

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

المديرية العامة للبحث العلمي و التطوير التكنولوجي

Direction Générale de la Recherche Scientifique et du Développement Technologique

تقرير نهائي لمشروع البحث Rapport final du projet PNR

I-Identification du projet:

التعريف بالمشروع

PNR

Organisme pilote

Sciences fondamentales – 8

ATRST

Domiciliation du projet :

Laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux (LAIGM), Université 8 Mai 1945 Guelma

Intitulé du projet

عنوان المشروع

Les nanoparticules métalliques : Synthèse et applications

Chercheurs impliqués dans le projet

أعضاء المشروع و المؤسسة المستخدمة

| Nom et prénom الاسم و اللقب | Grade الرتبة | Etablissement employeur المؤسسة المستخدمة | Observation |
|--------------------------------|-----------------|--|-------------|
| NEMAMCHA Abderrafik | Prof. | Université 8 Mai 1945 Guelma | Actif |
| MOUMENI Hayet | Prof. | Université 8 Mai 1945 Guelma | Active |
| NOUAR Fayçal | MAA | Université 8 Mai 1945 Guelma | Actif |
| ROUABHIA Fatima | Doctorante | Université 8 Mai 1945 Guelma | Active |
| NEMAMCHA Abdelmalek | Doctorant | Université 8 Mai 1945 Guelma | Actif |
| LAALA BUALI Hanène | Doctorante | Université 8 Mai 1945 Guelma | Inactive |

Les objectifs du projet :

Rappeler brièvement les objectifs du projet et les tâches prévues

تذكير مختصر بأهداف المشروع و المهام المسطرة:

- Synthèse des particules nanostructurées
- Amélioration des propriétés des matériaux
- Mise au point des procédés simples pour la synthèse des nanomatériaux
- Mise au point des procédés simples et efficaces pour l'utilisation des nanoparticules
- Envisager l'exploitation des nanoparticules dans différents domaines (Traitement des eaux, technologie électronique, transport de l'électricité, médecine, technologie de l'automobile, etc.).
- Contribuer à l'information de la communauté scientifique nationale et le large public sur les bienfaits de la nanotechnologie et les risques et les dangers provoqués par la réduction de la taille des matériaux à l'échelle nanométrique.

I. INTRODUCTION

Les nanomatériaux constituent une nouvelle classe de matériaux caractérisés essentiellement par une taille de particules de quelques nanomètres. Les nanomatériaux peuvent être des métaux, des céramiques ou des composites constitués de phases cristallines, quasi cristallines ou amorphes. La réduction de la taille des cristallites à l'échelle nanométrique confère aux nanomatériaux des propriétés chimiques, physiques, électriques, mécaniques et magnétiques modifiées et souvent améliorées par rapport à celles des matériaux de taille de grains conventionnelle. Actuellement, la nanotechnologie ouvre de nouvelles perspectives d'obtenir des particules nanométriques, des alliages nouveaux, des verres métalliques, des intermétalliques, des matériaux à nano grains ou encore des composites à matrice métallique. Le développement de ces matériaux a permis d'atteindre d'importants gains de productivité et d'ouvrir de nouvelles perspectives en accédant à une technologie innovante.

Au cours de la dernière décennie, la communauté scientifique avait exploré la structure des matériaux organiques, inorganiques et biologiques, sondant leurs propriétés chimiques et physiques sur une échelle moléculaire et comparant les propriétés d'une molécule simple à celles d'un ensemble ou d'un nombre d'Avogadro de molécules. Le contrôle des conditions expérimentales, tels que la température, la concentration en précurseur métallique, le rapport métal/stabilisant et le temps de croissance, permet la synthèse d'une grande variété de nanoparticules métalliques avec des caractéristiques variables. En effet, des nanoparticules de palladium, d'argent, de platine et magnétiques ont été obtenues.

Le développement des nanomatériaux passe aujourd'hui par une recherche de compromis entre les différentes propriétés conduisant à ne pas dégrader les propriétés existantes tout en en améliorant d'autres. Pour cela, il est fortement recommandé une bonne compréhension des procédés de synthèse et des mécanismes qui vont gérer les processus de formation de la nanostructure.

C'est dans ce contexte que s'insère l'objet de ce projet qui consiste, en premier lieu, à synthétiser des nanoparticules métalliques. En second lieu, l'étude des caractéristiques de ces nanoparticules et leurs comportements au cours de leurs utilisations dans divers domaines d'application.

II. FONDEMENTS THEORIQUES

II.1. Nanomatériaux

Les nanomatériaux constituent une nouvelle classe de matériaux caractérisés essentiellement par une taille de particules de quelques nanomètres (moins que 100 nm). Les nanomatériaux peuvent être des métaux, des céramiques ou des composites constitués de phases cristallines, quasi cristallines ou amorphes.

La réduction de la taille des cristallites à l'échelle nanométrique associée à la présence d'une fraction importante des atomes dans les joints de grains confère aux nanomatériaux des propriétés physiques, mécaniques et magnétiques modifiées et souvent améliorées par rapport à celles des matériaux de taille de grains conventionnelle. De plus, l'augmentation de la densité de défauts tels que les joints de grains et les dislocations, offre à ces matériaux une diffusivité supérieure à celle des monocristaux et polycristaux de même composition chimique avec une taille de grains micrométrique. L'augmentation du coefficient de diffusion peut avoir un effet important sur les propriétés mécaniques telles que la superplasticité, la capacité de dopage avec des impuretés à des températures relativement basses et l'extension des limites de solubilité qui offre la possibilité de synthèse d'alliages à partir d'éléments immiscibles à basses température.

Les métaux nanocristallins possèdent des propriétés mécaniques meilleures que celles des métaux de taille de grains conventionnelle, telles que l'élongation, la dureté, la

superplasticité et la résistance à l'usure. Il a été montré que la dureté des métaux et alliages métalliques nanocristallins préparés par broyage mécanique est dépendante de la taille des cristallites et du taux de micro déformations. En effet, pour une taille de cristallites donnée, la dureté du matériau augmente avec l'augmentation du taux de microdéformations.

