de particules de tailles nanométriques et de formes semblables à des roses de sable, pour toutes les poudres synthétisées, avant et après le traitement thermique. A partir des mesures BET donnant le volume, le rayon des pores et la surface spécifique, les poudres élaborées ont été classées comme des poudres mésoporeuses et microporeuses. L'analyse EDX a révélé que les

poudres obtenues sont assez pures, seuls les pics caractéristiques de Nickel et d'oxygène ont été observés dans tous les échantillons. L'analyse ATR a mis en évidence des vibrations caractéristiques liées à la présence de liaisons Ni-O, sans aucun pic additionnel, notamment l'absence de la liaison relative à la molécule d'eau.

La nanopoudre obtenue est un semi-conducteur de type-P avec une énergie de gap de l'ordre de 1 eV calculée à l'aide du tracé de Tauc.

Les diffractogrammes de rayons X montrent des NP bien cristallines avec les raies caractéristiques de la phase cubique du NiO. L'absorbance de la poudre s'étend sur toute la plage UV, Visible et proche infrarouge.

Les mesures d'impédance électrochimiques, ont mis en évidence une évolution de la résistance de transfert de charge du produit lorsque ce dernier est soumis à une irradiation lumineuse appliquée. Cette résistance atteint sa valeur minimale lorsque l'irradiation combine les rayonnements UV et visible.

Les mesures photoélectrochimiques ont montré que l'énergie de bande plate s'est déplacée vers le potentiel cathodique sous irradiation par la lumière UV par rapport à la valeur obtenue sous irradiation par la lumière visible. Un plus grand déplacement vers les potentiels cathodiques est obtenu lorsque l'irradiation est effectuée avec la combinaison des deux lumières UV et visible, un plus grand courant photo-généré a alors été obtenu à un potentiel de -1 V.

La voltammétrie cyclique a montré un comportement pseudo-supercondensateur représenté par une forme presque rectangulaire avec absence des pics d'oxydation et de réduction, tout en montrant que la pastille n'est pas stable en fonction du potentiel appliqué, vu le changement de sa capacité qui diminue. Le processus de charge et de décharge confirme le comportement supercondensateur avec des courbes linéaires ayant une symétrie qui suggère un comportement presque idéal du matériau de l'électrode, pour différentes intensités appliquées.

Enfin, le matériau formé par les NPs-NiO est un semiconducteur de type-P, mesuré par la méthode de Mott-Schottky. Ce dernier présente des densités d'énergie et de puissance du processus de charge supérieures à celles du processus de décharge.

Références

- [1] N. M. DERAZ, M. M. SELIM and M. RAMADAN, Processing and properties of nanocrystalline Ni and NiO catalysts. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, vol. 113, no 1, p. 269-275.
- [2] S. Ni, T. Li, X. Lv, X. Yang, L. Zhang, Designed constitution of NiO/Ni nanostructured electrode for high performance lithium ion battery. *Electrochimica Acta*, 2013, vol. 91, p. 267-274.
- [3] T. A. ALREBDI, H. A. AHMED, F. H. ALKALLAS, E. A. MWAFY, A. B. G. TRABELSI and A. M. MOSTAFA, Structural, linear and nonlinear optical properties of NiO nanoparticles–multi-walled carbon nanotubes nanocomposite for optoelectronic applications. *Radiation Physics and Chemistry*, 2022, vol. 195, p. 110088.
- [4] B. A. ABBASI, J. IQBAL, T. MAHMOOD, R. AHMAD, S. KANWAL and S. AFRIDI, Plant-mediated synthesis of nickel oxide nanoparticles (NiO) via *Geranium wallichianum*: Characterization and different biological applications. *Materials Research Express*, 2019, vol. 6, no 8, p. 0850a7.
- [5] P. KATHIRAVAN, K. THILLAIVELAVAN, G. VIRUTHAGIRI and N. SHANMUGAM, Investigations of thermal, structural, optical, morphological and magnetic properties of chemical precipitation synthesized NiO nanoparticles for optoelectronic applications. *Journal of the Indian Chemical Society*, 2024, vol. 101, no 7, p. 101171.

