



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITÉ «Abbès LAGHROUR» DE KHENCHELA  
FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIE



Département des Sciences de la Matière

N° de série :.....

## Mémoire de fin d'études

*Pour l'obtention du diplôme de Master (L.M.D)*

**Filière: Chimie**

**Spécialité : Chimie des Matériaux**

**Intitulé :**

**Elaboration des Nanoparticules des oxydes  
de NiO et  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , propriétés structurales**

Réalisé par : - *Asma DJAMAI*  
- *Souad MEZAHDIA*

Dirigé par : *Dr. ROGUAI Sabrina* MCA. Univ. Abbès Laghrou Khenchela

Membres de jury :

*AICHI Mohamed* MCB Univ. Abbès Laghrou Khenchela. Président

*MALKI Asma* MCB Univ. Abbès Laghrou Khenchela Examinatrice

Présenté le: 26/06/2022

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

رَبِّ أَوْزَعْنِي أَنْ أَشْكُرَ نِعْمَتَكَ الَّتِي أَنْعَمْتَ  
عَلَيَّ وَعَلَىٰ وَالِدَيَّ وَأَنْ أَعْمَلَ ظُلْمًا تَرَضُّهُ  
وَأَدْخِلْنِي بِرَحْمَتِكَ فِي عِبَادِكَ

الطَّالِعِينَ ﴿١٩﴾

## *...Remerciement...*

*Nous tenons en premier lieu à remercier Dieu qui nous a guidé et donné la Force, le courage et la patience pour réaliser au mieux ce travail.*

*Nous tenons à remercier vivement notre encadreuse **Dr. ROGUAI SABRINA**, pour sa patience et sa disponibilité.*

*Nous remercions le chef de laboratoire monsieur  
**Pr. DJELLOUL***

*Nous remercions **L. REMACHE** directeur du laboratoire LMSSF, université d'Oum El Bouaghi, et **Dr. DJERMAN ALI** pour nous permettre d'effectuer des mesures de diffraction des rayons X (DRX).*

*Nous remercions également aux membres du jury : **Dr. AICHI Mohamed**, **Dr. MALKI Asma** Enfin, nous tenons à remercier toute la promotion 2021/2022 ainsi que toutes les Personnes qui ont contribué de près ou de loin dans la réalisation de ce travail.*

## *Dédicaces*

*Je dédie cet humble travail ...*

*À mon cher père **Lakheder**, source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir.*

*À ma chère maman **Lyamna**, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur, je demande à Dieu de les protéger et de leur fournir la santé et le bien-être.*

*À mes frères et sœurs **Oussama, Mouad, Athman, Radya, Hadil.***

*À qui m'a donné toujours de l'espoir, collègue **Oussama**, que Dieu vous bénisse pour tout ce que vous m'avez donné. Je demande à Dieu de t'aider.*

*Aux personnes qui m'ont toujours aidé et encouragé, mes aimables amis, et frères de cœur, **Souad, Nabila, Wiam, Chahínaze, Zaïma, Naïm, Amine***

*À tous ceux qui j'aime.*

*Asma*



## *Dédicaces*

*A l'aide de dieu tout puissant, qui m'a tracé le chemin de ma vie, j'ai pu Réaliser ce travail que je dédie :*

*A mon cher père Belkacem (رحمه الله)*

*A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur, maman Ardjuna que j'adore, que dieu prolonge sa vie et la protège.*

*A toute ma chère famille,*

*A mon frère et sœurs Ramdam, Farid, Omar, Mohamed, Fateh, Sabah, Laïla et Nawal.*

*Je vous souhaite un avenir plein de joie, de bonheur et de réussite.*

*A ma collègue et compagne, Asma Djamaï, qui sourit toujours avec son sourire.*

*A mes chers amis et frères de cœur : Nabila, Wiam, Zaïma, Chahinaz, Oussama, Naïm, Amine et aziz*

*En souvenir de notre sincère amitié et des moments agréables que nous avons passés ensemble. Merci pour votre soutien et votre humeur.*

*A tous ceux qui sont devenus amis et m'ont soutenu*

*Souad*



# *Liste des abréviations*

---

## *Liste des abréviations*

**Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>** : Oxyde de cobaltite

**NiO** : Oxyde de nickel

**NPs** : Nanoparticule

**NM** : Nanomatériaux

**PVD** : Physique en phase vapeur

**CVD** : Chimique en phase vapeur

**E<sub>F</sub>** : l'énergie de Fermi

**DRX**: Diffraction des rayons x

**CoO** : Oxyde de cobalt

**Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** : l'oxyde de cobaltique

**PH** : Potentiel hydrogène

**TN** : Température d'ordre(Néel)

**UV** : Ultra-violet

**VIS** : Ultra dans le visible

**$\alpha$**  : Coefficient l'extrapolation linéaire

**HCp** : hexagonal compact

**Å** : Angström

**K** : kelvin

**$\Omega$**  : Ohm

# *Liste des figures*

---

## *Liste des figures*

<b>Figure I.1.</b> Game de talles des nanoparticules comparent à celles des principales structures chimiques et biologiques .....	5
<b>Figure I.2.</b> Classification des Nanomatériaux .....	7
<b>Figure I.3.</b> Schéma simplifié de la structure électronique des bandes de différents matériaux: métaux, semi-conducteurs et isola .....	9
<b>Figure I.4.</b> Méthode ascendante Bottom up, Méthode descendante top down.....	11
<b>Figure I.5.</b> Méthode précipitation.....	12
<b>Figure I. 6.</b> Méthode Co- précipitation.....	13
<b>Figure I.7.</b> Les divers matériaux dérivés du procédé sol-gel.....	13
<b>Figure I.8.</b> Synthèse sous pression par voie hydro.....	15
<b>Figure I.9.</b> a) Structure spinelle constituée d'un empilement cfc idéal d'atomes d'oxygène (en rouge). Les cations divalents occupent un huitième des sites tétraédriques (vert) et les cations trivalents se situent dans la moitié des sites octaédriques (bleu). b( Structure du spinelle $\text{Co}_3\text{O}_4$ .....	18
<b>Figure I.10.</b> Structure cristalline de spinelle normale.....	19
<b>Figure I.11.</b> Structure cristallines de spinelle inverse.....	19
<b>Figure I.12.</b> Les niveaux $t_{2g}$ et $e_g$ d'orbite « d ».....	20
<b>Figure I.13.</b> Variation d'absorption en fonction de $\lambda$ .....	21
<b>Figure I.14.</b> Détermination du gap d'énergie.....	21
<b>Figure. I.15.</b> les différentes représentations de la structure du NiO.....	23
<b>Figure. I.16.</b> Représentation des niveaux d'énergie de NiO .....	24
<b>Figure. I.17.</b> Schématique diagramme moléculaire du état fondamental de NiO (Ni atome et O de orbital).....	24
<b>Figure. I.18.</b> Spectre de la transmission de NiO dans de la littérature.....	25
<b>Figure II.1.</b> Le protocole expérimental utilisé pour la préparation de solution NaOH.....	30
<b>Figure II.2.</b> Diagramme présentant la préparation des NPs de NiO.....	32
<b>Figure II.3.</b> Le protocole expérimental utilisé pour la préparation des NPs poudrent de NiO.....	33

<b>Figure II.4.</b> Diagramme présentant la préparation des <i>NPs</i> de $\text{Co}_3\text{O}_4$ .....	35
<b>Figure II.5.</b> Le protocole expérimental utilisé pour la préparation des <i>NPs</i> poudrent de $\text{Co}_3\text{O}_4$ .....	36
<b>Figure II. 6.</b> Définition des angles dans le montage de Bragg-Brentano .....	38
<b>Figure II.7.</b> Image du X- Ray diffractomètre (laboratoire universitaire OUM EL BOUAGHI).....	39
<b>Figure III.1.</b> JCPDS N° de carte (00-076-1802) de cobaltite.....	40
<b>Figure III.2.</b> JCPDS N° de carte (00-047-1049) de Nicke.....	41
<b>Figure III.3.</b> Spectres de diffraction des rayons X des nanoparticules de NiO.....	42
<b>Figure III.4.</b> Spectres de diffraction des rayons X des nanoparticules de $\text{Co}_3\text{O}_4$ .....	43

# *Liste des Tableaux*

---

## *Liste des Tableaux*

<b>Tableau I.1.</b> Applications des nanotechnologies et des nanomatériaux en fonction des secteurs d'activité.....	16
<b>Tableau I.2.</b> Les principales propriétés des différents types d'oxyde de cobalt.....	17
<b>Tableau I.3.</b> Propriétés cristallographiques de NiO.....	23
<b>Tableau I.4.</b> Quelques propriétés électriques de NiO.....	25
<b>Tableau I.5.</b> Quelques propriétés optiques de NiO.....	26
<b>Tableau III.1.</b> Variation des paramètres de la structure des nanoparticules de NiO, et Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	44

# *Table des matières*

---

# Table des matières

Liste d'abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale..... 1

## Chapitre I Etude bibliographique

I. Introduction..... 4

1.Nanoparticule.....4

I. 1.1.Généralités sur nanoparticules .....4

I.1.2.Définition .....4

I.1.3. Classes des nanoparticules ..... 5

I.1.4.Propriétés des nanoparticules ..... 7

I.1.4.1.propriétés de surface ..... 8

I.1.4.2. Propriétés catalytiques ..... 8

I.1.4.3. Les propriétés électroniques ..... 9

I.1.4.4.Propriétés magnétiques ..... 9

I.1.5. Synthèses des nanoparticules ..... 10

I.1.6.Procédés d'élaboration des nanoparticules (poudre)..... 12

I.1.6.1. précipitation ..... 12

I.1.6.2. Co-précipitation ..... 12

I.1.6.3.La méthode sol-gel..... 13

I.1.6.4.La synthèse sous pression par voie hydro- ou solvo-thermale ..... 15

I.1.7.les application des nanoparticules..... 16

I. 2. Les oxydes métalliques ..... 17

I.2.1. Les oxydes métalliques simples..... 17

I.2.2.Les oxydes métalliques mixtes..... 17

I.3.L'oxyde de cobaltite .....	17
I.3.1.Propriétés de l'oxyde de cobaltite (Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) .....	18
I.3.1.1. Propriétés cristallographiques .....	18
I.3.1.2.Propriétés magnétiques .....	20
I.3.1.3. Propriétés électrique.....	20
I.3.1.4. Propriétés optiques.....	21
I.3.2. Applications d'oxyde de cobaltite.....	22
I.4. L'oxyde de Nickel (NiO) .....	22
I.4.1. propriétés de l'oxyde de nickel (NiO) .....	22
I.4.1.1.Propriétés cristallographiques .....	22
I.4.1.2.Propriétés électroniques .....	23
I.4.1.3.Propriétés électriques .....	25
I.4.1.4.Propriétés Optiques .....	25
I.4.2.Applications de l'Oxyde de Nickel.....	26
I.5. Conclusion.....	26

## **Chapitre II Méthode et techniques de caractérisations**

II .Introduction.....	28
II.1. Synthèse des nanoparticules de Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> et NiO.....	28
II.1.1. Méthode de Co –précipitation.....	28
II.1.1.a. Les avantages par rapport aux autres techniques.....	29
II.1.1.b. Les grands paramètres de synthèse.....	29
II.1.2. Etapes de préparation des nanoparticules .....	29
II.1.2.1. Matériel utilisé.....	29
II.1.2.2.produits utilisées .....	30
II.1.2.3. préparation la solution de NaOH .....	30
II.1.2.4. préparation des nanoparticules de NiO.....	31
II.1.2.5. Préparation des nanoparticules de Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	34

II.2. Techniques de caractérisation des nanoparticules.....	37
II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	37
II.3 .Conclusion.....	38

### **Chapitre III Résultats et discussion**

III. Introduction .....	40
III.1. Propriétés structurales des nanoparticules de NiO et CoO.....	40
III.1.1. Spectres des rayons X.....	40
III.1.1.1. Spectres des rayons X de l'oxyde de NiO nanoparticules .....	41
III.1.1.2. Spectres des rayons X de l'oxyde de Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> nanoparticules .....	42
III.1.2. Détermination des paramètres structuraux des nanoparticules de NiO et Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	43
III.1.2.1. Détermination de paramètre de maille a (Å).....	43
III.1.2.2. Détermination de la taille des grains D des nanoparticules de NiO, et Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	44
III.1.2.3. Détermination de la déformation nanoparticules de NiO, et Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	44
III.5. Conclusion.....	44
<b>Conclusion Générale</b> .....	46
<b>Références</b> .....	48

#### *Annexes*

**Résumé, Abstract, ملخص**

# *Introduction générale*

---

### **Introduction générale**

Les nanomatériaux peuvent être des métaux, des oxydes, des céramiques, du carbone, Polymère ou silicate présentant l'avantage de propriétés spécifiques et uniques par rapport au même matériau à l'échelle macroscopique. Ainsi, l'obtention de ces nouvelles propriétés physico-chimiques ouvre un vaste champ de recherche fondamentale et appliquée, résumée comme "nanoscience". L'objectif de la nanotechnologie est de produire des objets ou des matériaux dont la taille des particules est inférieure à 100 nanomètres. Ces nanomatériaux sont constitués de nanoparticules, qui sont produites de manière ciblée par rapport à des particules très fines issues de sources naturelles ou de combustion [01].

La capacité à concevoir des nanoparticules de morphologies et de tailles différentes par rapport à des équivalents volumiques connus a permis le développement de nouvelles propriétés et l'amélioration de propriétés physiques, chimiques ou biologiques classiques.

Les oxydes métalliques se retrouvent dans une large gamme dans l'environnement, ils ont une particularité intéressante, nous avons donc choisi l'oxyde de cobaltite et l'oxyde de nickel pour étudier leur nanostructure de semi-conducteurs.

L'oxyde de cobaltite ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) cristallise dans une structure cubique de type spinelle et est un semi-conducteur de type p avec une stabilité chimique élevée, une résistance mécanique élevée et une bande interdite directe (1,48 à 2,19 eV) à des températures élevées [02]. Il est largement utilisé comme catalyseur hétérogène, détecteur de gaz et absorbeur solaire. En raison de sa structure défectueuse.

L'oxyde de nickel non stœchiométrique (NiO) est un bon semi-conducteur de type p. L'oxyde de nickel (NiO) est très important dans le domaine de l'électrochimie en raison de son faible coût et de sa capacité spécifique élevée. Elle est également importante en biologie, activité antibactérienne et électro catalyse (due au non toxicité et à la biocompatibilité) [03]. Les propriétés optiques, électriques, magnétiques et électrochimiques rendent les matériaux NiO utilisable.

Dans ce mémoire, nous allons synthétisés des nanoparticules de l'oxydes de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et NiO par la méthode de Co-précipitations, vue sa simplicité de mise en œuvre son faible cout et Faible traitement thermique. Cette technique est devenue la voie la plus délibérée. Et étudier ces propriétés structurales.

Ce manuscrit comprend trois chapitres:

- *Le premier chapitre* est consacré à une étude bibliographique sur les nanomatériaux, les nanoparticules ces différentes propriétés et ces procédés d'élaboration. Puis on va discuter les différentes propriétés structurales, optiques, électriques et les applications de l'oxyde de cobalt et de l'oxyde de Nickel.
- *Le deuxième chapitre* décrit les différentes étapes expérimentales suivies pour l'élaboration des nanoparticules des l'oxydes de NiO et Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Dans une seconde partie nous citons la technique de caractérisations par diffraction des rayons X (DRX).
- *Le troisième chapitre* est consacré à la discussion et l'interprétation des résultats obtenues (caractérisation structurale, des nanoparticules poudres).

Enfin, on terminera cette thèse par une conclusion générale.

# *Chapitre I*

---

## *Etude bibliographique*

## **I. Introduction**

Dans ce chapitre, nous présentons une recherche bibliographique sur les nanoparticules, d'oxyde de cobaltite et d'oxyde de nickel ces propriétés et ces applications.