Les propriétés magnétiques des nanomatériaux sont également influencées par l'état nanocristallin. Ainsi, l'aimantation à saturation et la température de transition ferromagnétique diminuent considérablement.

En métallurgie des poudres, l'utilisation de poudres à grains nanométriques permet d'abaisser la température de frittage, ce qui simplifie également l'outillage, la réalisation des assemblages à plus basse température et de limiter ainsi les problèmes de fragilité à l'interface.

Actuellement, la nanotechnologie ouvre de nouvelles perspectives d'obtenir des particules nanométriques, des alliages nouveaux, des verres métalliques, des intermétalliques, des matériaux à nano grains ou encore des composites à matrice métallique. Le développement de ces matériaux a permis d'atteindre d'importants gains de productivité et d'ouvrir de nouvelles perspectives en accédant à une technologie innovante.

II.2. Nanoparticules métalliques

Il y a quelques dizaines d'années, l'information sur l'échelle du micromètre était accessible en employant des techniques indirectes telles que la diffraction des électrons et la diffraction de rayons X ou avec les microscopies électroniques (matériaux conducteurs).

Depuis 1982, une évolution spectaculaire de la microscopie électronique à balayage à effet tunnel (STM) s'est produite grâce aux travaux de Binnig, Rohrer, Gerber et Weibel. Leur projet consistait à développer une technique microscopique capable de produire des images des surfaces avec une résolution à l'échelle du nanomètre. De plus, l'invention de la microscopie à force atomique rendait également la recherche possible sur les matériaux isolants tels que les polymères et les biomolécules à l'échelle nanométrique.

Récemment, les nanosciences et la nanotechnologie ont connu un intérêt croissant. La communauté scientifique a exploré la structure des matériaux organiques, inorganiques et biologiques, sondant leurs propriétés chimiques et physiques sur une échelle moléculaire et comparant les propriétés d'une molécule simple à celles d'un ensemble ou d'un nombre d'Avogadro de molécules. Le contrôle des conditions expérimentales, tels que la température, la concentration en précurseur métallique, le rapport métal/stabilisant et le temps de croissance, permet la synthèse d'une grande variété de nanoparticules métalliques avec des caractéristiques variables. En effet, des nanoparticules de palladium, d'argent, de platine et magnétiques ont été obtenues. La combinaison des éléments purs permet l'obtention des nanoparticules bimétalliques (Pd/Ag, Au-Pd,) ou trimétalliques (Au-Ag-Pd).

II.2.1. Méthodes de synthèse des nanoparticules

La synthèse des nanoparticules métalliques a été largement étudiée au cours de ces dernières années. Dans la littérature, on trouve des milliers de travaux couvrant tous les domaines de la chimie, la physique, la biologie, l'électronique, etc. Les techniques

d'élaboration des nanoparticules sont nombreuses et peuvent être regroupées en deux voies différentes :

II.2.1.2. La Sonochimie

- ***Principe***

L'irradiation ultrasonique diffère des sources d'énergie traditionnelles (chaleur, lumière, radiation ionisante) par la durée, la pression et l'énergie fournie à la molécule. Les immenses températures et pressions locales et les taux de chauffage et de refroidissement élevés que les ultrasons fournissent constituent les avantages de la sonochimie par rapport aux autres techniques. De ce fait, les nouvelles utilisations de la sonochimie sont la synthèse et la modification des matériaux organiques et inorganiques ainsi que dans le domaine de la catalyse.

Les effets chimiques produits par les ultrasons ne dérivent pas d'une interaction directe entre le rayonnement acoustique et les espèces chimiques au niveau moléculaire. Par contre, la sonochimie dérive principalement des cavitations acoustiques: formation, croissance et effondrement implosive des bulles dans les liquides irradiés par la forte intensité des ultrasons. L'effondrement des bulles pendant la cavitation sert comme moyen effectif pour concentrer l'énergie des ultrasons et provoquer un micro-jet dans le liquide irradié. Quand la compression des bulles se produit pendant les cavitations, le chauffage est plus rapide que le transport thermique créant ainsi un point chaud localisé de courte durée. Il y a un consensus presque universel que ce point chaud est la source de la sonochimie homogène.

- **Réaction sonochimique**

La réaction sonochimique peut être, selon la nature des réactifs utilisés, homogène ou hétérogène. Les bulles en cavitation ont une variété d'effets sur le milieu liquide dépendant du type du système dans lequel elles se sont produites. Ces systèmes peuvent être largement divisés en système homogène : liquide – liquide, ou hétérogène : solide - liquide.

- **Facteurs de la réaction sonochimique**

Le paramètre le plus important affectant la réaction sonochimique est la température maximale atteinte au cours de l'irradiation ultrasonique. Les basses températures provoquent une viscosité élevée ce qui rend la formation de la bulle plus difficile.

L'influence de la fréquence de l'irradiation ultrasonique sur le taux de réduction des ions métalliques est d'une importance capitale dans la synthèse des nanoparticules métalliques. Les résultats des travaux réalisés ont montré qu'à l'exception de la fréquence de 20 kHz, le taux de réduction diminue avec l'augmentation de la fréquence de 213 kHz à 1062 kHz.

Le choix d'un solvant non volatil garantit la présence des vapeurs du corps dissous à l'intérieur de la bulle en cavitation. Ainsi, la pression de la bulle est égale à celle de la vapeur du corps dissous. Une faible pression de la bulle induit, par conséquent, des températures plus élevées et des vitesses de réaction plus rapides.

- ***Application à la synthèse des nanomatériaux***

Une des applications récentes de la sonochimie est la synthèse de nouveaux matériaux inorganiques et la modification des surfaces solides à l'échelle nanométrique. L'effondrement des bulles en cavitation près d'une surface solide, conduit à des gicllements du liquide, à grande vitesse, sur la surface et provoque des modifications de la surface solide. En outre, au cours de l'irradiation ultrasonique des mélanges liquide - poudre, la cavitation et les ondes de choc créées peuvent accélérer des particules solides à des vitesses élevées. Les collisions interparticules, qui en résultent, sont capables d'induire des changements importants de la morphologie, la composition et la réactivité des particules solides.