- [6] N. A. SALLEH, A. H. MOHAMMAD, Z. ZAKARIA, B. DEGHEFEL, M. K. YAAKOB, W. RAHIMAN, S. KHEAWHOM and A. A. MOHAMAD, Microwave assisted synthesis of nickel oxide nanoparticles at different pH via sol-gel method: Experimental and first-principles investigations. *Inorganic Chemistry Communications*, 2024, vol. 164, p. 112415.
- [7] H. ZHANG, Z. LI, C. MA, H. HE, L. WEI and F. XIA, Preparation of Fe₃O₄/NiO Nanomaterials by Electrodeposition and Their Adsorption Performance for Fluoride Ions. *Coatings*, 2024, vol. 14, no 6, p. 739.
- [8] S. PRAMILA, V. LAKSHMI RANGANATHA, G. NAGARAJU and C. MALLIKARJUNASWAMY, Microwave and combustion methods: a comparative study of synthesis, characterization, and applications of NiO nanoparticles. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, 2023, vol. 53, no 6, p. 527-538.
- [9] K. C. SURESH and A. BALAMURUGAN, Evaluation of structural, optical, and morphological properties of nickel oxide nanoparticles for multi-functional applications. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, 2020, vol. 51, no 2, p. 296-301.
- [10] S. D. DHAS, P. S. MALDAR, M. D. PATIL, A. B. NAGARE, M. R. WAIKAR, R. G. SONKAWADE and A. V. MOHOLKAR, Synthesis of NiO nanoparticles for supercapacitor application as an efficient electrode material. *Vacuum*, 2020, vol. 181, p. 109646
- [11] K. S. KHASHAN, G. M. SULAIMAN, F. A. K. ABDUL AMEER and G. NAPOLITANO, Synthesis, characterization and antibacterial activity of colloidal NiO nanoparticles. *Pakistan journal of pharmaceutical sciences*, 2016, vol. 29, no 2.
- [12] A. A. HADI, B. A. BADR, R. O. MAHDI and K. S. KHASHAN, Rapid laser fabrication of Nickel oxide nanoparticles for UV detector. *Optik*, 2020, vol. 219, p. 165019.
- [13] K. V. CHANDEKAR, M. SHKIR, A. KHAN, M. A. SAYED, N. ALOTAIBI, T. ALSHAHRANI, H. ALGARNI and S. ALFAIFY, Significant and systematic impact of yttrium doping on physical properties of nickel oxide nanoparticles for

- optoelectronics applications. *journal of materials research and technology*, 2021, vol. 15, p. 2584-2600.
- [14] Q. M. SALMAN, Spectroscopic study of UV-VIS electronic transitions of Ni²⁺ ions in different phases of Sol-Gel process. *journal of kerbala university*, 2016, vol. 12, no 2, p. 34-43.
- [15] A. J. AHAMED, P. V. KUMAR and M. KARTHIKEYAN, Wet chemical synthesis and characterization of NiO nanoparticles. *Int. J. Nano. Corr. Sci. Engg*, 2015, vol. 2, no 5, p. 31-38.
- [16] P. GUPTA and M. RAMRAKHIANI, Influence of the particle size on the optical properties of CdSe nanoparticles. *The Open Nanoscience Journal*, 2009, vol. 3, no 1.
- [17] J. TAUC, R. GRIGOROVICI and A. VANCU, Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *physica status solidi (b)*, 1966, vol. 15, no 2, p. 627-637.
- [18] S. YOUSAF, S. ZULFIQAR, M. N. SHAHI, M. F. WARSI, N. F. AL-KHALLI, M. F. A. ABOUD and I. SHAKIR, Tuning the structural, optical and electrical properties of NiO nanoparticles prepared by wet chemical route. *Ceramics International*, 2020, vol. 46, no 3, p. 3750-3758.
- [19] P. JAIN and P. ARUN, Influence of grain size on the band-gap of annealed SnS thin films. *Thin Solid Films*, 2013, vol. 548, p. 241-246.
- [20] C. SCHLUMBERGER and M. THOMMES, Characterization of hierarchically ordered porous materials by physisorption and mercury porosimetry-a tutorial review. *Advanced Materials Interfaces*, 2021, vol. 8, no 4, p. 2002181.
- [21] M. THOMMES, K. KANEKO, A. V. NEIMARK, J. P. OLIVIER, F. RODRIGUEZ-REINOSO, J. ROUQUEROL and K. S. W. SING, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and applied chemistry*, 2015, vol. 87, no 9-10, p. 1051-1069.