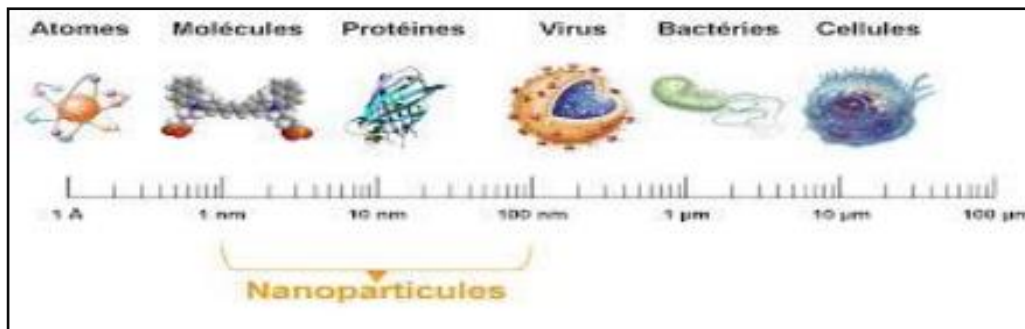
### **I. 1.Nanoparticules**

#### **I. 1.1.Généralités sur nanoparticules**

La nanotechnologie a reçu beaucoup d'attention ces dernières années. Les nanoparticules (NP) sont définies par Ferrari comme la science impliquant la manipulation de matière artificielle à l'échelle nanométrique, et ont au moins une dimension comprise entre 1 et 100 nm. Les propriétés des NP proviennent de leur très petite taille entre les atomes et les molécules. La taille à l'échelle nanométrique de ces particules leur donne une grande surface parce que la plupart des atomes et des constituants sont sur leur surface. Par conséquent, plus la surface est grande, plus le nombre d'atomes entourant les NP est élevé, qui ont d'excellentes propriétés de réactivité comparativement à leurs homologues à l'échelle micrométrique. En outre, de nombreuses autres propriétés telles que la chimie de surface, la biodégradabilité, la quantité, la forme, la solubilité, la conductivité électrique, la charge de surface, la composition chimique, la présence d'une couche extérieure protectrice confèrent des propriétés spéciales telles que l'échappement du système immunitaire et la capacité à pénétrer la barrière hémato-encéphalique [01].

#### **I.1.2.Définition**

Les nanoparticules sont constituées de plusieurs atomes métalliques et généralement sont définies comme des particules discrètes entre 1 et 100 nm dans la taille. La plupart des nanoparticules sont des agrégats de petites molécules ou d'atomes [04]. Elles peuvent être dispersées dans l'eau (« hydrolats ») ou des solvants organiques (« organosols »), selon les conditions de préparation et les constituants des particules [05].



**Figure I.1.** Game de taille des nanoparticules comparant à celles des principales structures chimiques et biologiques.

### I.1.3. Classes des nanoparticules

Il existe deux grandes familles :

- **Nano-objets** : Ces matériaux ont une, deux ou trois dimensions extérieures à l'échelle nanométrique, c'est-à-dire. H. Environ entre 1 et 100 nm. Les nano-objets peuvent être divisés en trois catégories [06] :
  - **Nanoparticules** désigne des nano-objets ayant trois dimensions externes nanométriques : latex, oxyde de zinc, oxyde de fer et nanoparticules d'oxyde de cérium, d'oxyde d'aluminium, de dioxyde de titane, de carbonate de calcium, etc. [06] ;
  - **nano fibres, nanotubes, nano fils ou nano tiges**, fait référence à des nano-objets (nanotubes de carbone, nano-fibres de polyester, nanotubes de bore, etc.). Ces termes désignent des nano-objets longs de section comprise entre 1 et quelques 10 nm et de longueur comprise entre 500 et 10 000 nm ;
  - **nanofeuilles, nanofeuilles ou nanofeuilles** qui définissent des nanoobjets ont une dimension extérieure à l'échelle nanométrique, tandis que les deux autres sont sensiblement plus grandes (nanofeuilles d'argile, nanofeuilles de sélénure de cadmium, etc.) [06].

Les nanoobjets peuvent être utilisés tels quels sous forme de poudre, de suspension liquide ou de gel.

- **les matériaux nanostructurés** avec des structures internes ou de surface à l'échelle nanométrique. Plusieurs familles peuvent être distinguées parmi les matériaux nanostructurés, parmi lesquels :

- **Agrégats et agrégats de nano-objets** : Les nano-objets peuvent exister sous forme individuelle (c'est-à-dire sous forme de particules primaires) ou sous forme d'agrégats ou d'agrégats de taille très supérieure à 100 nanomètres [06].
- **Nano composites** : Ces matériaux sont composés entièrement ou partiellement de nano-objets, leur conférant des propriétés nanométriques améliorées ou spécifiques. Les nano-objets sont noyés dans une matrice ou une surface pour apporter de nouvelles fonctionnalités ou pour modifier certaines caractéristiques mécaniques, magnétiques, thermiques, etc. Les polymères chargés de nanotubes de carbone sont utilisés dans les équipements sportifs pour augmenter leur résistance mécanique et réduire leur poids, ce qui est un exemple de nano composites [06.]
- **nanomatériaux poreux** : Ces matériaux ont des pores à l'échelle du nanomètre. Les aérogels de silice sont des matériaux nano poreux présentant d'excellentes propriétés d'isolation thermique [06].

Nanomatériaux fabriqués délibérément par l'homme à cette fin Des applications spécifiques avec des propriétés spécifiques sont appelées " Nanomatériaux artificiels". Certains de ces nanomatériaux sont fabriqués pour Au fil des ans, en tonnage important comme le dioxyde de titane, Noir de carbone, alumine, carbonate de calcium ou silice amorphe. Autres Par exemple, les nanotubes sont produits en plus petites quantités Carbone, points quantiques ou dendromètres.

Il y a aussi les nanomatériaux qui sont fabriqués par l'homme de façon non-humain Particules intentionnelles, parfois appelées particules ultrafines de certains procédés les fumées thermiques et mécaniques, telles que les fumées de soudage ou les vaporisations thermiques, Émissions des moteurs à combustion interne, etc.

Enfin, des particules ultrafines naturelles sont présentes dans nos Les environnements tels que les vapeurs volcaniques ou les virus [06].

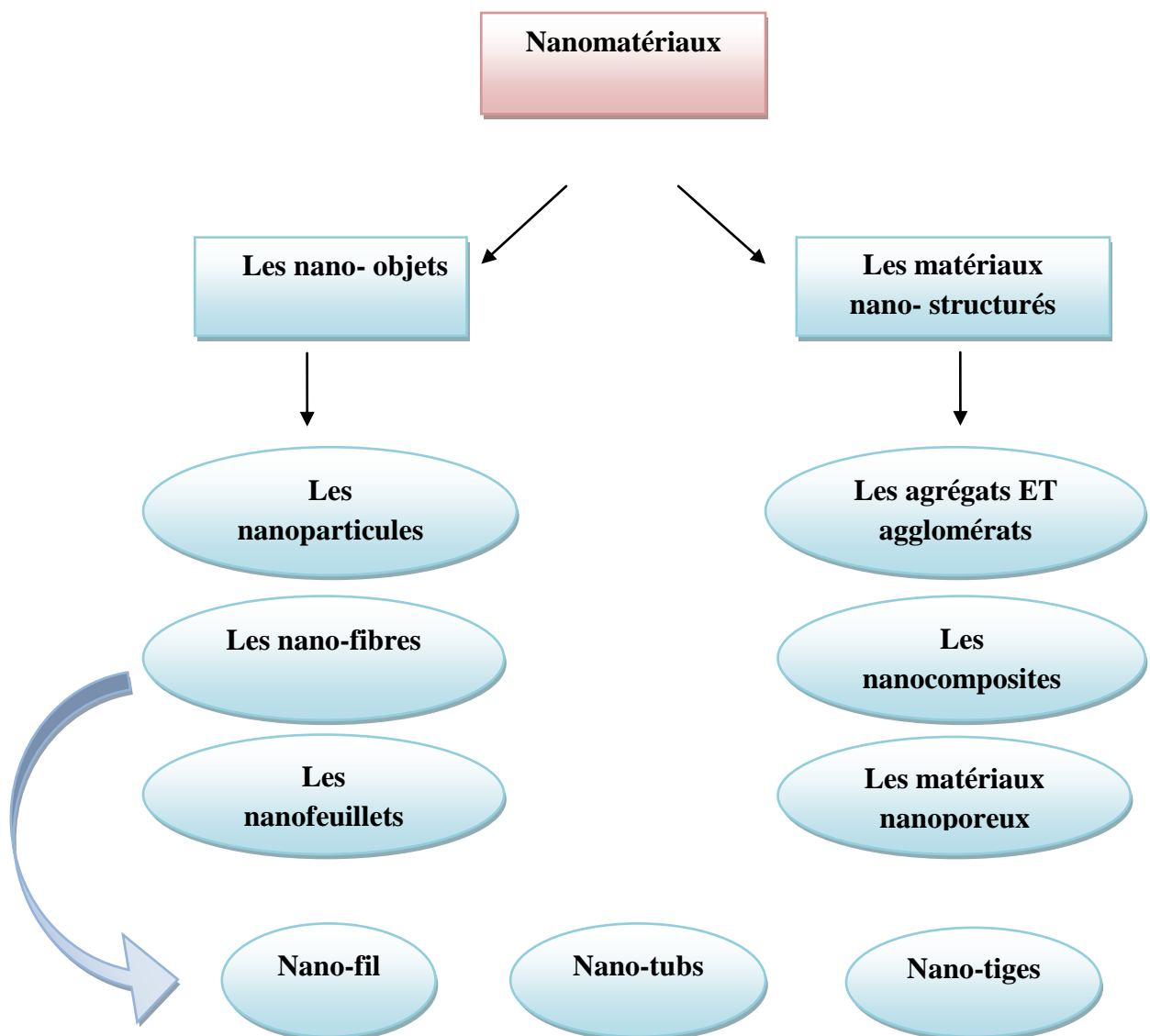


Figure I.2. Classification des Nanomatériaux

### **I.1.4. Propriétés des nanoparticules**

Les nanoparticules métalliques représentent l'essentiel des nanomatériaux utilisés. Celles-ci présentent en effet des propriétés uniques et avantageuses par rapport aux matériaux macroscopiques de même nature.

#### **I.1.4.1. propriétés de surface**

Les propriétés de surface sont liées à la configuration électronique et structurale. Ils viennent en quelque sorte de ces deux propriétés. Une des conséquences de la réduction de taille est la grande dispersion dont disposent les nanoparticules (pourcentage d'atomes en surface par rapport au nombre total d'atomes dans les nanoparticules). Par exemple, la dispersion des nanoparticules sphériques va de moins de 15 % avec un diamètre de 10 nm à plus de 95 % avec un diamètre de 1 nm. Les atomes de surface ont une faible coordination et forment moins de liaisons et sont donc moins stables que les atomes de la couche inférieure. En réalité, la surface n'est pas plane, elle contient des défauts constitués par des atomes de surface saillants. Ces sites ont une plus grande affinité pour la formation de liaisons et sont importants pour les réactions catalytiques [07].

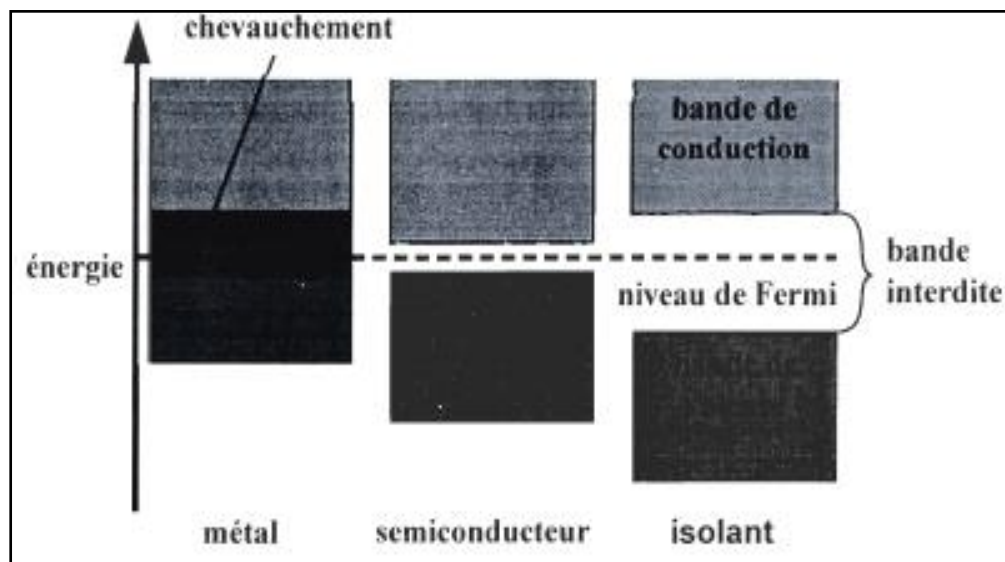
#### **I.1.4.2. Propriétés catalytiques**

La réduction de la taille des nanoparticules se traduit par un rapport surface sur volume élevé, qui joue un rôle majeur dans les propriétés d'échanges à l'interface entre l'objet considéré et son environnement. D'un point de vue chimique, une proportion aussi importante d'atomes en surface rend les matériaux plus réactifs, ce qui en fait des candidats potentiels très prometteurs pour des applications de catalyse hétérogène. Chun tian et al. Il a été montré que des nanoparticules d'or d'un diamètre d'environ 3 nm peuvent catalyser efficacement l'oxydation du CO, tout en étant inactives pour des tailles supérieures à 10 nm [08].

En raison de ces observations, des efforts considérables ont été faits pour étudier l'effet de la taille des nanoparticules sur l'activité catalytique. Il est important de noter que d'autres facteurs, tels que la forme, la composition ou l'état d'oxydation des nanoparticules, peuvent également jouer un rôle dans la réactivité des nanoparticules [09].

### I.1.4.3. Les propriétés électroniques

Dans le cadre de la théorie des bandes, les niveaux d'énergie discrets d'un atome isolé forment, dans un système périodique contenant un très grand nombre d'atomes, des bandes d'énergie séparées par des bandes interdites ou se chevauchant entre elles pour former une seule bande plus large (Figure 03). L'écart entre deux niveaux d'énergie successifs est appelé «Gap de Kubo» et est égale à  $4E_F/3n$  étant l'énergie de Fenni (énergie du niveau occupé le plus haut pour un matériau massif) et n le nombre d'atomes. Quand le nombre d'atomes devient limité, les niveaux d'énergie deviennent discrets et les écarts entre les bandes modifiés, ce qui entraîne des changements significatifs dans les propriétés électroniques des nanomatériaux telles que la conductivité électrique et la susceptibilité magnétique [10].



**Figure I.3.** Schéma simplifié de la structure électronique des bandes de différents matériaux: métaux, semi-conducteurs et isolant [10].

### I.1.4.4. Propriétés magnétiques

Les matériaux ferromagnétiques sont caractérisés par un alignement spontané des moments magnétiques de chaque entité élémentaire dans le même sens, à la différence des matériaux paramagnétiques pour lesquels l'orientation est aléatoire.

À de hautes températures, les matériaux ferromagnétiques passent à l'état paramagnétique. En effet, l'énergie thermique perturbe le système et contrecarre l'alignement, laissant une orientation aléatoire d'instants magnétiques. La température de transition est dénommée la température de Curie. Cela diminue avec la taille du document étudié. En dessous d'une certaine taille, le système se comporte comme un matériau paramagnétique du point de vue de sa courbe de magnétisation, même en dessous de sa température Curie, tandis que lui. Devrait être ferromagnétique, c'est le super paramagnétisme [11].

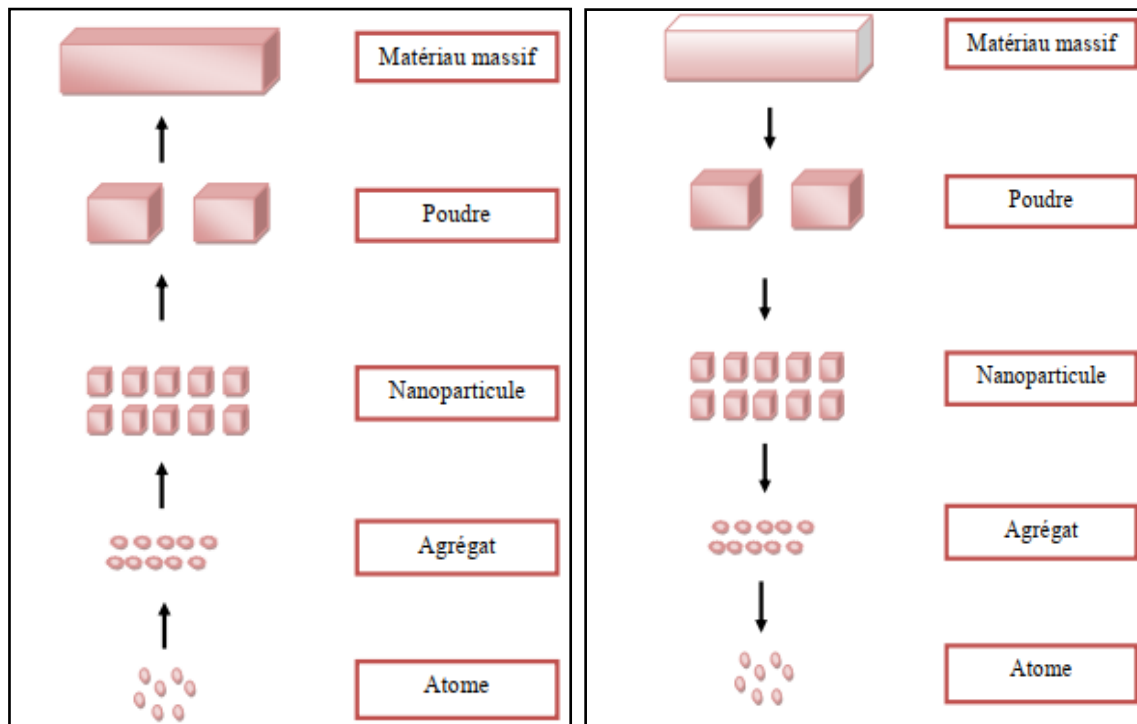
La compréhension des paramètres clés déterminant les propriétés magnétiques des nanoparticules permet d'envisager des applications notamment dans le domaine de l'électronique (stockage de l'information) ou de la médecine. La forme de nanoparticules peut avoir une incidence sur ces propriétés. Il est à noter que certains matériaux non magnétiques à l'état massif le deviennent à l'échelle nanométrique, comme par exemple le rhodium [12].