Des études ont montré que l'irradiation ultrasonique des solutions, contenant des précurseurs métalliques tels que les nitrates, les chlorures et les acétates des métaux, peut produire des agrégations des nanoparticules métalliques isolées. A partir des nanoparticules obtenues et en utilisant des procédés simples, on peut produire différents types de nanomatériaux. Pour augmenter la réactivité des métaux, l'irradiation ultrasonique est devenue une technique particulièrement intéressante pour de nombreuses réactions organiques et organométalliques hétérogènes en particulier celles impliquant les métaux tels que le fer, le magnésium, le lithium, etc. La catalyse homogène ou hétérogène est le domaine de la chimie le plus investi par l'utilisation de l'irradiation ultrasonique [31]. Les avantages des ultrasons sont : l'utilisation d'une basse température qui préserve la sensibilité thermique des substrats et favorise la sélectivité, la possibilité de générer des espèces sous des énergies élevées. La sonochimie fournit des conditions de température et de pression similaires à celles d'un autoclave. Les effets des ultrasons sur les réactions

catalytiques peuvent se produire en trois étapes distinctes : (i) pendant la formation des catalyseurs supportés, (ii) activation des catalyseurs préformés et (iii) perfectionnement du comportement catalytique au cours d'une réaction catalytique.

II.2.1.3. Le procédé sol-gel

- **Principe**

L'idée de base de ce procédé consiste à gélifier un sol (suspension, dans un liquide, de particules de taille inférieure à 0.1µm, ou liquide constitué d'un précurseur organique ou inorganique) et de créer progressivement un réseau tridimensionnel d'oxydes par une étape d'hydrolyse suivie d'une étape de polymérisation ou de condensation de précurseur. On obtient ainsi des espèces de plus en plus condensées qui forment un gel : « quasi solide » qui peut être rigide (gel de silice) ou élastique comme la gélatine. Un traitement thermique de séchage et de densification de ce gel conduit ensuite au matériau.

Le principe du procédé sol-gel, autrefois appelé « chimie douce », repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation, à température modérée, pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être à leur tour traités thermiquement. La formation du réseau d'oxyde a lieu en solution à une température proche de l'ambiante. Il s'agit d'un processus de conversion en solution d'alcoxydes métalliques, tels que les alcoxydes de silicium, zirconium, aluminium, titane. Même s'il est possible d'utiliser d'autres dérivés que les alcoxydes (chlorures par exemple), ceux-ci sont de loin les plus employés du fait de leur réactivité modérée et de leur grande modularité. En effet, le choix du groupement alkyle permet de moduler la réactivité de l'alcoxydes en fonction des propriétés finales envisagées pour le matériau.

La réactivité de l'alcoxydes dépend également beaucoup de la nature du métal (ou métalloïde), et il peut être nécessaire d'utiliser des additifs pour diminuer ou augmenter cette réactivité selon les cas.

L'originalité du procédé sol-gel réside dans l'obtention à basse température (chimie douce), d'un matériau ou d'une poudre de structure généralement amorphe qui fournit un matériau solide par traitement thermique ultérieure.

Cette nouvelle voie de synthèse a été souvent utilisée pour les avantages qu'elle a peu offrir par rapport à la voie traditionnelle : Faible cout énergétique, mise en œuvre simplifiée, les matériaux sur mesure, grande pureté et meilleure homogénéité du matériau.

- **Gels physique, thixotropie et réversibilité**

Les gels issus de la déstabilisation des sols colloïdaux sont appelés gels physiques qui caractérisé par d'une énergie de liaison proche de l'énergie thermique (dipôle-dipôle, Van der Waals ou liaisons Hydrogène), la prise en gel résulte généralement de phénomènes physiques de déstabilisation. Les gels physiques sont généralement thixotropes (sous l'effet de contraintes, par agitation, ils peuvent repasser à un état de sol à faible viscosité puis se restructurer). Ceci implique donc la réversibilité du phénomène de gélification.

- **Gels chimiques**

Ces gels résultent de l'agrégation par condensation de monomères polyfonctionnels. Des gels faiblement réticulés résulteront d'un mélange de monomères di-fonctionnels générant des chaînes linéaires et de monomères tri- ou tétra-fonctionnels en beaucoup plus faible quantité assurant les liaisons entre ces chaînes.

Les gels chimiques sont ceux que se forment par des liaisons chimiques covalentes rendent irréversibles.

II.2.1.3. Broyage mécanique

- **Principe**

Le broyage mécanique est une technique d'élaboration de poudres à l'état solide. Il engendre des phénomènes répétés de fracture, soudage et resoudage des particules de poudres dans un broyeur haute ou basse énergie. A l'origine, le broyage mécanique a été développé pour la production de superalliages à base de nickel contenant des dispersions d'oxydes. Deux termes sont habituellement utilisés dans la littérature pour dénoter les transformations des particules de poudres dans les broyeurs à billes haute énergie.

- **Processus du broyage mécanique haute énergie**

Au cours du broyage, les particules de poudres sont soumises à un impact fortement énergétique par les billes à l'intérieur des jarres. Sous l'effet des chocs répétés billes-poudre-billes et billes-poudre-paroi de la jarre, les phénomènes de fracture, soudage, ressoudage et désagrégation prennent place simultanément. A chaque collision, les particules de poudres qui sont au contact avec les billes et/ou la paroi de la jarre subissent et absorbent le choc. La particule ainsi piégée entre deux billes ou entre une bille et la paroi de la jarre subit des forces de compression et de cisaillement (Figure II.1).