- [22] A. RAHDAR, M. ALIAHMAD and Y. AZIZI, NiO nanoparticles: synthesis and characterization. 2015.
- [23] M. ALAGIRI, S. PONNUSAMY and C. MUTHAMIZHCHELVAN, Synthesis and characterization of NiO nanoparticles by sol-gel method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2012, vol. 23, p. 728-732.
- [24] Y. ZHANG, L. Z. XIE, H. R. LI, P. WANG, S. LIU, Y. Q. PENG and M. ZHANG, Facile synthesis of rose-like nio nanoparticles and their ethanol gas-sensing property. *Chinese Physics Letters*, 2015, vol. 32, no 9, p. 098103.
- [25] L. LIN, T. LIU, W. YU, Z. GOU and W. ZENG, Synthesis of multifarious hierarchical flower-like NiO and their gas-sensing properties. *Materials Research Bulletin*, 2013, vol. 48, no 7, p. 2730-2736.
- [26] H. A. ARIYANTA, T. A. IVANDINI and Y. YULIZAR, Novel NiO nanoparticles via phytosynthesis method: Structural, morphological and optical properties. *Journal of Molecular Structure*, 2021, vol. 1227, p. 129543.
- [27] A. K. Atul, S. K. Srivastava, A. K. Gupta and N. Srivastava, Synthesis and characterization of NiO nanoparticles by chemical co-precipitation method: An easy and cost-effective approach. *Brazilian Journal of Physics*, 2022, vol. 52, no 1, p. 2.
- [28] Z. WEI, H. QIAO, H. YANG, C. ZHANG and X. YAN, Characterization of NiO nanoparticles by anodic arc plasma method. *Journal of alloys and compounds*, 2009, vol. 479, no 1-2, p. 855-858.
- [29] M. SUÁREZ and E. GARCIA-ROMERO, FTIR spectroscopic study of palygorskite: influence of the composition of the octahedral sheet. *Applied Clay Science*, 2006, vol. 31, no 1-2, p. 154-163.
- [30] W. GROCHALA, Remarks on catalytic reduction of CO₂, H⁺ and H₂ by monovalent Ni. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2006, vol. 8, no 11, p. 1340-1345.