### **I.1.5. Synthèses des nanoparticules**

D'une manière générale, il existe dans la littérature deux types d'approches (figure 4) pour les procédés de synthèse d'oxydes de métaux nanostructures (couches minces, nano fils, nanoparticules.....) [13].

- **méthodes physiques** : ce sont des méthodes dites "top-down", car elles partent généralement du matériau solide jusqu'aux plus petites dimensions. Les particules ainsi synthétisées présentent généralement une grande disparité en taille et en forme [13].

- **méthodes chimiques** : quant à elles, sont dites " **Bottom-Up** ", car elles partent de molécules et utilisent les atomes métalliques comme des briques de construction des particules. Elles sont assez variées, généralement faciles à mettre en œuvre, moins coûteuses et offrent un large éventail de paramètres permettant généralement un bon contrôle morphologique [14].



**Figure I.4.** Méthode ascendante Bottom up, Méthode descendante top down.

Il existe trois grandes voies pour la synthèse des nanoparticules : physiques, chimiques et biologiques :

- **Les voies physiques** : Parmi les méthodes utilisées pour les produire figurent le dépôt physique et chimique en phase vapeur. En dépôt physique en phase vapeur (PVD), le matériau est vaporisé à la chaleur dans un four ou au moyen de lasers à impulsions. La vapeur est ensuite condensée sur une surface froide. Par exemple, des nanotubes. Tandis que Dans le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), une réaction se produit dans la phase vapeur entre deux matériaux ou plus et / ou la vapeur réagit avec le matériau cible [14].
- **Les voies chimiques** : elles ont l'avantage d'être simple, peu coûteuse en termes instruments à température de synthèse relativement faible (<350°C) et présente la possibilité de dopages d'atomes ou ions étrangers lors de la synthèse. Ce sont des méthodes facilement industrialisables ; une grande quantité des matériaux peut être obtenus à différentes tailles et formes. Enfin, ce type de méthode permet l'auto assemblage ou la structuration. Introduire le sol gel ici [14].
- **Les voies biologiques** : Elles reposent sur l'utilisation de microorganismes tels que les champignons, bactéries ou actinomycètes (procaryotes), l'utilisation d'extraits de

plantes ou d'enzymes et l'utilisation de matrices telles que l'ADN, les membranes, les virus et les diatomées [14].

## I.1.6. Procédés d'élaboration des nanoparticules (poudre)

### I.1.6.1. précipitation

Est largement utilisée. Son avantage est qu'il est réalisé à température ambiante ou modérée ( $T < 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Cette voie de synthèse consiste à précipiter un sel métallique (comme l'acétate, le nitrate, le sulfate ou le chlorure de zinc de formulation respective  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{SO}_4)_2$  ou  $\text{ZnCl}_2$ ) en milieu basique ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ...) Après dissolution du sel en milieu aqueux, l'incorporation de la base va précipiter les ions  $\text{Zn}^{2+}$  pour former de l'hydroxyde de zinc  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  [15] ou des précipités plus complexes en fonction du pH. Représenté par la Figure 05.

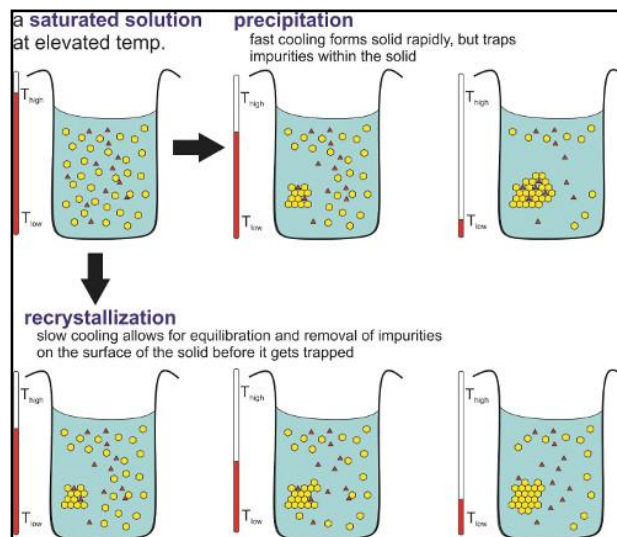


Figure I.5. Méthode précipitation

### I.1.6.2. Co-précipitation

Ce procédé est une technique de synthèse par voie chimique la plus ancienne utilisée pour la préparation de la poudre de  $\text{ZnO}$  elle est consistée à préparer une solution liquide homogène des différentes espèces, La poudre préparée par la synthèse Co-précipitation est de bonne qualité, elle a des particules très fines et la température de calcination très basse, mais cette méthode est plus coûteuse et la gamme de valeur du pH doit être extrêmement commandée afin de précipiter les constituants, il faut contrôler à chaque fois la valeur exacte de pH de la solution, en plus cette méthode est caractérisée par des réactions chimiques très compliquées [16,18]. Représenté par la Figure I. 6.

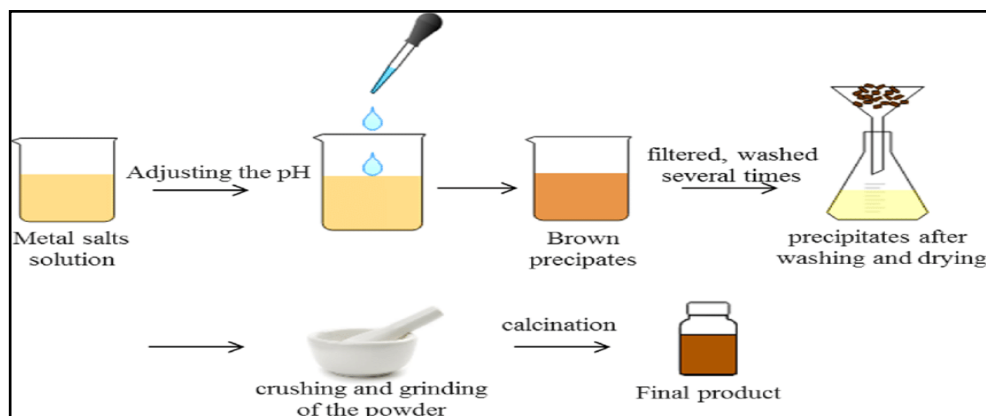


Figure I. 6. Méthode Co- précipitation

### I.1.6.3.La méthode sol-gel

Est une méthode dite de chimie douce qui repose sur des mécanismes réactionnels contrôlés, prenant place en solution liquide et généralement à température ambiante. Ces mécanismes sont basés sur la transformation d'une solution liquide (sol) en un matériau solide (un gel sec appelé aérogel) [18]. Une étape de séchage suivie de traitements thermiques permet d'éliminer les composés organiques pour former un oxyde inorganique. Le procédé présente un potentiel énorme car il peut conduire à des matériaux sous des formes extrêmement variées allant des nanoparticules aux verres massifs en passant par des films minces [19].comme le montre la figure I.7

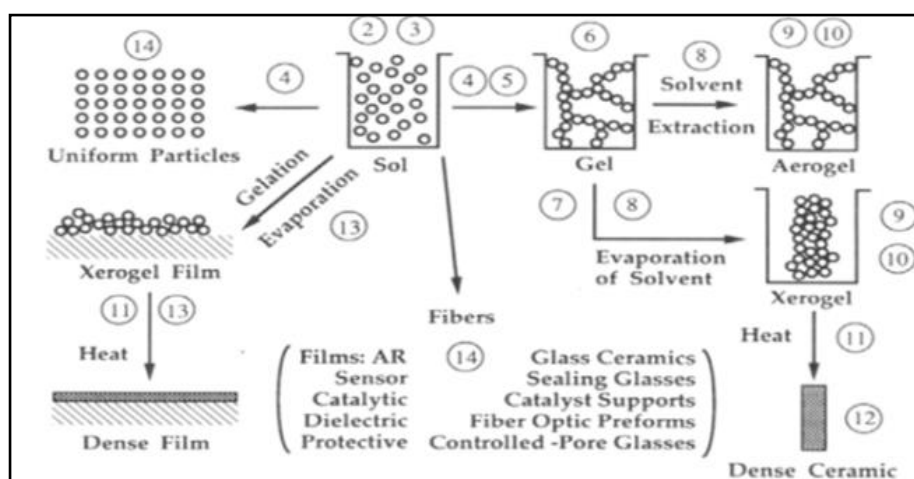


Figure I.7. Les divers matériaux dérivés du procédé sol-gel.

### I. 1.6.3.a. Mécanisme réactionnel sol-gel

La réaction sol-gel comporte deux phases : la synthèse du « sol » et la formation du « gel »

- **La synthèse du « sol » :** un sol est défini comme étant une dispersion stable dans un liquide de particules colloïdales. La synthèse d'un « sol » se fait à température ambiante par ajout d'eau dans une solution organique acidulée ou basique contenant des précurseurs la réaction d'hydrolyse. Par la suite, on peut faire évoluer ce « sol » par le biais de réactions de condensation en un réseau tridimensionnel à viscosité infinie, appelé « gel » [20].
- **La formation du « gel » :** un gel est défini comme un système biphasé dans lequel les molécules de solvant (eau, alcool) sont emprisonnées dans un réseau solide. Lorsque le liquide est l'eau, on parle d'un aqua gel ou hydrogel, si c'est de l'alcool on parle d'alco-gel [21].

#### ➤ Réaction d'hydrolyse

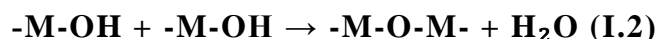
Pour que les alkoxides se condensent à des températures proches de la température ambiante, l'hydrolyse des groupes –OR doit commencer le processus de réaction. Cette étape est nécessaire pour donner naissance au. Groupement OH [22].

La réaction d'hydrolyse est donnée par la transformation suivante [23] :



- **Réaction de condensation :** Les groupements –OH generes au cours de l'hydrolyse (partielle ou totale) sont de bons nucléophiles, ils vont lier entres eux par une réaction de condensation, cette réaction produit alors de l'eau ou de l'alcool et entraînera la création des ponts M-O-M [22].

La réaction d'homo-condensation est donnée par la transformation suivante [24] :

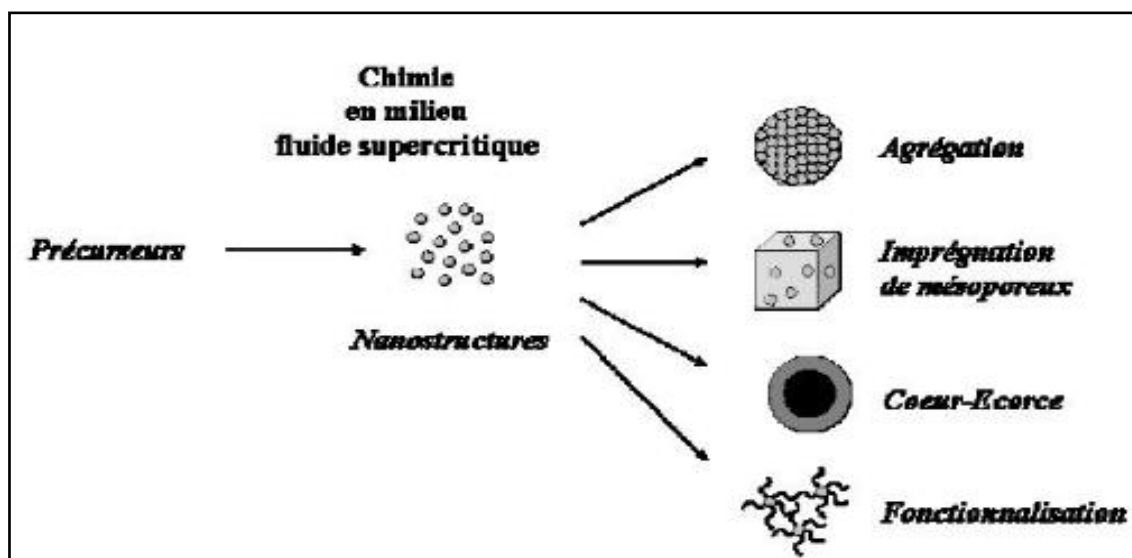


La réaction d'hétéro-condensation est donnée par la transformation suivante [24]:



### I.1.6.4. La synthèse sous pression par voie hydro- ou solvo-thermale

Est également assez répandue. Cette méthode de synthèse a pour avantage de permettre la synthèse de nanoparticules de différentes tailles et morphologies en fonction de la température, du temps de réaction, du pH... (nano-bâtonnets, feuillets, polyèdres ...) L'objectif de ce processus est d'augmenter la réactivité entre un précurseur sous forme particulaire et un fluide qui, sous l'effet de la température dans un environnement confiné se dilatera et donc générer une pression. Les réactions s'effectuent à des températures comprises entre 100 et 300°C dans un autoclave en utilisant encore  $Zn(CH_3COO)_2$ ,  $Zn(NO_3)_2$  ou  $ZnCl_2$  comme précurseur et en ajoutant différentes bases inorganiques ( $NH_4OH$ , hydroxydes de métaux alcalins...) [25].



**Figure. I.8.** synthèse sous pression par voie hydro

### I.1.7. les application des nanoparticules

Il s'agit de toutes les grandes familles de matériaux : métaux, céramiques, diélectrique, oxydes magnétiques, polymères, carbones, etc. En raison de leurs propriétés diverses, les nanomatériaux ont une grande variété de potentiel et leurs utilisations ouvrent de multiples perspectives. Les nanomatériaux permettent ainsi des innovations incrémentales et de rupture dans de nombreux secteurs d'activité tels que la santé, l'automobile, la construction, l'agroalimentaire ou encore l'électronique [01].

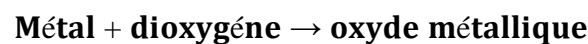
**Tableau I.1.** Applications des nanotechnologies et des nanomatériaux en fonction des secteurs d'activité [26].

<b>SECTEURS D'ACTIVITE</b>	<b>EXEMPLES D'APPLICATIONS ACTUELLES ET POTENTIELLES</b>
Automobile, aéronautique et aérospatial	Matériaux renforcés, et plus légers; peintures extérieures avec effets de couleur, plus brillantes, anti-rayures, anti –corrosion et anti-salissures; capteurs optimisant les performances des moteurs; détecteurs de glace sur les ailes d'avion ; additifs pour diesel permettant une meilleure combustion ; pneumatiques plus durables et recyclables.....
Electronique et communication	Mémoires à haute densité et processeur miniaturisés; cellules solaires; bibliothèques électronique de poche; ordinateurs et jeux électroniques ultra-rapides; technologies sans fil ....
Agroalimentaire	Emballages actifs; additifs: colorants, émulsifiants....
Chimie et matériaux	Catalyseur multifonctionnels ; revêtements anti-bactériens
Construction	colles ; mastics; Ciments autonettoyants et anti-pollutions; peintures.....
Pharmacie et santé	Anti-allergènes; Médicaments et agents actifs ; surfaces adhésives médicales; vaccins oraux ; imagerie médicale...
Cosmétique	Crèmes solaires transparentes ; pâtes à dentifrice abrasives ; maquillage.....
Énergie	Cellules photovoltaïques nouvelle génération ; nouveaux types de batteries ; fenêtres intelligentes ; matériaux isolants plus efficaces ; entreposage d'hydrogène combustible...
Environnement et écologie	Diminution des émissions de dioxyde de carbone ; production d'eau ultrapure à partir d'eau de mer ; pesticides et fertilisants plus efficaces et moins dommageables ; analyseurs chimiques spécifiques.....
Défense	Détecteurs d'agents chimiques et biologiques ; systèmes de surveillance miniaturisés ; systèmes de guidage plus précis ; textiles légers et qui se réparent d'eux-mêmes...