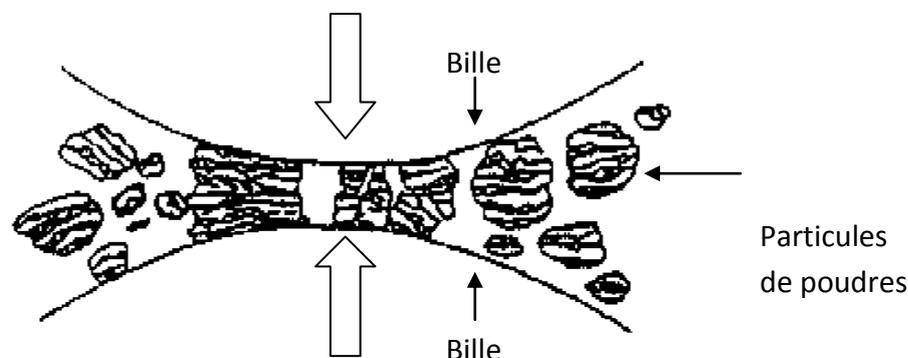


Figure II.4: *Fracture des particules au cours d'une collision bille- poudre-bille.*

Les phénomènes répétés de fracture et de soudage conduisent à la réduction de la taille des cristallites, l'introduction des défauts et l'augmentation du taux de microdéformations au niveau des particules de poudres. Les effets conjugués de la taille nanométrique des cristallites et de la proportion importante des défauts introduits modifient les propriétés des poudres broyées et leur confèrent ainsi des propriétés physiques modifiées par rapport aux mêmes matériaux à tailles de grains microniques.

- **Paramètres du broyage**

Les mécanismes de formation des alliages par broyage mécanique haute énergie relèvent d'une grande complexité. En effet, le broyage est un processus mettant en jeu un grand nombre de phénomènes et faisant intervenir de nombreux paramètres qui ne sont pas complètement indépendants les uns des autres et qui affectent, de façon directe ou indirecte, le produit final. Parmi ces paramètres : la nature des poudres de départ, le type de broyeur, le diamètre et le nombre des billes, l'intensité de broyage, le temps de broyage, le rapport massique billes/poudre, l'atmosphère et la température de broyage.

II.2.2. Techniques de caractérisation des nanoparticules

La caractérisation des nanoparticules repose sur la détermination de leur taille, l'identification de leurs natures cristallographique et chimique, la détermination des mécanismes de stabilisation et de formation. Ainsi, les moyens d'investigation disponibles actuellement permettent de réaliser la caractérisation de ces nanomatériaux, on peut citer :

- La spectroscopie d'absorption UV-Visible (UV-Vis) : Cette technique, qui est sensible aux transitions électroniques, renseigne sur la réduction des ions métalliques et la formation des nanoparticules métalliques.
- La spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) : permet la mise en évidence des mécanismes de stabilisation des nanoparticules par des substances organiques.
- La microscopie électronique en transmission (MET) : elle est utilisée pour observer la morphologie des nanoparticules (taille, dispersion, forme).
- La diffraction des électrons : Cette méthode intégrée au MET, sert à la détermination de la structure cristalline des nanoparticules.
- L'analyse spectrale par dispersion d'énergie (EDX). Cette méthode permet de déterminer la composition chimique des nanoparticules métalliques.
- La microscopie électronique à balayage (MEB) : Cette technique d'observation directe donne la morphologie de la surface des membranes nanoparticulaires.
- La diffraction des rayons X (DRX) : cette technique permet l'identification des structures et les phases cristallines existantes dans les particules des matériaux.
- Porosimétrie à mercure : elle est utilisée pour étudier la taille des pores et la porosité totale des membranes nanoparticulaire élaborées.
- La diffusion dynamique de la lumière est une technique d'analyse spectroscopique non destructive permettant d'accéder à la taille de particules en suspension dans un liquide ou de chaînes de polymère en solution de 1 à 500 nm de diamètre environ.

Références bibliographiques

- O. Masala and R. Seshadri, Annu. Rev. Mater. Resea. 2004, 34, 41-81.
- E. Ramirez, S. Jansat, K. Philippot et al. J. Org. Met. Chem. 2004, **689**, 4601.
- S.W. Kim, J. Park, Y. Jang, Y. Chung et al. Nano Letters, 2003, **3 (9)**, 1289.
- W. Chen, C.H. Liang, J. Zhang, W. Cai, Scripta Materialia, 2003, **48**,
- M. Nutt, B.J. Hughes, M.S. Wong, Environ. Scie. Technol. 2005, **39**, 1346.
- B. Sampedro, T.C. Rojas, A. Fernandez, A. Hern, Phys. Stat. Sol., 2006, **203**, 1201.
- C.B. Stipe, J.H. Choi, D. Lucas, C.P. Koshland, J. Nanoparticle Research 2004, **6**, 467.
- W.H. Suh, K.S. Suslick, J. Am. Chem. Soci. 2005, **127**, 12007.
- K.S. Suslick, J.W. Goodale, P.F. Schubert, J. Am.Chem. Soc. 1983, **105(83)**, 5781.
- K.S. Suslick, G. Price, J. Annu. Rev. Mater. Sci. 1999, **29**, 295.
- K.S. Suslick, 3rd Ed., R.A. Meyers, Academic Press, In., 2001, San Diego, 1.
- W.B. McNamara III, Y.T. Didenko, K.S. Suslick, Nature 1999, **40**, 772.
- E.B. Flint, K.S. Suslick, Science 1991, **253 (5026)**, 1397.
- S. Koda, T. Kimura, T. Kondo, H. Mitone H.; Ultrasonic Sonochemistry, 2003, **10**, 149.
- K. Okitsu, M. AshokkumarF. Grieser, J. Phys. Chem. B, 2005, **109(44)**, 20673.
- K. Okitsu, H. Bandow, Y. Maeda, Chem. Mater. 1996, **8**, 315.
- W. Chen, W.P. Cai, C.H. Liang, L.D. Zhang, Mater. Resea. Bull. 2001, 36, 335.
- Avrami M., J. Chem. Phys. **7** (1939) 1103. **8** (1940) 212. **9** (1941) 177.
- Birringer R., Materials Science and Engg. A **117 33** (1989).
- Z.Q. and Zhang Z.D., J. Alloys Comp. **340** (2002) 242.
- Fenineche N. E, El Kedim O. and Gaffet E., J. Met. Nano. Mat. **7** (2000) 41.
- Gleiter H., Progress Mater. Scie. **33 (4)** (1989) 223.