- [31] B. T. BOYCHUK and E. A. BUSHNELL, computational investigation into nickel-bis (diselenolene) complexes as potential catalysts for reduction of H^+ to H_2 . *Canadian Journal of Chemistry*, 2018, vol. 96, no 1, p. 51-57.
- [32] K. L. GRÖNBERG, R. A. HENDERSON and K. E. OGLIEVE, A unified mechanism for the stoichiometric reduction of H^+ and C_2H_2 by $[Fe_4S_4(SPh)_4]^{3-}$ in MeCN. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1998, no 18, p. 3093-3104.
- [33] H. TEBIBEL, Contribution à l'optimisation des systèmes photovoltaïques à hydrogène. 2015. Thèse de doctorat. Alger, Ecole Nationale Polytechnique.
- [34] V. LIVSHITS, A. ULUS and E. PELED, High-power H_2/Br_2 fuel cell. *Electrochemistry communications*, 2006, vol. 8, no 8, p. 1358-1362.
- [35] L. BASINI, Issues in H_2 and synthesis gas technologies for refinery, GTL and small and distributed industrial needs. *Catalysis Today*, 2005, vol. 106, no 1-4, p. 34-40.
- [36] T. D. NGUYEN-PHAN, A. E. BABER, J. A. RODRIGUEZ and S. D. SENANAYAKE, Au and Pt nanoparticle supported catalysts tailored for H_2 production: From models to powder catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 2016, vol. 518, p. 18-47.
- [37] S. DEY and N. S. MEHTA, Oxidation of carbon monoxide over various nickel oxide catalysts in different conditions: A review. *Chemical Engineering Journal Advances*, 2020, vol. 1, p. 100008.
- [38] T. YAMASHINA, T. NAGAMATSUYA and M. SANO, Changes in catalytic activity and surface properties of nickel oxide with gamma-irradiation. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1968, vol. 41, no 10, p. 2257-2263.
- [39] M. A. BHOSALE and B. M. BHANAGE, Rapid synthesis of nickel oxide nanorods and its applications in catalysis. *Advanced Powder Technology*, 2015, vol. 26, no 2, p. 422-427.
- [40] T. JAYABALAN, S. NAINA MOHAMED, M. MATHESWARAN, T. K. RADHAKRISHNAN, A. PUGAZHENDHI and A. ALAGARSAMY, Enhanced

- biohydrogen production from sugar industry effluent using nickel oxide and cobalt oxide as cathode nanocatalysts in microbial electrolysis cell. *International Journal of Energy Research*, 2021, vol. 45, no 12, p. 17431-17439.
- [41] S. I. KIM, J. S. LEE, H. J. AHN, H. K. SONG and J. H. JANG, Facile route to an efficient NiO supercapacitor with a three-dimensional nanonetwork morphology. *ACS applied materials & interfaces*, 2013, vol. 5, no 5, p. 1596-1603.
- [42] M. P. DARE-EDWARDS, J. B. GOODENOUGH, A. HAMNETT and N. D. NICHOLSON, Photoelectrochemistry of nickel (II) oxide. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, 1981, vol. 77, no 4, p. 643-661.
- [43] B. A. NAIL, J. M. FIELDS, J. ZHAO, J. WANG, M. J. GREANEY, R. L. BRUTCHEY and F. E. OSTERLOH, Nickel Oxide Particles Catalyze Photochemical Hydrogen Evolution from Water Nanoscaling Promotes P-Type Character and Minority Carrier Extraction. *ACS nano*, 2015, vol. 9, no 5, p. 5135-5142.
- [44] J. KATIĆ, M. METIKOŠ-HUKOVIĆ, I. ŠARIĆ and M. PETRAVIĆ, Electronic structure and redox behavior of tin sulfide films potentiostatically formed on tin, *Journal of The Electrochemical Society*, 2017, vol. 164, no 7, p. C383.
- [45] S. BAI, S. ZHANG, J. MA, J. LI and L. MOU, Understanding the effect of decreasing C contents and increasing solid-solution time on intergranular corrosion resistance of 304 austenitic stainless steel. *Journal of Materials Research and Technology*, 2024, vol. 30, p. 4750-4761.
- [46] M. S. ISLAM, S. M. HOQUE, M. RAHAMAN, M. R. ISLAM, A. IRFAN and A. SHARIF, Superior Cyclic Stability and Capacitive Performance of Cation-and Water Molecule-Preintercalated δ -MnO₂/h-WO₃ Nanostructures as Supercapacitor Electrodes, *ACS omega*, 2024, vol. 9, no 9, p. 10680-10693.
- [47] S. BHOYATE, C. K. RANAWEERA, C. ZHANG, T. MOREY, M. HYATT, P. K. KAHOL, M. GHIMIRE, S. R. MISHRA and R. K. GUPTA, Eco-friendly and high-