## I. 2. Les oxydes métalliques

### I.2.1. Les oxydes métalliques simples

Un métal est un bon conducteur de la chaleur et de l'électricité à la température ordinaire, et il possède deux propriétés chimiques caractéristiques : la formation d'oxydes et d'hydroxydes basique. La plupart des métaux réagissent avec l'oxygène. Et tout métal qui réagit au contact du dioxygène (à chaud ou à froid) subit une oxydation pour devenir un oxyde métallique.



Un oxyde métallique en générale est un corps constitué d'atomes de métal et d'atomes d'oxygène ( $M_x O_y$ ), où  $M$  est le symbole chimique de l'atome de Métal considéré,  $O$  le symbole de l'atome d'oxygène, " $x$ " et " $y$ " sont des entiers naturels [27].

### I.2.2. Les oxydes métalliques mixtes

Les oxydes métalliques mixtes en générale sont des phases solides homogènes comportant plusieurs types de cations métalliques d'états d'oxydation différents et d'atomes d'oxygène ( $M_1x M_2y O_z$ ), où  $M_1$  est le symbole chimique de l'atome de Métal (1) et  $M_2$  est le symbole chimique de l'atome de Métal (2),  $O$  le symbole de l'atome d'oxygène, " $x$ ", " $y$ " et " $z$ " sont des entiers naturels [28].

### I.3. L'oxyde de cobaltite

Comme un oxyde, le cobalt se trouve sous trois formes cristallines différentes de type p, l'oxyde de cobalt  $CoO$ , l'oxyde de cobaltique  $Co_2O_3$  et l'oxyde de cobaltite  $Co_3O_4$  qui est considéré comme la forme la plus stable [29].

**Tableau I.2.** Les principales propriétés des différents types d'oxyde de cobalt [30].

Les oxydes	Structure	Constante de réseau(Å)	La densité (g/cm <sup>3</sup> )	Poids moléculaire (g/mol)	Point de fusion (°C)
<b>CoO</b>	Cfc	4.260	6.45	74.9326	1935
<b>Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Hcp	a = 4.640 c = 5.750	5.2	165.863	895
<b>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	Spinnelle	8.084	6.2	250.80	900.950

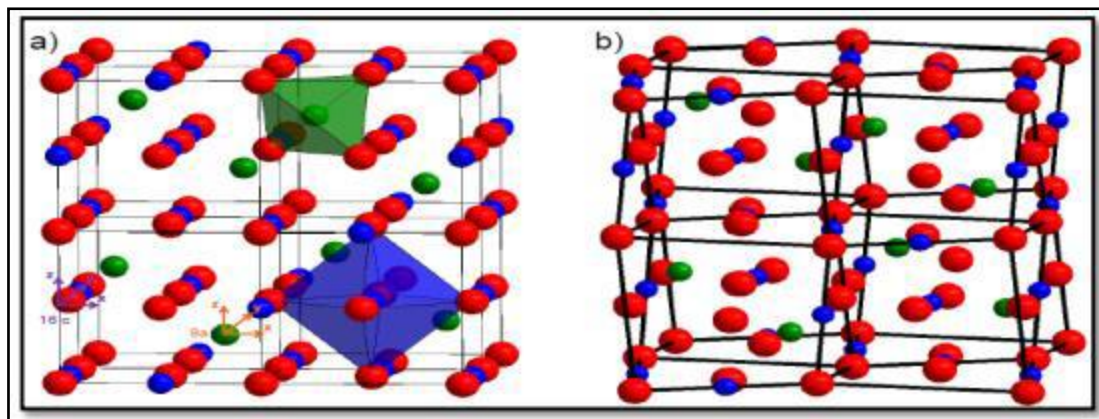
### I.3.1. Propriétés de l'oxyde de cobaltite (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)

#### I.3.1.1. Propriétés cristallographiques

La structure spinelle a été déterminée pour la première fois par Bragg (1915) et Nishikawa (1915). La structure cristalline spinelle représente la famille de composés de formule générale AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, A étant un cation divalent et B un cation trivalent. Cette description de structure spinelle s'applique à l'oxyde de cobaltite Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [31].

La configuration électronique du Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> est :

**Co:** 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>7</sup>, **O:** 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>4</sup>. Cette structure **Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>** possède deux sortes d'ions: **Co<sup>2+</sup>** (II) en forme tétraédrique et **Co<sup>3+</sup>** (III) en forme octaédrique. Ces deux ions existent en rapport 1:2(**Co<sub>2</sub><sup>+</sup> 2Co<sub>2</sub><sup>3+</sup> O<sub>4</sub><sup>2-</sup>**) Ainsi la distance interatomique Co-O est de 1.929 Å et 1.916 Å dans les états tétraédrique et octaédrique respectivement, alors qu'il est de 2.130 Å dans CoO. Dans une cellule **Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**, il y a 32O<sup>2-</sup>, 8 **Co<sup>2+</sup>** (site **8a**) et 16**Co<sup>3+</sup>** (site **16d**), ce qui donne une cellule de 56 atomes [32].



**Figure I.9.** a) Structure spinelle constituée d'un empilement cfc idéal d'atomes d'oxygène (en rouge). Les cations divalents occupent un huitième des sites tétraédriques (vert) et les cations trivalents se situent dans la moitié des sites octaédriques (bleu). b) Structure du spinelle Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [33].

#### I.3.1.1. a. Type de structure spinelle

Le spinelle a été classé en trois catégories, à savoir le spinelle normal, le spinelle inverse et le spinelle intermédiaire. Cette classification est basée sur la distribution cationique sur les tétraèdres et les octaèdres [29].

- spinelle normale:** Dans la structure spinelle normale, le site octaédrique est occupé par un type de cation. Le site tétraédrique est occupé par un cation divalent tandis que le site octaédrique est occupé par un cation trivalent. La formule de la normale est  $M^{2+} M_2^{3+} O_4$ . Où est le métal divalent. Cobalt qui occupe la position sur les sites tétraédriques et  $M^{3+}$  est le métal trivalent. Cobalt qui occupe la position sur les sites octaédriques [34].

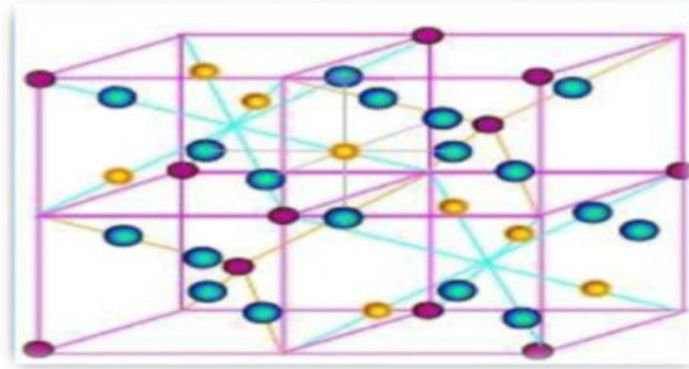


Figure I.10. Structure cristalline de spinelle normale [34].

- spinelle inverse :** Dans une structure spinelle inverse de nanoparticules de cobalt, les sites tétraédriques sont occupés par la moitié des ions trivalents et les sites octaédriques sont occupés par la moitié des ions trivalents et divalents [35]. La formule de structure spinelle inverse est  $M^{3+} M^{2+} M^{3+} O_4$ , où  $M^{2+}$  est le métal divalent. Cobalt qui capture les sites octaédriques et  $M^{3+}$  est un métal trivalent .cobalt qui occupe également les sites tétraédriques et octaédriques [36].

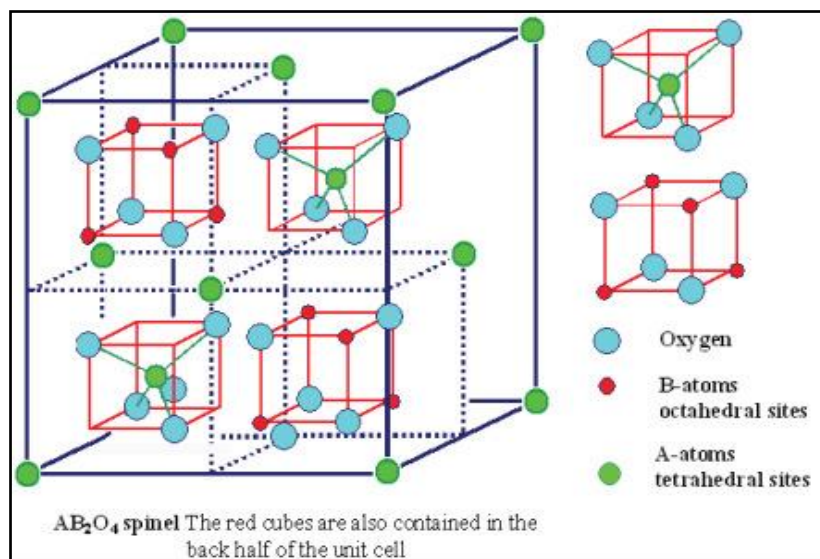


Figure I.11. Structure cristallines de spinelle inverse.

- **spinnelle intermédiaire:** Les structures spinelles intermédiaires sont des spinelles aléatoires. Les cations divalents et trivalents sont répartis de manière aléatoire sur des sites tétraédriques et octaédriques. Les structures aléatoires se situent entre le spinelle normal et le spinelle aléatoire. Il y a un nombre inégal de cations sur les sites octaédriques [29].

### I.3.1.2. Propriétés magnétiques

A température ambiante, le comportement de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est de type paramagnétique classique. En revanche, en dessous d'une température d'ordre (Néel) égale  $T_N = 40^\circ\text{K}$ , elle présente un caractère antiferromagnétique, principalement dû au léger couplage entre les ions voisin  $\text{Co}^{2+}$ . Par contre, il n'y aura aucune interaction antiferromagnétique entre l'état tétraédrique ( $\text{Co}^{2+}$ ) et octaédrique ( $\text{Co}^{3+}$ ) [37]. Les propriétés magnétiques de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sont dues au moment magnétique du cation  $\text{Co}^{2+}$  dont la valeur est telle que  $\mu_{\text{Co}^{2+}} = 3,26 \mu_B$  les cations  $\text{Co}^{2+}$  se trouvent donc dans une configuration haut spin en environnement tétraédrique [14].

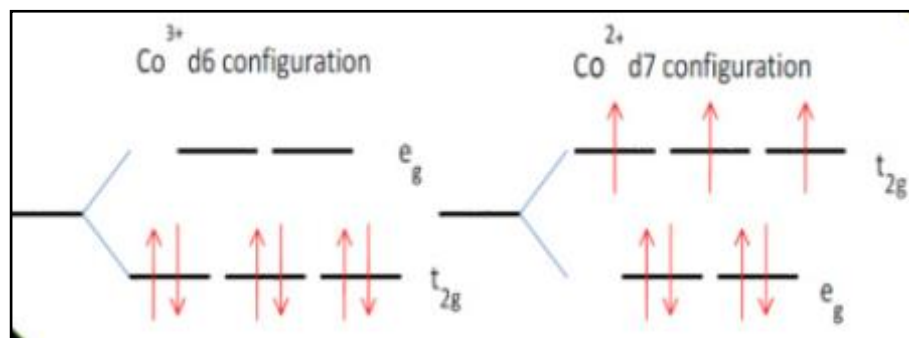


Figure I.12: Les niveaux  $t_{2g}$  et  $e_g$  d'orbite « d ».

### I.3.1.3. Propriétés électrique

Les propriétés de conduction électrique dans  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , comme dans la plupart des oxydes de type spinelle sont généralement expliquées par le phénomène de hopping ou saut de petits plairons.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est isolant à température ambiante [14]. Cependant, des valeurs de résistivité plus faibles de l'ordre de  $5, 1 * 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$  ont pu être obtenues dans la littérature pour des céramiques. La diminution de la résistivité peut s'expliquer par une sous-stœchiométrie en oxygène du composé qui va devoir réduire une partie de  $\text{Co}^{3+}$  en  $\text{Co}^{2+}$  en site octaédrique pour retrouver l'électro neutralité du composé; une conduction par hopping est alors possible [38].

Sa conductivité à basse température est de type p et intrinsèque à haute température, avec un gap mesuré de 1.6 eV pour un film nanocristalline [39].

### I.3.1.4. Propriétés optiques

Le spectre d'absorption de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est caractérisé par deux bandes d'absorption dont l'une est située dans l'Ultra-violet (UV) et l'autre dans le Visible (VIS).

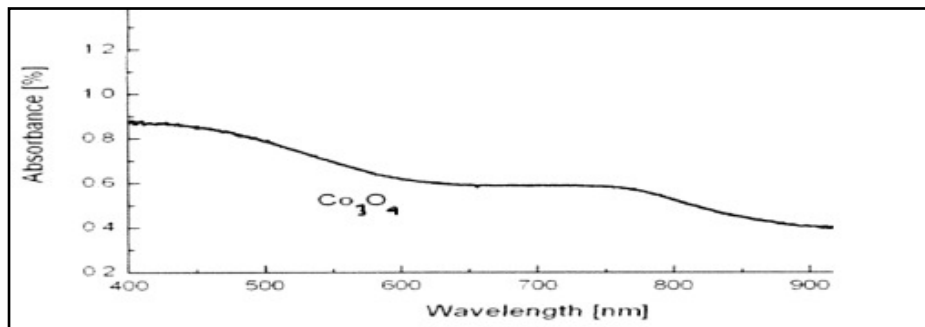


Figure I.13 : Variation d'absorption en fonction de  $\lambda$  [40].

- La première bande d'absorption située à 400 nm est attribuée à un transfert de charges interatomiques (anion-cation) « mixte », des orbitales  $\text{O}^{2-}$  ( $2p^6$ ) vers les orbitales  $\text{Co}^{2+}$  ( $3d^7$ ) et aussi vers les orbitales  $\text{Co}^3$  ( $3d^6$ ).
- La présence de la bande d'absorption vers 700 nm peut être expliquée par le transfert de charges inter-atomiques (cation-cation) entre les orbitales d ( $t_{2g}$ ) du cation  $\text{Co}^{3+}$  en site octaédrique et les orbitales d ( $t_{2g}$ ) du cation  $\text{Co}^{2+}$  en site tétraédrique.

En outre, il est possible de déterminer la valeur d'eg par l'intersection de l'extrapolation linéaire de  $(\alpha h\nu)^2$  avec l'axe des abscisses ( $h\nu$ ) [41].

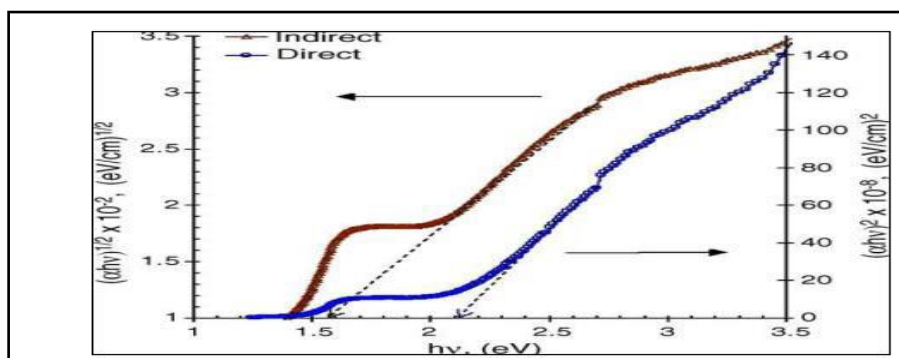


Figure I.14 : Détermination du gap d'énergie [41].

### I.3.2. Applications d'oxyde de cobaltite

L'oxyde de cobaltite est l'un des oxydes de métal de transition les plus étudiés ces dernières années pour de nombreuses applications technologies du à leurs exceptionnelles propriétés optoélectroniques, magnétiques et catalytiques citons [29] :

- Absorbeur sélectif solaire.
- Pigment pour verres et céramiques.
- Catalyseur pour les réactions de dégagement d'oxygène et de réduction d'oxygène.
- largement utilisé comme matériau électro chrome.
- Capteurs et anodes électrochimiques

### I.4. L'oxyde de Nickel (NiO)

L'oxyde de nickel connu sous le nom de (bunsénite), est un oxyde très acide amélioire à doux. Il se présente sous forme d'une poudre grise verdâtre suivant le mode préparation, plus ou moins dense et plus moins noire. L'oxyde de nickel de type granuleux (oxyde de nickel vert), appelé aussi protoxyde de nickel [42].