- Guerault H., Thèse de Doctorat, Université du Maine (2000), France.
- Inoue A. and Kimura H., Mater. Scien. Eng. A **286 (1)** (2000) 1.
- Jartych E., Karolus M., Oleszak D., Zurawicz, Sarzynski M., J. Alloy. Comp. **337** (2002) 69.
- Koch CC., Norris DG., Lu K and Inoue A., MRS Bull **24 (2)** (1999) 54.
- Kuhrt C., J. Magn. Magn. Mater. **157-158** (1996) 235.
- Lutterotti L. and Scardi P., J. Appl. Cryst. **23** (1990) 246.
- Lutterotti L., MAUD, CPD, Newsletter (IUCR) **24** (2000).
- Sarkar S., Bansal C., Acta Mater. **49** (2001) 1789.
- Shaw L., Luo H., Villegas J. and Miracle D., Scripta Mater. **51** (2004) 449.
- Wang YM., Chen MW. and Zhou F., Ma E. Nature **419 (31)** (2002) 912.
- J.A. Pask, A.P. Tomsia, J. Am. Cer. Soc. **74** (1991) 2367.
- S.Achai, L.N.Satapathy, Am.Ceram. Soc. Bull. **82** (3) (2003).
- M.F. Zawrah, N.M. Khalil, Ceramic .Int. **27** (2001) 689.
- MENDHAN. DENNEY. BARNES. Analyse chimique quantitative de Vogel.
- Bouaziz. R. Rollet A.P, L'analyse thermique tome 1 : Les changements de phase, Gauthier-Villars, 1972.
- Bouaziz. R. Rollet A.P, L'analyse thermique tome 2 : L'examen des processus chimiques, Gauthier-Villars, 1972.
- J.L.KOENIG, Spectroscopy of Polymers, ACS Professional reference Book, Washington DC, 1992, pp 328.
- Ajanta Sachan , Dayakar Penumadu, Geotech Geol. Eng **25** (2007) 603.
- J. Zhou, X. Zhang, Y. Wang, A. Labot, X. Hu, J Porous Mater (2008).
- H.ELFIL, E.SRASRA et M.DOGGUY, Journal of thermal analysis **44** (1995) 663.
- C.HUANG, E.C.BEHRMAN, J. of non-crystalline solids, **128** (1991), 310.

- KASHIF, H. FAROUK, A.M. SANAD, *Physics and chemistry of glasses*, **32** (1991), 87.
- M. Kolli, M. Hamidouche, G. Fantozzi, J. Chevalier, *Cer Inter* **33** (2007) 1435.
- P.Quant, A.J Herbillon, C.Janot et G.Sieffe, *clay minerals* **19** (1984) 629.
- Y. Enríquez Méndez, M. Vlasova, I. Leon, M. G. Kakazey, M. Dominguez-Patiño, L. Isaeva, T. Tomila, *Science of Sintering*, **39** (2007) 39.

III. TRAVAUX REALISES

III.1. Synthèse des nanoparticules métalliques:

III.1.1. Mode opératoire

- ***Dispositif expérimental***

Le dispositif expérimental utilisé pour la préparation des nanoparticules en suspension est schématisé sur la figure III.1. Il consiste en :

Un générateur des ultrasons d'une puissance de 50 kW muni d'un oscillateur en alliage ;

Un support pour fixer le flacon ;

Un couvercle en téflon pour éviter l'introduction de l'oxygène dans le flacon.

La préparation des suspensions de nanoparticules métalliques a été effectuée selon les étapes suivantes :

- Préparation de la solution du sel métallique ;
- Agitation magnétique du mélange pendant 10 minutes ;
- Ajout d'une quantité adéquate de la solution du sel métallique.
- Le flacon en verre est ensuite fixé dans une position stable dans le bac d'ultrasons - Le mélange est irradié avec une fréquence ultrasonique.

III.1.2. Echantillons obtenus

Tableau III.1 : Echantillons obtenus et proportions des réactifs utilisés.

| N° | Composition |
|---------------|-------------------------|
| Echantillon A | Nanoparticules de Pd |
| Echantillon B | Nanoparticules de Pd/Cu |

III.1.3. Caractérisation des échantillons

- *Analyse par spectroscopie UV-Visible*

Les spectres d'absorption UV-Visible des échantillons A et B sont présentés respectivement aux figures III.2 et III.3. La forme, la taille et la dispersion des particules formées dans les suspensions colloïdales ont été étudiées en utilisant la microscopie électronique à transmission. Les figures III.4 et III.5 illustrent la morphologie des nanoparticules (Echantillon A et Echantillon B). *Analyse spectrale par dispersion d'énergie (EDX)*

La composition chimique des nanoparticules bimétalliques (systèmes binaires) est montrée à la figure III.6.

- *Analyse par DLS*

Les résultats de l'analyse par la technique de la DLS de l'échantillon formé par des agrégats de nanoparticules sont représentés à la figure 5.

III.2. Préparation des nanoparticules par mécanosynthèse

III.2.1. Mode opératoire

L'élaboration des particules nanostructurées a été réalisée par une deuxième technique appelée : broyage mécanique haute énergie.

- ***Les poudres élémentaires utilisées :***

Le fer (Fe) de pureté 99.9 % et de granulométrie de l'ordre de 2 μm

Le Cobalt (Co) de pureté 99.9 % et de granulométrie de quelques mèches

Le molybdène (Mo) , de pureté 99.9 % et de granulométrie de quelques mèches .