- performance supercapacitors for elevated temperature applications using recycled tea leaves, *Global Challenges*, 2017, vol. 1, no 8, p. 1700063.
- [48] K. L. YANG, S. YIACOUMI and C. TSOURIS, Electrosorption capacitance of nanostructured carbon aerogel obtained by cyclic voltammetry. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2003, vol. 540, p. 159-167.
- [49] N. B. TRUNG, T. VAN TAM, D. K. DANG, K. F. BABU, E. J. KIM, J. KIM and W. M. CHOI, Facile synthesis of three-dimensional graphene/nickel oxide nanoparticles composites for high performance supercapacitor electrodes. *Chemical Engineering Journal*, 2015, vol. 264, p. 603-609.
- [50] Y. JIAO, W. HONG, P. LI, L. WANG et G. CHEN, Metal-organic framework derived Ni/NiO micro-particles with subtle lattice distortions for high-performance electrocatalyst and supercapacitor. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, vol. 244, p. 732-739.
- [51] G. K. VEERASUBRAMANI, K. KRISHNAMOORTHY, P. PAZHAMALAI and S. J. KIM, Enhanced electrochemical performances of graphene based solid-state flexible cable type supercapacitor using redox mediated polymer gel electrolyte, *Carbon*, 2016, vol. 105, p. 638-648.
- [52] T. CHRISTEN and M. W. CARLEN, Theory of Ragone plots. *Journal of power sources*, 2000, vol. 91, no 2, p. 210-216.

Conclusion générale

Les travaux présentés dans le cadre cette thèse ont axé sur la synthèse et la caractérisation physicochimiques des nanoparticules de bismuth, d'oxyde de Chrome et d'oxyde de Nickel pour des applications faisant intervenir principalement leurs propriétés optiques.

La première partie du travail expérimental a fait l'objet de la synthèse par réduction chimique des nanoparticules de bismuth (NPs-Bi), en mettant en évidence l'effet d'un additif organique, en l'occurrence la gomme arabique (GA), sur la stabilité en suspension des nanoparticules de Bi et sur leurs propriétés physico-chimiques. En effet, l'étude des nanoparticules de Bi en solution a montré que la concentration de 0.05 M en GA est favorable pour obtenir des nanoparticules très stables ayant une grande surface spécifique ($S = 45 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$).

En termes de réactivité, les nanoparticules de Bi synthétisées sans GA ($S = 6 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) et avec 0.05 M de GA ($S = 45 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) ont été testées pour la stabilisation sous irradiation UV d'un composé organique en l'occurrence le 2-aminophenol (2-AP). Les résultats obtenus ont bien mis en évidence le rôle des nanoparticules de bismuth dans la stabilisation de 2-AP. Une meilleure photostabilisation a été observée dans le cas des nanoparticules possédant une surface spécifique élevée, ce qui est dû au phénomène de résonance de plasmon de surface induit par les nanoparticules de Bi.

Dans la deuxième partie, nous nous sommes intéressés à la synthèse des nanoparticules d'oxyde de Chrome et à l'évaluation de leurs performances photo-catalytique et électrochimique.

Le tracé de Nyquist a révélé une seule boucle inductive caractéristique, indiquant que le comportement de l'électrode de Cr_2O_3 vis-à-vis de la réaction d'évolution d'hydrogène est principalement contrôlé par le processus de transfert de charge. La présence d'une seule boucle inductive est aussi signe de l'adsorption d'une grande quantité d'hydrogène sur la surface de l'électrode.

L'étude des performances électrochimique et photoélectrochimique des électrodes d'oxyde de Chrome a été faite par spectroscopie d'impédance électrochimique et par voltammétries linéaire et cyclique.

L'activité catalytique de la réaction de l'évolution d'hydrogène (REH) des électrodes Cr_2O_3 a été étudiée à l'obscurité, sous irradiation UV et sous la lumière visible.