L'oxyde de nickel est un matériau de transition métallique et antiferromagnétique· bien étudié qui se constitue des électrodes positives cellules, applications antibactériennes. L'oxyde de nickel présente une sous structure (cubique corps centré, pérovskite, cubique face centré), thermodynamique stabilité, excellente stabilité chimique [43], le NiO est un matériau anodique et potentiel positive. L'oxyde de nickel est obtenu par la pyrolyse de composés nickel divalent comme par exemple  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NiOH}$ ,  $\text{NiCO}_3$ ,  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,.....etc.

#### I.4.1. propriétés de l'oxyde de nickel (NiO)

##### I.4.1.1. Propriétés cristallographiques

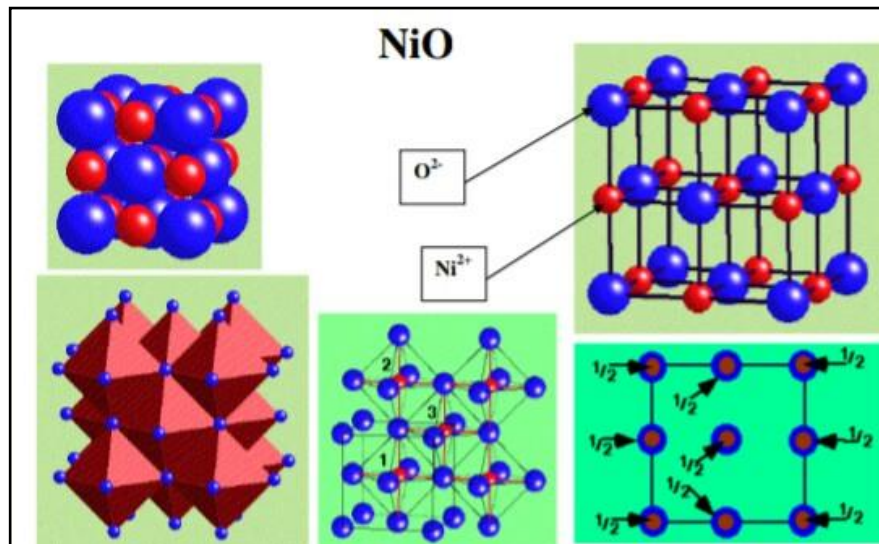
Il existe de nombreux types de voies pour synthétiser le NiO. Parmi Ceux-ci, la voie la plus connue est la pyrolyse de  $\text{Ni}^{2+}$ . Des composés tels qu'hydroxyde, nitrate et carbonate, ce qui donne une poudre vert clair. Le chauffage sous atmosphère d'oxygène ou d'air conduit à une poudre de NiO noir, Ce qui indique un non stœchiométrie [44]. L'oxyde de nickel (NiO) cristallise dans une structure cubique de type NaCl et de paramètre de réseau à  $4,17 \text{ \AA}$ .

Les principales propriétés cristallographiques de cet oxyde sont résumées dans le tableau (I. 3).

**Tableau I.3.** Propriétés cristallographiques de NiO.

Structure	Maile	Réseau	R	Plan	Groupe d'espace
CFC	$a=b=c$ et $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	A et B L'action(Ni <sup>2+</sup> )	(Ni <sup>2+</sup> )=7.0Pm (O <sup>2-</sup> )=140Pm	Ni=(0, 0,1/2) O= (0,0, 0)	Fm3m

La figure (Figure. I.15) explique la structure cristallographique d'oxyde de nickel.



**Figure. I.15.** les différentes représentations de la structure du NiO.

#### I.4.1.2. Propriétés électroniques

Les oxydes de métaux de transition sont caractérisés par des structures de bande, selon les valeurs des bandes interdites l'oxyde présentera un caractère isolant ou semi-conducteur. L'oxyde de nickel parmi les métaux de transition qui forme une famille importante par leur application. Leur propriété magnétique est due à la présence d'une bande d'énergie dite «banded». Les fonctions d'onde de type 3d sont relativement localisées au voisinage du noyau atomique. La bande d pouvant contenir n totale de 10 électrons et sa largeur étant de l'ordre de 5eV [45].

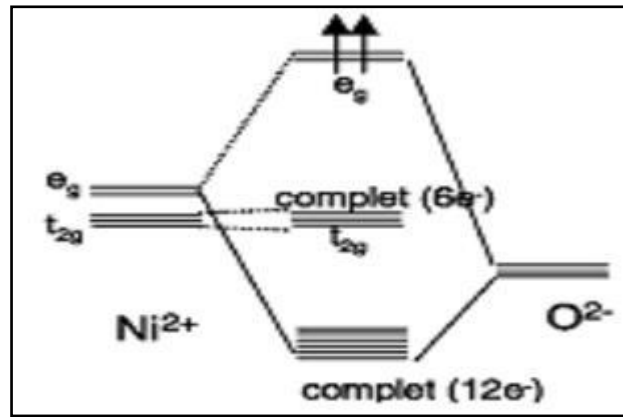


Figure. I.16. Représentation des niveaux d'énergie de NiO [46].

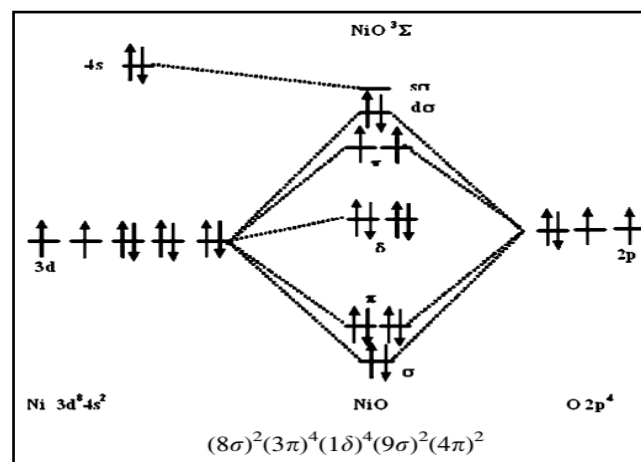


Figure. I.17. Schématique diagramme moléculaire du état fondamental de NiO (Ni atome et O de orbital) [47].

Le niveau d'énergie de sous couche électronique 3d responsable du magnétisme était légèrement supérieur à celui de la sous couche de conduction 4s. Les orbitales 3d constituées de deux niveaux  $t_{2g}$  et  $e_g$ , les orbitales des ions oxyde en recouvrement avec les orbitales 3d du nickel constituent le niveau liant de basse énergie ; ce niveau et le niveau  $t_{2g}$  sont électroniquement complet, le niveau anti liant  $e_g$  ne possède que deux électrons. Les configurations électroniques de nickel et de l'oxygène sont **Ni** :  $3d^8$ , **O** :  $2p^4$  [46].

Pour expliquer l'absorption de NiO, il existe deux théories principales, qui traitent respectivement avec  $p \rightarrow d$  transitions de l'oxygène au nickel (transfert de charge) et cationique  $d \rightarrow d$  transitions [48]. Les matériaux dérivés de NiO ont été utilisés dans de nombreuses applications telles que les piles à combustible, les batteries d'ions secondaires,.....etc.

### I.4.1.3. Propriétés électriques

L'oxyde de nickel est un matériau semi-conducteur type p, extrinsèque, le mécanisme d'origine de la conductivité électrique du type p dans le NiO film est discuté du point de vue de nickel ou d'oxygène vacants, il est reconnu que les défauts majoritaires dans l'oxyde sont des lacunes cationiques si bien que l'oxyde (semi-conducteur de type p). Les films minces NiO présentent habituellement une conduction de type p due à des trous générés par des lacunes de Ni [41], ayant une faible conductivité type p d'après le mode de préparation.

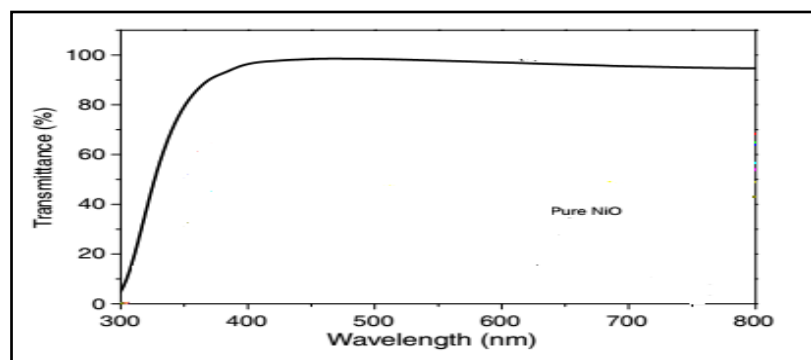
La conductivité variée entre  $10^{-2} \text{ cm}^{-1} \Omega^{-1}$  à 500 K et  $10^{-1} \text{ cm}^{-1} \Omega^{-1}$  à 30 K. Le tableau (I-4) représente quelques propriétés électriques de NiO.

**Tableau I.4.** Quelques propriétés électriques de NiO [49].

Elément	Unité	Game
Conductivité $\sigma$	$(\Omega. \text{Cm})^{-1}$	0.1-1
Mobilité $\mu$	$(\text{Cm}^2/\text{V.S})$	0.1-1
Densité électronique. $n_v$	$(\text{Cm}^3)$	$10^{18}-10^{19}$
Constante diélectrique	Sans unité	11.9

### I.4.1.4. Propriétés Optiques

Dans la figure (Figure .I.18), il est présenté le spectre de la transmission de NiO dans de la littérature [50] et dans le tableau (I.5) il a été illustré les paramètres des propriétés optiques de film de NiO obtenu par méthode spray CVD dans les études expérimentales.



**Figure. I.18.** Spectre de la transmission de NiO dans de la littérature [50].

Tableau. I.5. Quelques propriétés optiques de NiO [51].

Solution précurseur	T (%)-visible	t (nm)	Eg (eV)	Eu (me V)
C(NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O)	30-60	-	3.7-3.84	281-337
C (Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O)	57-88	180-200	3.68-3.56	300-450
C(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	80-90	800-900	3.61	-

### I.4.2.Applications de l'Oxyde de Nickel

L'oxyde de nickel est utilisé dans de nombreuses industries, notamment [52]:

- Couche absorbante pour le thermique solaire
- Oxyde à large bande interdite
- Détecteurs de gaz
- La photo électrolyse
- Composants électro chromiques
- Electrode positive dans les batteries
- Détecteur chimique

### I.5. Conclusion

Dans ce chapitre une étude bibliographique générale sur les nanoparticules, l'oxyde de cobaltite et l'oxyde de nickel a été élaboré. Une présentation de ses propriétés cristallographiques, électriques, optiques, électronique a été développée. Quelques domaines d'applications des nanoparticules, l'oxyde de cobaltite et l'oxyde de nickel.

# *Chapitre II*

---

## *Méthode et Techniques de caractérisations*

## **II .Introduction**

Ce chapitre est consacré aux techniques expérimentales utilisées pour la réalisation de ce travail. Nous détaillons dans une première étape le dispositif de dépôt des nanoparticules monté au laboratoire de structures, propriétés et interaction Inter atomiques (LASPI2A) de l'Université de Abbes Laghrour, Khenchela .Nous évoquerons ensuite les Techniques de caractérisation des nanoparticules.

### **II.1. Synthèse des nanoparticules de $\text{Co}_3\text{O}_4$ et NiO**

#### **II.1.1. Méthode de Co –précipitation**

La Co-précipitation permet d'obtenir des produits précurseurs par précipitation simultanée de deux cations  $\text{M}'$  et  $\text{M}$  ( $\text{M}$  étant une terre alcaline ou alcaline et  $\text{M}$  étant un métal de transition).

Généralement après le mélange des deux solutions contenant les cations métalliques, La mesure du pH est nécessaires pour pouvoir suivre l'évolution de la précipitation, après dissolution des masses adéquates d'oxydes métalliques, les solutions sont mélangées progressivement puis diluées. Les précipitations sont froides ou chaudes à un pH précis. La chaleur active la Co-précipitation et le pH du milieu réagit de façon très importante pour la plupart des réactions de Co-précipitation car elle détermine la nature et la stœchiométrie du précipité. Cette dépendance du mécanisme de réaction avec le pH rend très difficile l'obtention d'une stœchiométrie donnée et constitue un désavantage majeur pendant la synthèse.

Cette méthode a montré certaines limites d'utilisation. La principale contrainte de la méthode consiste à conserver la stœchiométrie  $\text{M}'/\text{M}$  [53].

##### **II.1.1.a. Les avantages par rapport aux autres techniques**

- Homogénéité du mélange des sels obtenu lors de la précipitation
- Haute pureté du produit
- Contrôle de la morphologie des produits
- Obtention d'une surface spécifique de produits importante
- Nécessitant pas de solvant organique
- Faible traitement thermique
- Faible coût [54]

### II.1.1.b. Les grands paramètres de synthèse

- La température ambiante égale à 25°C
- Contrôle du pH
- Temps d'agitation
- Ordre d'introduction des réactifs dans la solution basique

La température ambiante 25°C et le pH du milieu réactionnel constitue des paramètres indispensables pour la majorité des réactions de Co-précipitation car il détermine la nature et la stoechiométrie du précipité.

Cette dépendance du mécanisme de la réaction avec le pH rend très difficile l'obtention d'une stoechiométrie donnée et constitue un inconvénient majeur lors de la synthèse. La méthode de co-précipitation a montré quelques limites d'utilisation. La contrainte majeure que présente la méthode consiste en la conservation de la stoechiométrie M'/M.

Le contrôle du pH est le point le plus important dans ce type de synthèse surtout les électrodes qui permettent une telle mesure [55].

### II.1.2. Etapes de préparation des nanoparticules

L'objectif de ce travail est d'expliquer les étapes de préparation des nanoparticules d'oxyde de nickel (NiO) et d'oxyde de cobaltite (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), qui sont basés sur la méthode de Co – précipitation.

#### II.1.2.1. Matériel utilisé

- Burette
- Bécher
- Papier-filtre
- Entonnoir
- Eprovettes
- Fiole
- Thermomètre
- Barreau magnétique
- Agitateur magnétique
- PH meter

### II.1.2.3. produits utilisées

- Acétate de Nickel [ $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ]
- Cobalt Chloride Hexahydrat [ $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ]
- l'hydroxyde de sodium (NaOH)
- Ethanol
- l'eau bidistillée
- l'eau distillé

### II.1.2.4. préparation la solution de NaOH

- 1.2g d'hydroxyde de sodium (NaOH)
- 100 ml d'eau distillée



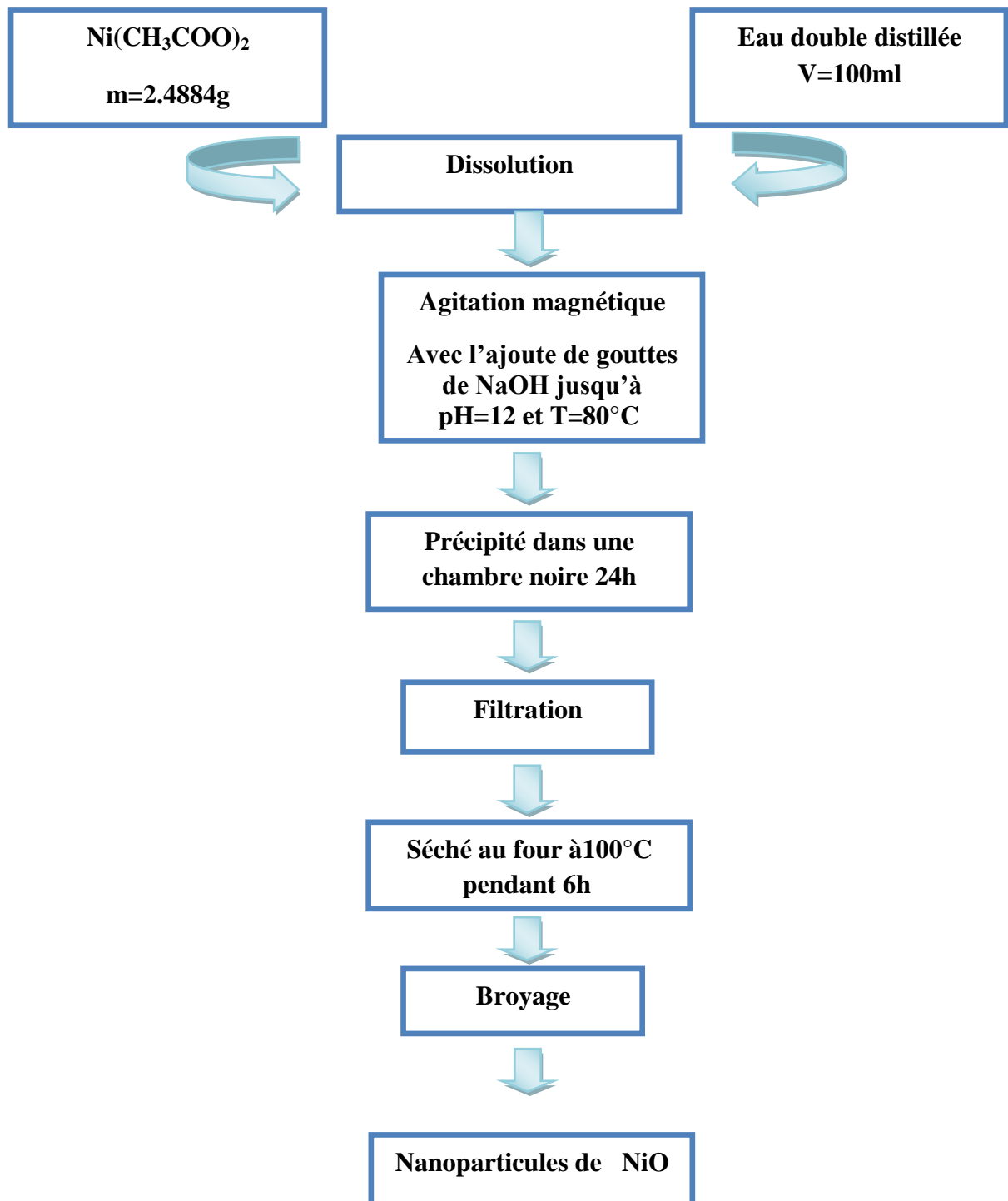
Figure II.1. Le protocole expérimental utilisé pour la préparation de solution NaOH.