- ***Dispositif expérimental***

Les poudres ont été mélangées selon des compositions bien établies, et broyées en utilisant un broyeur planétaire de type Fritsch Pulverisette 7 (P7), constitué d'un disque et de deux jarres qui tournent dans des sens opposés (Figure III.8). Comme les directions de rotation du disque et des jarres sont opposées, les forces centrifuges sont alternées et synchronisées et l'impact est intensifié suite aux chocs billes-billes. L'énergie d'impact des billes dans la direction normale atteint des valeurs jusqu'à 40 fois supérieures à celle due à l'accélération gravitationnelle.

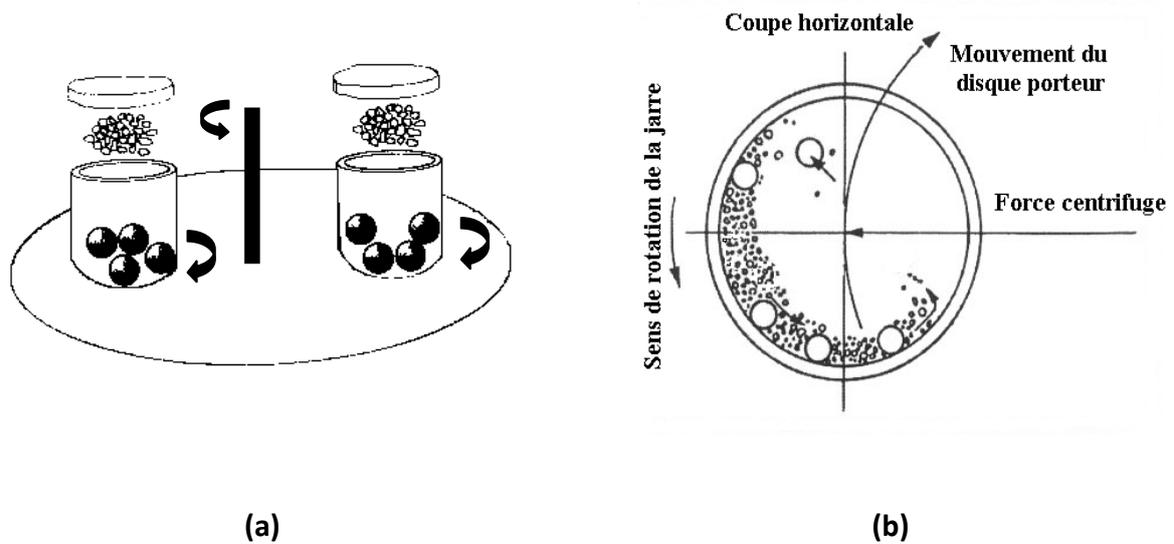


Figure III.8 : Principe de fonctionnement du broyeur planétaire : rotation des jarres par rapport au plateau (a) et mouvement des billes à l'intérieur des jarres (b).

Afin d'éviter l'oxydation des poudres, par l'oxygène de l'air, la préparation de la charge (billes + poudre) a été effectuée dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon.

Pour minimiser les effets relatifs à l'augmentation de la température à l'intérieur des jarres, les broyages ont été faits avec des séquences d'une heure suivie de 30 mn de pause.

III.2.2. Echantillons obtenus

Tableau III.2 : Echantillons obtenus et proportions des réactifs utilisés.

| <i>N°</i> | <i>Composition</i> |
|---------------|---|
| Echantillon D | Poudre formée par des nanoparticules de Fer pur |
| Echantillon E | Poudre formée par des nanoparticules bimétalliques Fe-Co |
| Echantillon F | Poudre formée par des nanoparticules bimétalliques Fe-Mo |

III.2.3. Caractérisation des échantillons

- *Analyse par diffraction des rayons X (DRX)*

Les spectres obtenus pour les échantillons obtenus (D, E, F) sont présentés respectivement aux figures III. 9, III.10, III.11 et III.12.

- *Analyse par microscopie électronique à balayage*

Les micrographies MEB des particules de poudre du Fe, FeCo obtenues par broyage mécanique haute énergie sont montrées aux figures III.13, III.14 et III.15 respectivement. La

morphologie des nanopoudres est due à l'équilibre entre les phénomènes de fracture et de soudage.

L'analyse quantitative des poudres broyées du mélange Fe-Co (Figure III.16) prouve que la composition chimique des particules de poudre est identique à celle du mélange de départ ($\text{Fe/Co} \cong 1$).

III.3. Elaboration du support

Dans cette partie un support en céramique destiné à l'encapsulation des nanoparticules métalliques.

III.3.2. Caractérisation des échantillons

- *Analyse par fluorescence X :*

La composition chimique : Les oxydes formant la matière première et leurs pourcentages sont résumés dans le tableau III.3 :

L'échantillon élaboré a été caractérisé par analyse thermique différentielle et thermogravimétrie couplées sous balayage d'air.

Les différents phénomènes thermiques et la variation de masse sont simultanément mesurés au moyen d'un appareil ATD-ATG. L'échantillon de masse 10 mg est placé dans un petit creuset en alumine. Les courbes sont enregistrées avec une vitesse de 10°C/min.

Un premier pic endothermique à basse température (37 - 49.70°C) de faible intensité, présent dans tous les thermogrammes, indique le départ de l'eau d'humidité présent dans l'échantillon avec une légère perte en poids schématisée dans les courbes ATG.

Un second pic endothermique à une température proche de 90°C. Cette énergie correspond au départ de l'eau adsorbée par l'échantillon à base contenant des molécules d'eau. Ceci peut être expliqué par la présence des additifs ce qui améliore la déshydratation draté devienne non hydratée suivant cette réaction.

La perte en poids, correspondant au départ de l'eau d'adsorption et le dégagement de CO₂, a été calculée selon la courbe ATG présentée à la figure III.18.

Un troisième pic endothermique apparaît dans l'intervalle de température 491-499°C, attribué à la perte des groupements OH⁻ présents. La déshydroxylation.

Les pertes en poids se manifestent à une température plus basse et de faible intensité, ceci est dû certainement à la présence d'un taux élevé du carbonate de sodium et du carbonate de calcium. Le pic endothermique correspond à une perte d'OH⁻ ..