L'analyse voltammétrique a montré un comportement pseudo-capacitif de l'électrode d'oxyde de Chrome représenté par une forme presque rectangulaire du cycle avec absence de pics de réduction et d'oxydation.

Le cyclage électrochimique de l'électrode d'oxyde de Chrome a montré qu'après 1000 cycles de mesures voltammétriques, pratiquement aucun changement de potentiel et de la densité de courant n'a été observé, confirmant une excellente stabilité électrochimique.

Quant à la dernière partie de ce travail de thèse, elle est consacrée à la synthèse des nanopoudres d'oxyde de Nickel. Pour ce faire, nous avons testé trois sels métalliques pour le même élément chimique, le chlorure de nickel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), le nitrate de nickel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et le sulfate de Nickel ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

L'analyse par microscopie électronique à balayage a révélé que les nanopoudres de NiO ont la même morphologie, qui se présente sous une forme de fleur de sable, et ce avant et après le traitement thermique. L'analyse par diffraction des rayons X, a montré que les NPs-NiO sont cristallines et de structure cubique.

L'analyse BET a montré que la poudre synthétisée à partir de nitrate de Nickel, sans et avec traitement thermique, est microporeuse présentant une surface spécifique la plus élevée, $216 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et $310 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ respectivement.

Les mesures de Mott-Schottky effectuées sur l'électrode de NiO de surface spécifique la plus élevée et traitement thermique à $450 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 heures ont mis en évidence un semi-conducteur de type-P avec une énergie de gap de 1 eV.

Les mesures photoélectrochimiques ont mis en évidence une faible résistance de transfert de charge suite à l'effet combiné des deux lumières (UV et visible), engendrant ainsi un matériau suffisamment conducteur.

L'analyse voltampérométrique et le processus de charge et de décharge confirment le comportement supercondensateur du matériau de l'électrode étudiée.

En perspectives à ce travail, nous envisagerons de synthétiser des matériaux mixtes, binaires et ternaires et d'exploiter leurs propriétés optique et électrochimique pour des applications énergétiques et environnementales.

Production scientifique

➤ Article scientifique :

- Synthesis, morphological and optical
characterization of di-chromium three
oxide nanoparticles, Desalination and
Water Treatment, Vol : 279, pages 55-60,
DOI: 10.5004/dwt.2022.29068.
- 1 28-09-2022 [https://www.deswater.com/
DWT_articles/vol_279_papers/279_2022_55.pdf](https://www.deswater.com/DWT_articles/vol_279_papers/279_2022_55.pdf)
- Synthesis and Characterization of
Mesoporous Bismuth Nanopowders as a
Stabilizer of 2-Aminophenol under
Ultraviolet Light
- 2 18/06/2024 [https://chemistry-
europe.onlinelibrary.wiley.co
m/doi/abs/10.1002/slct.2024
01078](https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/slct.202401078) A

➤ Communication nationales et internationales

- Structural, electronic and magnetic
Properties of small pure and doped silver
clusters with one atom of brome
- 1 06-11-2019 [http://www.univ-
bejaia.dz/universite/112-
actualites/manifestations-
scientifiques/2001-3eme-
congres-international-de-
physique-et-chimie](http://www.univ-bejaia.dz/universite/112-actualites/manifestations-scientifiques/2001-3eme-congres-international-de-physique-et-chimie)