### II.1.2.5. préparation des nanoparticules de NiO

Le NiO préparé par la méthode Co-précipitation. Dans un bécher, une masse de 2.4884 g acétate de Nickel a été dissoute dans 100 ml de l'eau double distillée et maintenu dans un agitateur magnétique pendant 10 minute nous ajoutons à cette solution une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) goutte a goutte pendant 2 heures pour atteindre la valeur pH=12 et température T= 80°C. Nous mettons la solution dans un endroit sombre et la refermons avec du para film pour précipiter. Es précipités vertes formés ont été filtrés et lavés avec l'eau distillée, de l'éthanol, et séché au four à 100 °C pendant 6 heures, suivi d'un broyage pour obtenir de fines particules. Le diagramme et les images expérimentaux sont illustrés dans les **figures II. 2** et **3**.

➤ **Le Rendement**

$$r (\%) = \frac{M}{M0} \times 100 \quad \rightarrow \quad r = \frac{1.13}{2.4884} \quad \rightarrow \quad r = 54.97 (\%)$$



**Figure II.2.** Diagramme présentant la préparation des *NPs* de NiO



Agitation+chauffage



Précipité



Filtration



Four



Nanopoudre de NiO

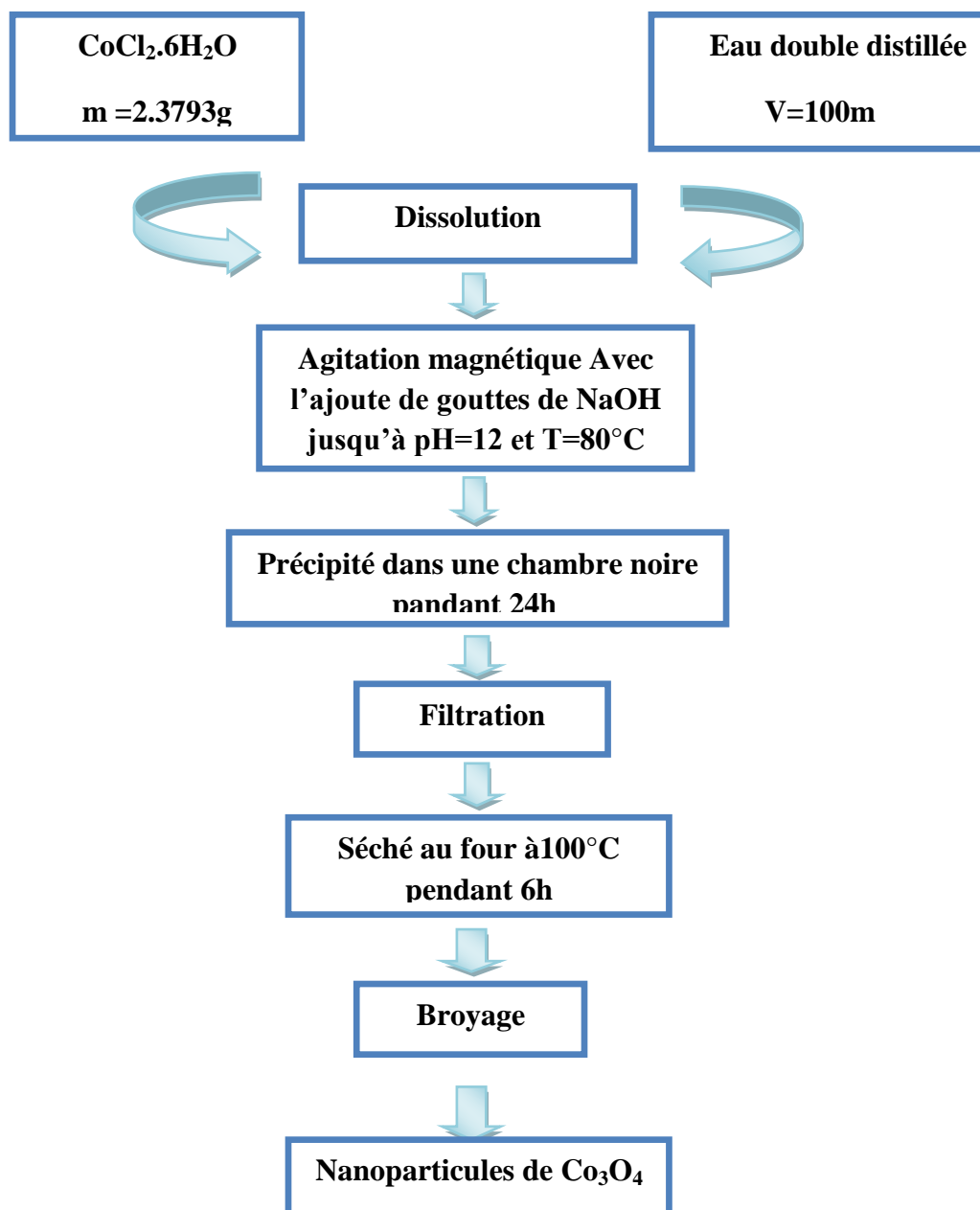
Figure II.3. Le protocole expérimental utilisé pour la préparation des NPs poudrent de NiO

### II.1.2.6. Préparation des nanoparticules de $\text{Co}_3\text{O}_4$

Les mêmes étapes de préparation du  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , dans un bécher, une masse de 2,3793 g de Chlorure de Cobalt Hexa hydraté est dissoute dans 100 ml d'eau bi distillée, de couleur rouge vif et maintenue sous agitation magnétique pendant 10 minutes on ajoute à cette solution une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) goutte à goutte l'apparition de la couleur vert foncé puis vire progressivement au brun foncé à noirâtre. Pendant deux heures pour atteindre la valeur  $\text{pH} = 12$  et la température  $T = 80^\circ \text{C}$ . Nous mettons la solution dans un endroit sombre et la fermons avec du para film pour la sédimentation. Le précipité noir formé a été filtré, lavé avec de l'eau distillée et de l'éthanol, et séché au four à  $100^\circ\text{C}$  pendant 6 h, suivi d'un broyage pour obtenir de fines particules. Le diagramme et les images expérimentaux sont illustrés dans les **figures II. 4 et II. 5**.

➤ **Le Rendement:**

$$r (\%) = \frac{M}{M_0} \times 100 \quad \longrightarrow \quad r = \frac{1.5318}{2.3793} \quad \longrightarrow \quad r = 64.38 (\%)$$



**Figure II.4.** Diagramme présentant la préparation des *NPs* de  $\text{Co}_3\text{O}_4$



**Figure II.5.** Le protocole expérimental utilisé pour la préparation des NPs poudrent de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

## II.2. Techniques de caractérisation des nanoparticules

Après les synthèses des nano-poudres de NiO et Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> il est nécessaire d'effectuer différentes caractérisations qui permettent d'observer et d'optimiser l'influence de plusieurs facteurs de dépôt tels que : La température, la concentration de dopage, le débit ...etc. dans ce cadre, les poudres de NiO et Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> seront analysées par la technologie : La diffraction des rayons X, La spectroscopie dispersive des rayons X en énergie.

### II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction de rayons X est une méthode non destructive, qui est utilisée pour identifier la nature et la structure des matériaux cristallisés. Cette méthode ne s'applique qu'à des matériaux présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement ordonné et périodique des atomes qui les constituent. Les rayons X, qui ont des longueurs d'onde inférieures à 1 nm, permettent d'observer ces phénomènes de diffraction par les cristaux. La méthode consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à regarder l'intensité de rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions ; on parle de phénomène de «diffraction». On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation  $2\theta$  du faisceau [56].

Lorsque la loi de Bragg est vérifiée, un pic de diffraction correspondant à la famille de plans considérée est obtenu sur les diffractogrammes.

$$2 d_{hkl} \sin(\theta) = n \cdot \lambda \quad (\text{II.1})$$

Où :

$d_{hkl}$  : la distance entre deux plans cristallographiques.

$\theta$  : L'angle d'incidence des rayons X.

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

$\lambda$  : Longueur d'onde des rayons X

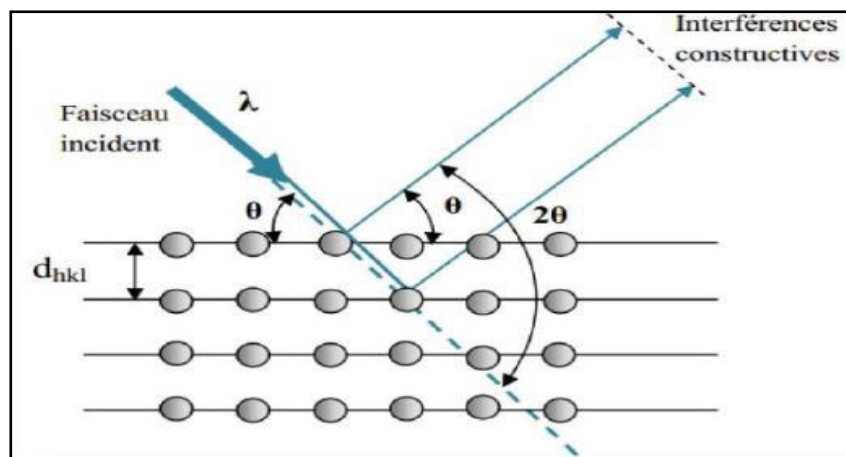


Figure II. 6. Définition des angles dans le montage de Bragg-Brentano.

### ➤ Détermination de la taille des grains

La taille des grains des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir des spectres des diffractions. Afin de s'assurer de ces valeurs de taille de grains de nos films. Nous avons utilisé la relation de Scherrer (II.2) [56]

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos(\theta)hkl} \quad (\text{II.2})$$

Où:

**D:** La taille moyenne des cristallites.

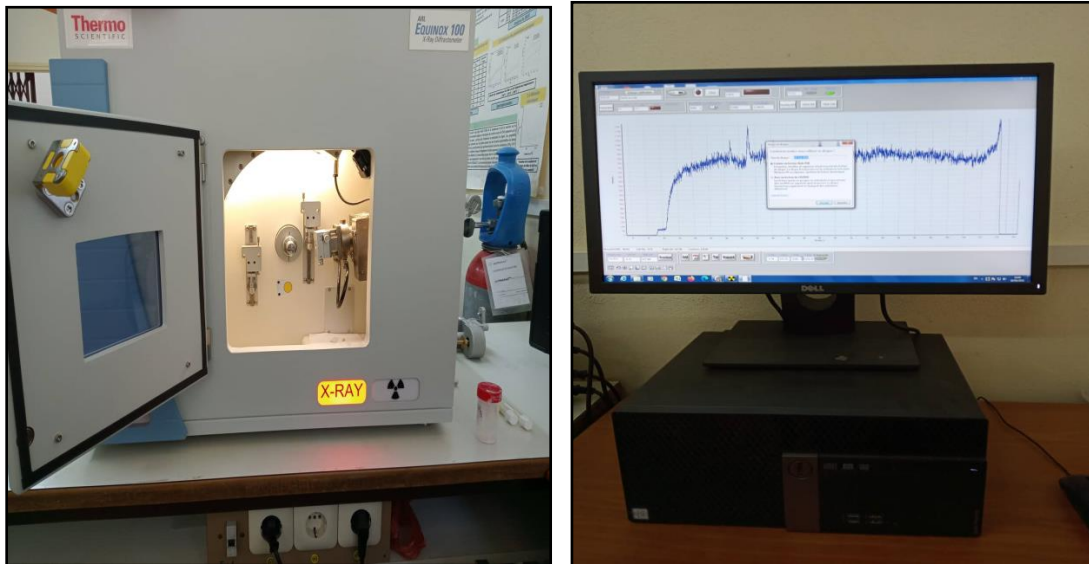
**$\lambda$ :** Longueur d'onde des rayons X.

**$\beta$ :** Représente la largeur à mi-hauteur du pic.

**$\theta$ :** L'angle du pic de diffraction mesuré (rad).

### ➤ Détermination des paramètres de maille:

L'enregistrement du spectre de l'échantillon nous permet de déterminer les paramètres de maille. En effet, d'après la formule de Bragg, à chaque angle  $\theta$  de diffraction correspond un plan réticulaire (hkl) et une distance inter réticulaire  $d_{hkl}$ . Ces grandeurs sont reliées aux paramètres de maille de l'échantillon [56].



**Figure II.7.** Image du X- Ray diffractomètre (laboratoire universitaire OUM EL BOUAGHI).

### II.3 .Conclusion

Nous avons synthétisés des nanoparticules des l'oxyde de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et  $\text{NiO}$  par la méthode de Co-précipitations, Et ont été caractérisées par différentes techniques de caractérisations parmi eux diffraction de rayon X (DRX).

# *Chapitre III*

---

## *Résultats et discussion*

### III. Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les résultats obtenus de cette étude, concernant l'élaboration des nanopoudres de NiO et Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> par la méthode chimique de Co-précipitation. Et étudier leurs propriétés structurales qu'ont été réalisées par diffraction de rayons X.

#### III.1. Propriétés structurales des nanoparticules de NiO et Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

##### III.1.1. Spectres des rayons X

L'analyse des spectres de DRX est réalisée par la comparaison de nos résultats avec les fiches JCPDS N° de carte (00-076-1802) d'oxyde de cobaltite (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) (Fig.III.1), et avec JCPDS N° de carte (00-047- 1049) d'oxyde de Nickel (Fig.III.2) Cette analyse a pour but de préciser la structure des nanoparticules, identifier les pics de diffractions (hkl) et de déterminer la taille des cristallites...Etc.