- *Analyse par spectroscopie infrarouge FTIR*

L'évolution des transformations chimiques des gels obtenus en fonction de la température du traitement thermique a été suivie par FTIR.

Les spectres obtenus (montrés aux figures III.19, III.20, III.21) ont été enregistrés sur un FTIR, Perkin Elmer au Laboratoire d'Analyse Industrielle et Génie des Matériaux à l'Université de Guelma.

- Les échantillons sont longuement séchés à 60°C, ensuite finement broyés dans un mortier à pilon.

- La poudre obtenue pour chaque échantillon est séchée à 60 °C pendant 24 h, afin d'éliminer l'eau d'humidité.
- On mélange une petite quantité (1 à 2 mg) de cette poudre avec 300 mg du bromure de potassium (KBr). On pulvérise finement le mélange obtenu par un mortier en agate.
- L'appareil a été étalonné à l'aide d'une pastille de KBr. Cette pastille est réalisée à partir de poudre de KBr (séchée).
- Préparation des pastilles à partir du mélange (échantillon + KBr) à l'aide d'une presse hydraulique.
- La pastille transparente ainsi obtenue est placée dans le porte échantillon du spectrophotomètre.

Analyse par diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X de nos échantillons a été réalisée sur une poudre fine afin d'éviter les effets de texture. Le diffractomètre utilisé est de type PHILIPS avec anticathode en cuivre et de longueur d'onde caractéristique égale à 1.5405 Å (raie K α du cuivre). Le signal enregistré est proportionnel aux impulsions électriques obtenues après le passage du photon X par une chaîne de comptage. Les conditions expérimentales selon lesquelles nos expériences ont été effectuées sont les suivantes :

- 1- Un rayonnement monochromatique (raie K α du cuivre), obtenu pour une tension de 35 kV et un courant d'intensité 10 mA.
- 2- Un domaine angulaire exploré entre 15 et 85° en 2 θ .
- 3- Une vitesse de rotation du détecteur égale à 2°/min.

Pour identifier les différentes phases qui constituent l'échantillon obtenu, nous devons comparer les raies de diffraction figurant sur le spectre de DRX avec celles des fichiers A.S.T.M des substances pouvant exister dans l'échantillon. Le principe consiste à relever, dans un premier temps, la position (angle) de Bragg de chaque raie, ensuite par application de la loi de Bragg ($2d \sin \theta = n\lambda$), on calcul la distance interréticulaire d_m , ce qui permet, après l'utilisation du fichier A.S.T.M, d'indexer les plans (h k l) correspondant à la raie de diffraction.

Les dépouillements du spectre nous a conduit à dresser des tableaux dans lesquels figurent les positions des pics, les distances interréticulaires et les intensités relatives.

III.4. Utilisation des nanoparticules

Cette partie constitue un travail préliminaire (en cours) pour l'utilisation des nanoparticules métalliques dans le traitement des eaux usées.

Publications internationales

- Hayet MOUMENI, Abderrafik NEMAMCHA, Safia ALLEG, Jean Marc GRENECHE, *Hyperfine interactions and structural features of Fe-44Co-6Mo (wt.%) nanostructured powders*, Materials Chemistry and Physics (Elsevier), 138 (2013), 209-214.
- Abderrafik NEMAMCHA, Hayet MOUMENI, Jean-Luc REHSPRINGER, *Sonochemical synthesis of Pd₅₀Cu₅₀ bimetallic nanoparticles*, Sensor letters (American scientific publishers), 9 (2011) 2401.

Congrès internationaux

- Abderrafik NEMAMCHA, Hayet MOUMENI, Jean Luc REHSPRINGER, *Synthesis and characterisation of supported Pd/Si nanoparticles*, Euromediterranean Hydrogen Technology Conference, EmHyTeC 2012, 11-14 Sept. 2012, Hammamet- Tunisia.
- Hayet MOUMENI, Abderrafik NEMAMCHA, Safia ALLEG, Jean Marc GRENECHE, *Allotropic Transformation in Fe-Co Nanopowders prepared by High Energy Process*, Euromediterranean Hydrogen Technology Conference, EmHyTeC 2012 11-14 September 2012, Hammamet- Tunisia.
- Fatima Zohra BOUZIT, Abderrafik NEMAMCHA, Nouredine MAZA, *Conception d'un système de traitement des eaux à base de macrophytes*, 1^{er} Congrès international de génie civil et d'hydraulique, 10-11 dec. 2012, Guelma- Algeria
- Abderrafik NEMAMCHA, Hayet MOUMENI, Jean Luc REHSPRINGER, *Pd/Fe bimetallic nanoparticles catalyst obtained by sonochemical method*, ISCS2012, International Symposium on Catalysis and Specialty Chemicals, 23-26 sept. 2012, Tlemcen, Algeria.

- Abderrafik NEMAMCHA, Hayet MOUMEN, Jean Luc Rehspringer, Structural and magnetic properties of Fe-Pd bimetallic nanoparticles obtained by sonochemical method, International Conference on Magnetic and Superconducting Materials: MSM2013, 2-5 Septembre 2013, Tunisie
- Hayet MOUMENI, Abderrafik NEMAMCHA, Safia ALLEG, Jean Marc GRENECHE, Magnetic and structural properties of FeCoMo nanocrystalline alloys, International Conference on Magnetic and Superconducting Materials: MSM2013, 2-5 Septembre 2013, Tunisie.

Conférences scientifiques nationales

- Fatima Zohra BOUZIT, Abderrafik NEMAMCHA, *Les filtres plantés de roseau dans l'épuration des eaux superficielles destinées à l'irrigation agricole*, Séminaire National, Défis Agricoles, (SNDA), 8-9 mai 2013, Khenchela – Algérie.
- Fatima Zohra BOUZIT, Abderrafik NEMAMCHA, *Analyses physico-chimiques des eaux superficielles traitées par des filtres plantés de Phragmite Australis*, 2^{ème} Journées Nationales de Chimie de Annaba, 9-11 avril 2013 Annaba– Algérie.
- Fatima Zohra BOUZIT, Abderrafik NEMAMCHA, Hayet MOUMENI, Nouredine MAZA, *L'étude de l'efficacité des filtres plantés de macrophytes pour le traitement des eaux superficielles*, 1^{er} Séminaire sur l'eau, 4-5 nov. 2012, Guelma– Algérie.