			quantique-cipccq-2019-bejaia-04-06-novembre-2019
2	Synthesis, morphological and optical characterization of di-chromium three oxide	25-05-2022	https://lvrmd.usthb.dz/node/9
3	Synthesis, characterization and green control of Chromium three oxide nanoparticles	27-06-2022	https://www.univ-boumerdes.dz/1%20SN%20AST%2022/
4	Chromium three oxide Nanopowder electrode for the production of hydrogen by photo-electrochemical water splitting	24-07-2022	The first National Seminar on Green Hydrogen for the Algerian Industrial Sector (NSGH-AI'2022)
5	Green control and characterization of synthesized chromium nanoparticles application on 2-aminophenol	16-10-2022	https://toxicomed.com/wp-content/uploads/2022/10/ICACEST2022_EP05.pdf
6	Bismuth three oxide nanopowder electrode for the production of hydrogen by photoelectro-chemical water splitting	27-10-2022	https://icrme2022.sciencesconf.org/
7	Bismuth three oxide Nanopowder to inhibit and photostabilize 2-Aminophenol	02-12-2022	https://2022jnte.sciencesconf.org/program
8	Synthesis, characterization and photocatalytic performance of platinum bismuth alloy powders	13-12-2022	https://www.icsarconf.com/

- 9 Fabrication and optical properties of Si (111) porous silicon thin films 23-12-2022 <https://www.icensos.com/>
- Synthesis, green control and characterization of platinum & platinum-capping nanoparticles 17-11-2022 <https://www.jetjournal.org/index.php/ajet/announcement/view/7>
- 10 Morphological and optical characterization of platinum-bismuth alloy powders synthesized by chemical method 23-12-2022 <https://www.icensos.com/>
- 11 Chemical synthesis of Platinum-Bismuth powder for the stabilization of 2-aminophenol 17-01-2023 <https://www.iceans.com/>
- 12 Optical characterization and photocatalytic activity of Nickel powders synthesized by chemical method 17-01-2023 <https://www.iceans.com>
- 13 Optical and electrochemical performances of electrodeposited Ni on anodized aluminum 17-01-2023 <https://www.iceans.com>
- 14 Comparative study of morphological and optical properties of Synthesized Platinum-Bismuth alloy powders 02-02-2023 <https://photonline2023.sciencesconf.org/>
- 15 Préparation des surfaces de silicium poreux et électrodéposition des films minces de NiO 22-06-2023 http://univ-bejaia.dz/Fac_Sciences-Exactes/images/fac/Programme_final_JNSM2023_Uni

		v_Bejaia_21- 22_Juin_2023.pdf
17	Exploring Nanostructured Bi ₂ O ₃ Electrolyzer Electrode Properties to Enhance Hydrogen Production	01/02-06- 2024 https://www.enp.edu.dz/fr/ 2024/03/26/seminaire-poly- environnement/
18	Preparation, morphological and optical characterization of Bi ₂ O ₃ thin films electrodeposited on porous silicone surfaces.	05- 06/06/2024 https://www.univ- boumerdes.dz/NSN2024/

Résumé

Le travail présenté dans le cadre de cette thèse porte sur la synthèse par réduction chimique et la caractérisation physicochimiques des nanoparticules de bismuth, d'oxyde de Chrome et d'oxyde de Nickel, pour des applications faisant intervenir principalement leurs propriétés optiques. Dans un premier temps, le travail expérimental consiste à une optimisation des conditions de synthèse telles que les concentrations des agents réducteur et stabilisant et le pH de la solution. Plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées pour étudier les propriétés structurale, morphologique et optique des matériaux synthétisés. Afin d'évaluer les performances de ces nanopoudres, plusieurs applications ont été envisagées en électrochimie et en photocatalyse.

Mots clés : Réduction chimique, Bi, Cr₂O₃, NiO, Propriétés optiques, Performances électrochimique et catalytique.

Abstract

The work presented in this thesis concerns the synthesis by chemical reduction and the physicochemical characterization of bismuth, chromium oxide and nickel oxide nanoparticles for applications mainly involving their optical properties. Initially, the experimental work consisted of optimizing the synthesis conditions, such as the concentrations of reducing and stabilizing agents and the pH of the solution. Various characterization techniques were used to study the structural, morphological and optical properties of the synthesized materials. In order to evaluate the performance of these nanopowders, several applications were considered in electrochemistry and photocatalysis.

Keywords: Chemical reduction, Bi, Cr₂O₃, NiO, Optical properties, Electrochemical and catalytic performances.