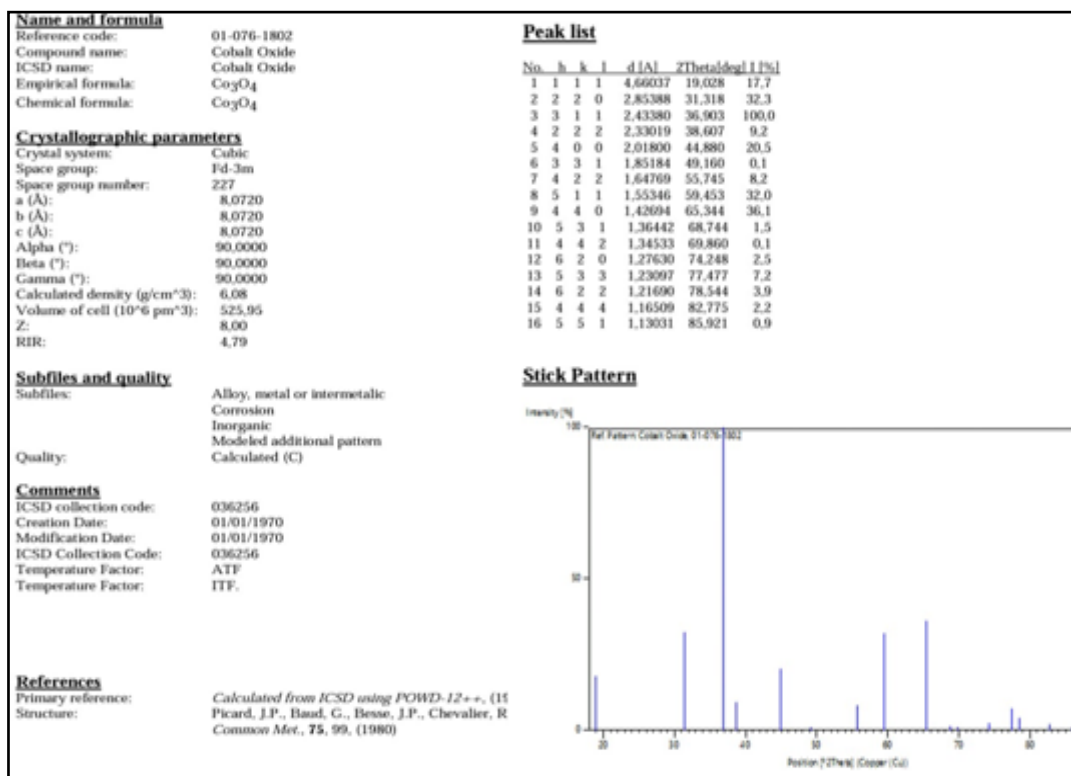


Figure III.1. JCPDS N° de carte (00-076-1802) de cobalt

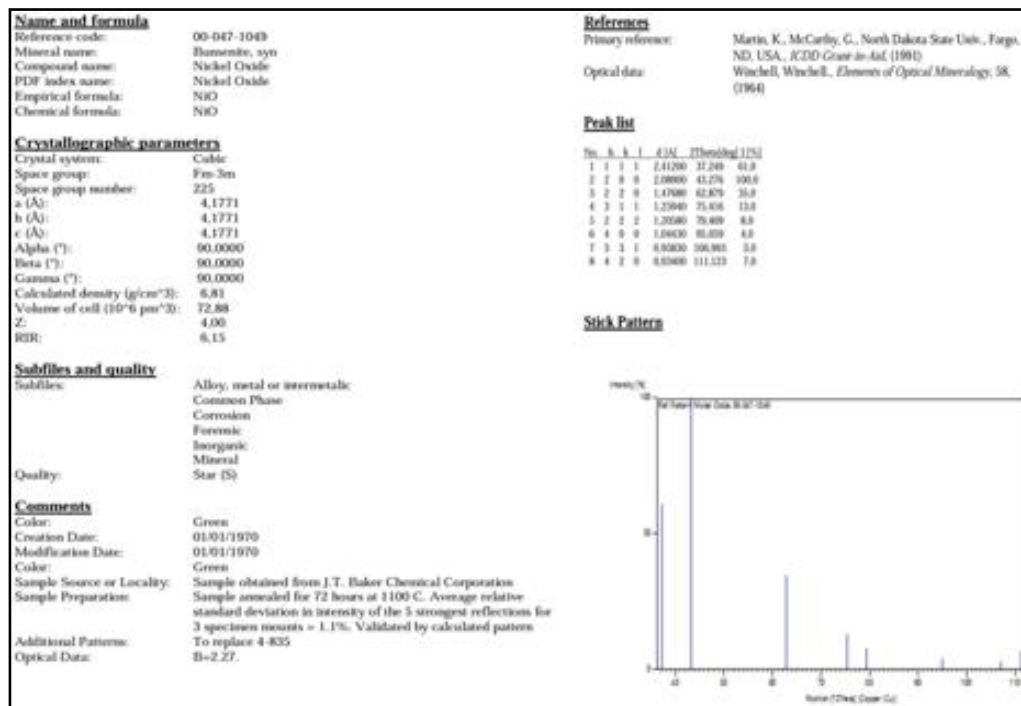
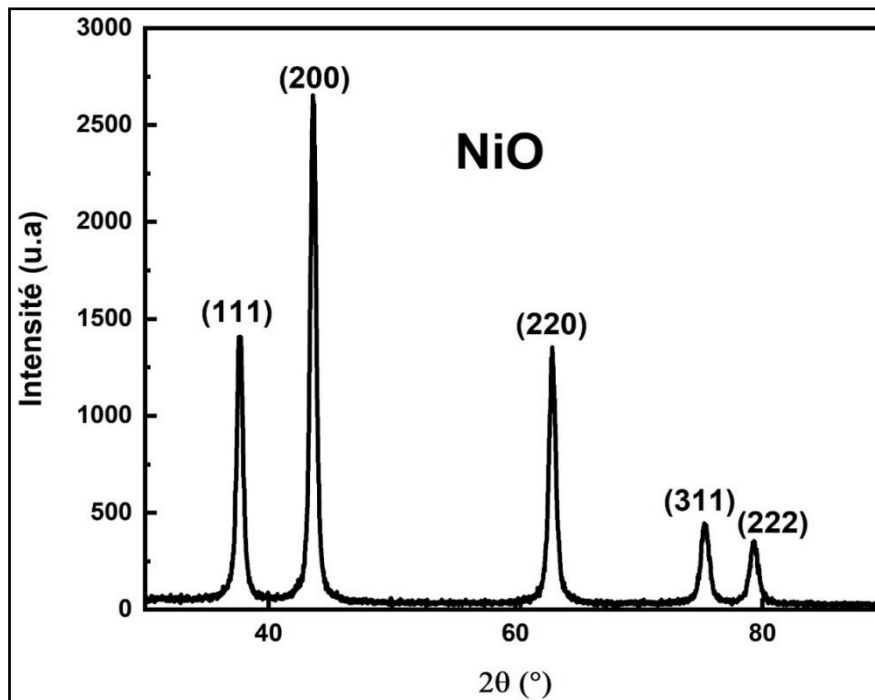


Figure III.2. JCPDS N° de carte (00-047-1049) de Nickel.

### III.1.1.1. Spectres de diffractions des rayons X des nanoparticules de l'oxyde de NiO.

Les diffractions des rayons X des nanoparticules de NiO élaborés par la méthode de Co-précipitation dans la gamme  $2\theta$  ( $20-90^\circ$ ) est illustré dans la figure (Figure. III.3), ce spectre est traité par le logiciel X'Pert High Score. D'après les résultats obtenus, Nous observons que les nanoparticules obtenue, est poly cristallin avec une structure cubique à face centrée (CFC) que l'on appelle cubique de type NaCl [57], avec le groupe spatial de Fm3m comparaison avec la fiche (J.C.P.D.S - No: 47- 1049) [58]. on remarques plusieurs directions de croissance (111), (200), (220), (311), et (222) qui correspondent avec l'angle  $2\theta$  autour de  $37^\circ$ ,  $43^\circ$ ,  $62^\circ$ ,  $75^\circ$  et  $79^\circ$  respectivement avec [200] comme direction préférentielle. Indiquant que NiO a été préparé avec succès par le présent procédé simple Co-précipitation.



**Figure III.3.** Spectres de diffraction des rayons X des nanoparticules de NiO.

### III.1.1.2. Spectres de diffraction des rayons X des nanoparticules de $\text{Co}_3\text{O}_4$

Les spectres de diffraction des rayons X de nos nanoparticules de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sont présentés dans la (Fig III.4).

D'après les résultats obtenus, Nous observons que les nanoparticules obtenue, est polycristallin avec une structure cubique de type spinelle direct. comparaison avec la fiche JCPDS N ° de carte (00-042-1467) on remarques plusieurs directions de croissance (210), (311), (222), (400), (511) et (440) qui correspondent avec l'angle  $2\theta$  autour de  $32^\circ$ ,  $37^\circ$ ,  $42^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $60^\circ$  et  $66^\circ$  respectivement avec [311] comme direction préférentielle.

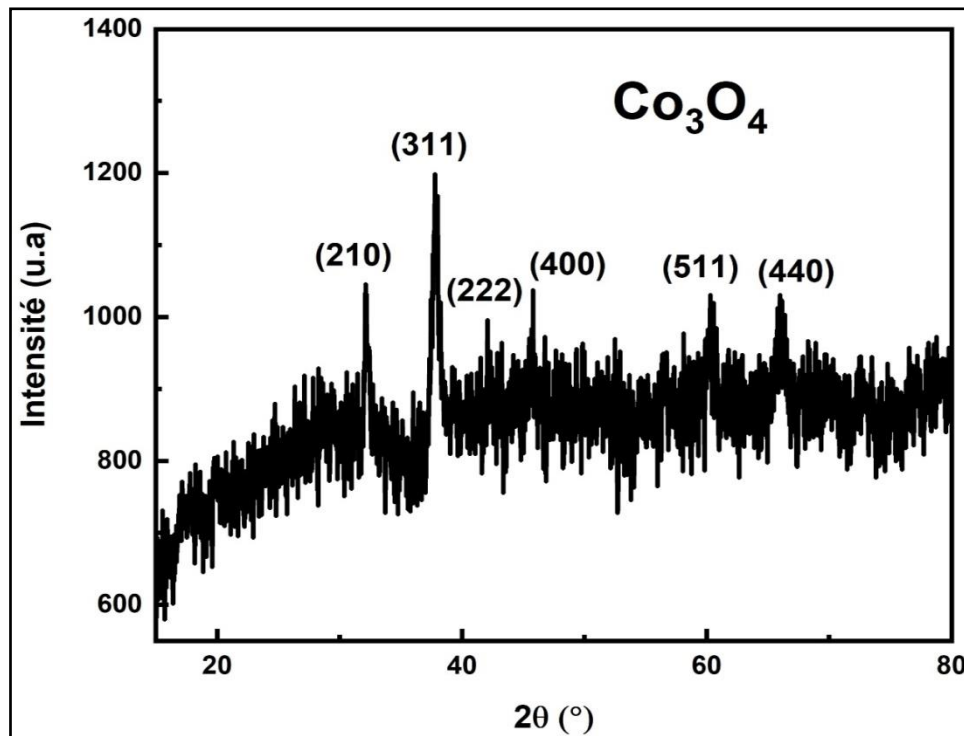


Figure III.4. Spectres de diffraction des rayons X des nanoparticules de  $\text{Co}_3\text{O}_4$

### III.1.2. Détermination des paramètres structurales des nanoparticules des oxydes de $\text{NiO}$ et $\text{Co}_3\text{O}_4$

#### III.1.2.1. Détermination des paramètres de maille

Les valeurs du paramètre de maille 'a' des nanoparticules de  $\text{NiO}$  et  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sont calculées à partir du spectre de diffraction des rayons X (DRX), en utilisant la relation suivante [59].

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + L^2}{a^2} \quad (1)$$

Ou,  $d_{hkl}$  est la distance séparant les plans définis par les indices de Miller (hkl). Pour déterminer les distances inter réticulaires  $d_{hkl}$  on utilise la loi de Bragg (1). Les valeurs du paramètre de maille 'a' sont regroupées dans le Tableau (III.1).

### III.1.2.2. Détermination de la taille des cristallites D des nanoparticules de NiO, et Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

La taille des cristallites de nanoparticules des NiO, et Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sont calculée à l'aide de la formule de Scherrer [60,611] :

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (2)$$

Avec FWHM =  $\beta$  hkl (rad) est la largeur à mi-hauteur du pic (hkl),  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$  et  $\theta$  hkl l'angle correspondant au pic (hkl). La connaissance de  $\beta$  (hkl),  $\lambda$ , et  $\theta$  (hkl) permet donc de calculer la taille des grains 'D' de nos nanoparticules (voir tableau III.1).

### III.1.2.3. Détermination de la valeur de la déformation des nanoparticules de NiO, et Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

La déformation moyenne  $\varepsilon$  est calculée à l'aide de la relation suivante, (voir tableau III.1)

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \tan(\theta)} \quad (3)$$

**Tableau III.1.** Les différents paramètres de la structure des nanoparticules de NiO, et Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Nps	$d_{hkl}$ (Å)	a (Å)	D (nm)	$\varepsilon$ (%)
NiO	2.077	4.154	16	0.671
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2.373	7.746	27	0.436

## III.2. Conclusion

Nous avons élaboré des nanoparticules de NiO et Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> par la méthode de Co-précipitation, et étudiés leurs propriétés structurales. L'analyse par diffraction de rayons X des poudres montre que les nanoparticules de NiO se cristallisent dans la structure cubique à face centrée (CFC) appelée cubique de type NaCl, et les nanoparticules de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ayant une structure cubique de type spinelle.

# *Conclusion Générale*

---

### Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous sommes intéressés à l'élaboration des nanoparticules d'oxyde de Nickel NiO et Oxyde de cobaltite  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , par la méthode chimique de Co-précipitation, une méthode simple, non couteuse et facile à mettre en œuvre. Les poudres ainsi obtenues ont été caractérisées par diffraction des rayons X, ceci nous a permis d'étudier leurs propriétés structurales. Les différents résultats obtenus nous ont permis d'arriver aux conclusions suivantes :

- Les nanoparticules de NiO se cristallisent dans la structure cubique à face centrée (CFC) que l'on appelle cubique de type NaCl, avec des paramètres de réseau ( $a=4.154\text{Å}$ ), la taille des cristallites est de 16 nm, avec une valeur moyenne de la déformation  $\varepsilon = 0.671\%$ .
- Pour les nanoparticules de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ayant la structure cubique de type spinelle, avec des paramètres de maille ( $a=7.746\text{Å}$ ), pour des cristallites d'une taille de 27 nm et une valeur de la déformation de ( $\varepsilon = 0.436\%$ ).

# *Références*

---

### Références

- [01] R. Messadia, Mémoire Master, Filière Metallurgie, " Elaboration et caractérisation des nanoparticules de ZnO par co-précipitation. Application à la photo dégradation de méthyle orange ", Université Badji Mokhtar, Annaba ,2018.
- [02] C. Stella. N. Soundararajan and K. Ramachandran, AIP ADVANCES 5, 087104. (2015).
- [03] P. Muthukumar, C.V. Raju, C. Sumathi, G. Ravi, D. Solairaj, P. Rameshthangam, J Wilson, S. Rajendran, S. Alwarappan, Cerium doped nickel-oxide nanostructures for riboflavin biosensing and antibacterial applications, New Journal of Chemistry, 40 (2016) 2741-2748 .
- [04] Belfannache Djameleddine, élaboration et étude de nanoparticules. Au/ TiO<sub>2</sub> et Ag/ TiO<sub>2</sub> mémoire présenté pour obtenir le diplôme de magister en physique. Université Metouri Constantine .
- [05] Y.C. Yeh, B. Crean, V.M. Retello, Nanoscal, 2012, 4,1871-1880.
- [06] M. Ryma, memoire de master en métallurgie d'université badji mokhtar Annaba, (2018).
- [07] E. Runer, Chem. Soc. Rev. 2006, 35, 583-592.
- [08] Haruta, M. (1997). Catalysis Today 36 (1): 153-166.
- [09] Cuenya, B. Thin Solid Films 518 (2010) 12.
- [10] D. Mrabet, Mémoire présenté, génie chimique, " synthèse de matériaux nanocomposites par assemblage de nanoparticules métalliques (au, cu) et d'oxydes de métaux (tiO<sub>2</sub>, zrO<sub>2</sub>) pour application en catalyse " 'université laval, janvier 2008.
- [11] Neel, L « Théorie du trainage magnétique des ferromagnétiques en grains fins avec applications aux terres cuites. Annal of Geographysics 5: (1949) 99-136.
- [12] Yang, J. T. Physical Review B 50 (1994) 11.
- [13] R.Dadi, Doucter, Filiere Génie des Procédés, " Synthèse de nanoparticules d'oxydes métalliques et leur activité antibactérienne ", Université Paris 13, 03Décembre 2019.p34.
- [14] G. J. Boer, I. N. Sokolik, and S. T. Martin, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 108, 17 .(2007)
- [15] R. ZEKLAL, B. BESSAMI, Mémoire Master, Filière Chimie, " Elaboration et Etude Structurale et Microstructurale des Nanoparticules de ZnO, Zn<sub>(1-x)</sub> Fe<sub>x</sub>O [x= 2%, 5%, 10%] ", Université Abbès Laghrour , kenchela, 2020.