Séminaires à L'université de Guelma

- Fatima Zohra BOUZIT, Abderrafik NEMAMCHA, *Aperçu sur la technique de l'électrodéposition*, 3^{ème} Journée thésards LAIGM, 17 avril 2013, Guelma – Algérie.

- Nadia AZRI, Hayet MOUMENI, Abderrafik NEMAMCHA, Structure and surface morphology of electrodeposited FeCo thin films, 3^{ème} Journée thésards, 17 avril 2013, Guelma – Algérie.
- Fatima ROUABHIA, Abderrafik NEMAMCHA, Hayet MOUMENI, *Elaboration et caractérisation du nouveau matériau céramique poreux*, 3^{ème} Journée thésards LAIGM, 17 avril 2013, Guelma – Algérie.
- Fatima Zohra BOUZIT, Abderrafik NEMAMCHA, *Analyses physico-chimiques des eaux superficielles traitées par des filtres plantés de macrophytes*, 2^{èmes} Journées Thésards LAIGM, 30-31 mai 2012, Guelma, Algérie.
- Fatima ROUABHIA, Abderrafik NEMAMCHA, Hayet MOUMENI, *Etude du comportement structural et thermique d'une substance argileuse (Halloysite)*, 2^{èmes} Journées Thésards LAIGM, 30-31 mai 2012, Guelma, Algérie.

Portes ouvertes nationales

- Abderrafik NEMAMCHA, Hayet MOUMENI, Fatima ROUABHIA, Portes ouvertes sur les nanosciences et la nanotechnologie, organisées par **ATRST**, les 28-29 Mai 2013 à Sidi Belabes.

Encadrements sur des sujets liés au projet

Doctorats, en cours, (Encadreurs : Pr. A. NEMAMCHA et Pr. H. MOUMENI):

- **BOUZIT Fatima Zohra** (1^{ère} inscription 2012/2013)
Synthèse et caractérisation des systèmes métalliques obtenus par électrodéposition
- **AFFES Nouhad** (1^{ère} inscription 2012/2013)
Etude de la structure et des propriétés d'un mélange de polymères renforcé par des nanoparticules

- **AZRI Nadia** (1^{ère} inscription 2012/2013)

Elaboration et caractérisation des nanostructures métalliques

- **BENHAMZA Tayeb** (1^{ère} inscription 2012/2013)

Synthèse et caractérisation des nanomatériaux à base d'oxydes

- **ROUABHIA Fatima** : (1^{ère} inscription 2011/2012)

Etude de l'inclusion d'un polymère organique dans une matrice inorganique (silicates).

- **BOUZEBBOUCHA Sabrina** (1^{ère} inscription 2011/2012)

Elaboration et caractérisation des nouveaux matériaux composites.

- **Masters, soutenus, encadrés par Prof. A. NEMAMCHA et Prof. H. MOUMENI:**

02 Juin 2013: **KIRATI Ouarda**

Titre : Etude de la photodégradation du polyéthylène haute densité PEHD80

02 Juin 2013: **MAMINE Chems-eddine**

Titre : Etude des propriétés rhéologiques de la boue de forage

03 Juin 2013 : **BAALI Hasna**

Titre : Propriétés thermiques des alliages nanostructurés.

03 Juin 2013: **GHOMRANI Radia**

Titre : Analyse par DSC des poudres nanostructurées.

02 Juin 2013: **BAYAZA Med Salah**

Titre : Analyse physico-chimique des boues de forage

Juin 2012: **LABADLA Hamid**

Titre : Etude théorique des matériaux céramiques

Juin 2012: **FAREH Seyfeddine**

Titre : Etude des traitements thermiques d'une argile kaolinique

IV. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

A la lumière des résultats expérimentaux obtenus au cours de la réalisation des différentes parties de ce projet selon la tâche attribuée à chaque membre nous pouvons conclure que :

- Des particules à base de palladium (Pd, Pd/Cu) de taille nanométrique (2 à 6 nm) en suspension ont été synthétisées par la technique de la réduction des sels métalliques sous l'effet d'une irradiation ultrasonique.
- Des poudres nanostructurées à base de fer (Fe, FeCo, Fe-Co-Mo) de structure nanocristalline ont été préparées par broyage mécanique haute énergie. Les résultats obtenus en utilisant les techniques de caractérisation : microscopie électronique à balayage, diffraction de rayon X, ont permis d'identifier et de caractériser les composés nanocristallins obtenus.
- Elaboration d'un support en céramique à base d'Halloysite – kaolinite en utilisant le procédé sol gel.
- Des tentatives d'utilisation des nanoparticules dans le domaine de traitement des eaux et l'amélioration des propriétés diélectriques des matériaux sont en cours.

En perspectives, des études complémentaires sur la détermination des propriétés catalytiques des nanoparticules isolées et supportées seront très intéressantes pour l'application de ces nouveaux matériaux (traitement des eaux, propriétés magnétique etc.).

Recommandations L'équipe propose à l'organisme gestionnaire des PNR-8 ce qui suit:

- Regroupement des chercheurs Algériens travaillant dans le domaine de la synthèse, la caractérisation et l'application des nanoparticules (nanomatériaux) dans un réseau national.
- L'inventaire de l'équipement de recherche existant dans les différents laboratoires et les centres de recherche et le mettre à la disposition de tous les chercheurs algériens selon une réglementation préalablement établie.
- Création des journaux scientifiques spécialisés dans le domaine des nanosciences et de la nanotechnologie.
- Organisation des séminaires/portes ouvertes périodiquement sur les nanosciences et la nanotechnologie.