- [16] L.B. Kong and J. Ma, PZT ceramics formed directly from oxides via reactive sintering. Materials Letters 51, (2001), 95–100
- [17] A. Chaoua, K.H. Litim, Mémoire Master, Filière Physique des Matériaux, " SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES NANOPROUDRES DE ZnO PUR PAR SOL-GEL ET HYDROTHERMALE ", Université Larbi ben M' hidi, Oum el Bouaghi, 2020.
- [18] M. Amara Saâd, Caractérisation optique et structurale des couches minces d'oxydes complexes pour applications photoniques, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1, pp.34 (2015).
- [19] H. Belkacemi, Dépôt et caractérisations des couches minces de ZnO avec différentes sources de Zinc, Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider-Biskra, pp.8 (2011).
- [20] K. Zanoune, Synthèse, caractérisation et mise en œuvre de membranes composites à base d'oxyde de titane, Thèse de Magister, Université Hassiba Ben Bouali – Chlef ( 2011 ).
- [21] L. Arab, Elaboration par différentes méthodes et étude optique de poudres nanocristallines de ZnO pur et dopé par différents oxydes, Thèse de Doctorat, Université Mentouri-Constantine, pp.35-56-57 (2012).
- [22] R. Aelion, A. Loebel, F. Eirich, J. Am. Chem, Hydrolysis of Ethyl Silicate, Journal American Chemistry 72, 12, 5705-5712 (1950) .
- [23] K. Zhour, Élaboration et caractérisation des nanopoudres de ZnO par voie chimique sol-gel, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider Biskra, pp.18-19 (2014).
- [24] S. Zhao, C.-Y. Wang, M.-M. Chen , and J.-H. Sun, Carbon 47, 331 (2009).
- [25] Lee, J. m. Xue, D. m Wan and J. Wang, Effect of mechanical activation on the sintering and dielectrique properties of oxide derived PZT. Published by Elsevier Science Ltd Vol. 47 ,No. 9, (1999), 2633-2639
- [26] Abderrahim.Chibane Yougherta, Chakir. Bencharif, Mémoire Master, Filière Physique des Matériaux, " synthese et caracterisation des nanoparticules de **ZnO** : **TM** par la methode hydrothermale ; application a la degradation du bleu de methylene", Université Larbi ben M' hidi, Oum el Bouaghi, 2020.
- [27] N. Boufaa, Elaboration et caractérisation des nano poudres d'oxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>) (2 Thèse Doctorat, Université Mentouri Constantine.(2012) .
- [28] H. Souici » «L'influence du temps de dépôts sur les propriétés des couches minces de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> élaborée par spray pneumatique », mémoire de master, Univ-Med KhiderBiskra, (2018).

- [29] Kh. Habchi » «Effect of substrate temperature on the properties of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> thin films elaborated by spray pneumatic», Mémoire de Master, Univ-Med Khider-Biskra. (2017)
- [30] H. Mushtaque » «Synthesis, characterisation and applications of metal oxide nanostructures », Linköping Studies in Science and Technology Dissertations No. 1610.
- [31] M.G.Houmed » «L'anisotropie magnétique perpendiculaire induite par oxydation et recuit thermique : de la structure au magnétisme», Thèse de Doctorat, Univ-Grenoble-Français, (2012).
- [32] G.Godillot » «Electrodes pour super condensateurs à base d'oxydes de cobalt conducteurs », Thèse de Doctorat, Univ-Bordeaux 1, (2012).
- [33] C. Liu, B. Zou, A. J. Rondinone, Z. J. Zhang «Journal of the American Chemical Society, Vol 122 .pp. 6263-6267, (2000) .
- [34] M. G. Naseri, E. B. Saion, H. A. Ahangar, A. H. Shaari «M. Hashim «Journal of Nanomaterials, Vol 2010 .p. 75, (2010).
- [35] I. Sharifi, H. Shokrollahi, M. M. Doroodmand, R. Safi «Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol 324 .pp. 1854-1861, (2012).
- [36] R. Yadav » «study of some binary and ternary spinel type oxide electrodes for electrocatalysis of oxygen evolution in alkaline solution », PhD Thesis, University of Lucknow, (2015).
- [37] Jia Chen. Xifan Wu. Annabella Selloni «Physical Review 83(2011) 245204
- [38] Bhawana » «Preparation and characterization of Cobalt Oxide thin films, Master of technology », Indian institute of technology Roorkee, (2006) .
- [39] G.Salek» «Elaboration et caractérisation de films minces absorbants de lumière à partir de dispersions colloïdales de nanoparticules d'oxydes Mn<sub>3-x</sub>CoxO<sub>4</sub> (0 < x < 3) et Cu<sub>2</sub>O», Thèse de doctorat, Univ-ToulouseIII- Paul Sabatier, (2013)
- [40] V.R. Shinde, S.B. Mahadik, T.P. Gujar, C.D. Lokhande «Applied Surface Science, Vol . 7492–7487 (2006) 252
- [41] S. Nandy, B. Saha, M.K. Mitra, K. Chattopadhyay, Effect of oxygen partial pressure on the electrical and optical properties of highly (200) oriented p-type Ni<sub>1-x</sub>O films by DC sputtering, Journal of materials science, 42 (2007) 5766-5772.
- [42] S. Perusin, Conséquences de l'oxydation haute température sur l'injection de défauts et le comportement mécanique des matériaux métalliques, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2004).

- [43] J. Wang, P. Yang, X. Wei, Z. Zhou, Preparation of NiO two-dimensional grainy films and their high-performance gas sensors for ammonia detection, *Nanoscale research letters*, 10 (2015) 119.
- [44] A. Yousef .Sqleh. Abu-Yaqoub, Electrochromic Properties of Sol-gel NiO-based films, in, Faculty of Graduate Studies Electrochromic Properties of Sol-gel NiO-based films, Thesis Master of Science in Physics, An-Najah National University, 2012.
- [45] M. Gerl, J.-P. Issi, *Physique des matériaux*, EPFL-Centre Midi, CH -1015 Lausanne ed., PPUR presses polytechniques, (1997).
- [46] D.W. Green, G.T. Reedy, J.G. Kay, Matrix-isolated FeO, NiO, and CoO: Ground-state vibrational frequencies, *Journal of Molecular Spectroscopy*, 78 (1979) 257-266.
- [47] C.W. Bauschlicher, P. Maitre, Theoretical study of the first transition row oxides and sulfides, *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)*, 90 (1995) 189-203.
- [48] A.K. Ramasami, M. Reddy, G.R. Balakrishna, Combustion synthesis and characterization of NiO nanoparticles, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 40 (2015) 194-202.
- [49] S. Le. Pévédic, Etude de la formation et de l'oxydation de couches minces d'alliages AlNi après dépôt d'Al sur un monocristal de Ni (111), Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2007.
- [50] S. Chen, T. Kuo, Y. Lin and H. Lin, Preparation and properties of p-type transparent conductive Cu-doped NiO films *Thin Solid Films*, 519 (2011) 4944–4947.
- [51] C. Mrabet, M. B. Amor, A. Boukhachem, M. Amlouk and T. Manoubi, Physical properties of La-doped NiO sprayed thin films for optoelectronic and sensor applications, *Ceramics International*, 42 (2016) 5963–5978.
- [52] J.G.Cook, F.P. Koffyberg, *Solar Energy Mater.* 10 ( 1984) 55.
- [53] Y.Bouznit, Synthèse et caractérisation de pérovskites à base de Lanthane, thèse d'ingénieur d'état, Université de Jijel, 2007.
- [54] L.P. Rivas-Va`zquez, J.C. Rendo´n-Angeles, J.L. Rodrı´guez- Galicia, K. Zhub, K. Yanagisawa, *J.Solid State Ionics* 172, 389, (2004).
- [55] N. Madoui, Thèse Doctorat, Spécialité Chimie des matériaux, " Synthèse et caractérisation d'oxydes par précipitation des sels précurseurs ", Université Mohamed Khider – Biskra, 2017.

- [56] K. Kamli, « Elaboration et caractérisations physico-chimique des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique : Effet des sources d'étain », Mémoire de Magister, Université Med Khider Biskra, (2013).
- [57] S. SASAKI, K. FUJINO, Y. TAKÉUCHI, X-ray determination of electron-density distributions in oxides, MgO, MnO, CoO, and NiO, and atomic scattering factors of their constituent atoms, Proceedings of the Japan Academy, Series B, 55 (1979) 43-48
- [58] J. Wang, P. Yang, X. Wei, Z. Zhou, Preparation of NiO two-dimensional grainy films and their high-performance gas sensors for ammonia detection, Nanoscale research letters, 10 (2015) 119.
- [59] C. Kittel, Physique de l'état solide (Dunod Université , Paris , 1983), 5th ed.
- [60] B. D. Cullity, Elements of X-ray diffraction, Addison-Wesley, Reading, MA, (1987) 294.
- [61] S. Benramache, Y Aoun, Said Lakel, H Mourghade, R Gacem, B Benhaoua . Effect of Annealing Temperature on Structural, Optical and Electrical Properties of ZnO Thin Films Prepared by Sol-Gel Method , Journal of Nano-& Electronic Physics Vol. 10 No 6, 06032(4pp) (2018).

# *Annexe*

---

## ANNEXE

### 1. Nickel (II) acetate tetrahydrate

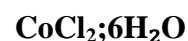
CAS : 6018-89-9



<b>M</b>	<b>24884 g/mol</b>
<b>Densité</b>	<b>1,798 g/mL à 25 °C</b>
<b>Point d'ébullition</b>	<b>117,1 °C à 760 mmHg</b>
<b>Point de fusion</b>	<b>°Cd ec</b>
<b>Point de rupture</b>	<b>40°C</b>
<b>Solubilité dans l'eau</b>	<b>182 g/L (20 °C)</b>
<b>la stabilité</b>	<b>Stable.</b>

### 2. Cobalt (II) chloride hexahydrate

CAS : 7791-13-1



<b>M</b>	<b>237393 g/ mol</b>
<b>D</b>	<b>3.36 g/cm<sup>3</sup> (25°C)</b>
<b>Point d'ebullition</b>	<b>1049 °C</b>
<b>Point de fusion</b>	<b>56 °C</b>
<b>Densité apparente</b>	<b>1250 kg/m<sup>3</sup></b>
<b>Solubilité</b>	<b>191 g/l</b>
<b>PH</b>	<b>4.9 (50g/l. H2O.25°C)</b>
<b>Assay</b>	<b>99.0 – 10222.0 %</b>
<b>Insoluble matter</b>	<b>≤ 0.010 %</b>
<b>Nitrate (NO<sub>3</sub>)</b>	<b>≤ 0.1 %</b>
<b>Sulfate (SO<sub>4</sub>)</b>	<b>≤ 0.005 %</b>
<b>Ca</b>	<b>≤ 0.005 %</b>
<b>Cu</b>	<b>≤ 0.0005 %</b>
<b>Fe</b>	<b>≤ 0.001 %</b>
<b>K</b>	<b>≤ 0.005 %</b>
<b>Mg</b>	<b>≤ 0.002 %</b>
<b>Mn</b>	<b>≤ 0.001%</b>
<b>Na</b>	<b>≤ 0.01%</b>
<b>Ni</b>	<b>≤ 0.005 %</b>
<b>Pb</b>	<b>≤ 0.0005 %</b>
<b>Zn</b>	<b>≤ 0.002 %</b>

### 3. Sodium hydroxide pellets

CAS: 1310-3-2

NaOH

WM	40
Assay%	Min97.0
Carbonate(NaCO)	Max 2.0
Chloride(Cl) %	Max 0.01
Phosphate(PO <sub>4</sub> )%	Max 0.001
Potassium(K)	Max 0.1
Silicate(SiO <sub>2</sub> )%	Max 0.02
Iron(Fe)%	Max 0.001
Heavy metals(Pb)%	Max 0.001
Arsenic(As)%	Max 0.0001
Sulfate(SO <sub>4</sub> )%	Max 0.01
Zinc(Zn) %	Max 0.002

### 5. Ethanol Absolute

C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O

Assay (on anhydroussubstance)	100%
Assay(v/v)	99.96%
IRspectrum	Passes test
Solubilityinwater	Passes test ACS
VolatileImpurities	Passes testPh.Eur
Acidity	Max 0.0001meq/g
Alkalinity	Max 0.0001meq/g
Boilingpoint	78.2°c
Colouration	Max 10APHA
Density	(20/20) 0.791
n 20/D	1.361
Substances discolouredbyH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Max 20APHA
Aldehydes (asCH <sub>3</sub> CHO)	Max 5 ppm
Aldehyde + ketones(as CH <sub>3</sub> CHO)	Max 10 ppm
Iso-Amylalcohol	Max 0.05 %
Benzene	Max 2ppm
Evaporationresidue	<1 ppm
Formaldehyde	Max 1ppm
Furaldehyde	Max 1ppm
Higher alcohols (standardmixture)	Max 0.02%
ketones(asCH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> )	Max 10 ppm
Methanol	Max 100ppm
2-propanol	Max 30ppm
substances reducingKMnO <sub>4</sub> (aso)	Max 3 ppm
Totalheavy alcohols	Max 100 ppm
Water	<0.1%

<b>Al</b>	<b>Max 0.1ppm</b>
<b>B</b>	<b>Max 0.02ppm</b>
<b>Ba</b>	<b>Max 0.02ppm</b>
<b>Ca</b>	<b>Max 0.2ppm</b>
<b>Cd</b>	<b>Max 0.02ppm</b>
<b>Co</b>	<b>Max 0.01ppm</b>
<b>Cr</b>	<b>Max 0.01ppm</b>
<b>Cu</b>	<b>Max 0.1ppm</b>
<b>Fe</b>	<b>Max 0.05ppm</b>
<b>K</b>	<b>Max 0.1ppm</b>
<b>Mg</b>	<b>Max 0.05ppm</b>
<b>Mn</b>	<b>Max 0.01ppm</b>
<b>Na</b>	<b>Max 0.5ppm</b>
<b>Ni</b>	<b>Max 0.02ppm</b>
<b>Pb</b>	<b>Max 0.05ppm</b>
<b>Sn</b>	<b>Max 0.05ppm</b>
<b>Sr</b>	<b>Max 0.02ppm</b>
<b>Zn</b>	<b>Max 0.1ppm</b>
<b>Absorbance(240nm)(5cm)</b>	<b>Max 0.4</b>
<b>Absorbance(250-260nm)(5cm)</b>	<b>Max 0.3</b>
<b>Absorbance(270-340nm)(5cm)</b>	<b>Max 0.1</b>
<b>ConformstoACS</b>	<b>Passes test</b>
<b>Conform toReag.Ph.Eur</b>	<b>Passes test</b>

# *Résumé*

---

## **Résumé**

Dans ce travail, nous avons préparé les nanoparticules d'oxydes de NiO et Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> avec succès par la méthode de Co-précipitation. L'analyse structurale par diffraction des rayons X (DRX) a prouvé que, les nanoparticules de NiO se cristallisent dans une structure cubique à face centrée (CFC) que l'on appelle cubique de type NaCl, ayant des paramètres de mailles ( $a=4.154 \text{ \AA}$ ) avec une taille des cristallites de l'ordre 16 nm et une valeur de la déformation moyenne 0.671 %. Pour les nanoparticules de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> se cristallisent a une structure cubique de type spinelle avec des paramètres de mailles ( $a=7.746 \text{ \AA}$ ), et une taille des cristallites de l'ordre 27 nm, et une valeur de la déformation moyenne de 0.436 %.

**Mots clés:** nanoparticules, méthode Co-précipitation, NiO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, DRX.

## **Abstract**

In this work, the nanoparticles of NiO and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> oxides were successfully prepared by the Co-precipitation method. Structural X-ray diffraction (DRX) analysis has shown that, the NiO nanoparticles crystallize in a face-centered cubic structure (CFC) known as the type NaCl cubic structure, having mesh parameters ( $a=4.154 \text{ \AA}$ ) with a crystallite size of the order of 16 nm and a mean deformation value of 0.671%. For the Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles crystallize in a spinel-type cubic structure with mesh parameters ( $a=7.746 \text{ \AA}$ ), and a crystallite size of the order of 27 nm, and a value of the mean deformation of 0.436%.

**Key Words:** nanoparticles, Co-precipitation method, NiO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, DRX.

## **ملخص**

في هذا العمل ، قمنا بإعداد جزيئات أكسيد النانو لـ NiO و Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> بنجاح بواسطة طريقة الترسيب المشترك. أثبت التحليل الإنشائي عن طريق حيود الأشعة السينية (XRD) أن جزيئات NiO النانوية تتبلور في هيكل مكعب محوره الوجه (CFC) يسمى نوع NaCl المكعب به معلمات شعيرية ( $a = 4.154 \text{ \AA}$ ) مع حجم بلوري من 16 نانومتر ومتوسط الإجهاد 0.671 % . بالنسبة للجسيمات النانوية Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ، تتبلور بهيكل يشبه الإسبنيل المكعب مع معلمات شعيرية ( $a = 7.746 \text{ \AA}$ ) ، وحجم بلوري من أجل 27 نانومتر ومتوسط تشوه 0.436 %.

**الكلمات المفتاحية:** الجسيمات النانوية ، طريقة الترسيب المشترك ، NiO ، Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> , DRX .