

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministre de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université A. Mira-Bejaia



Département de physique

Mémoire de Master

Filière : Physique des matériaux

Thème

**Synthèse des nanoparticules de cuivre et d'oxyde de cuivre
par voie chimique**

Présenté par :

Benyani Houssam

Soutenu le 14/10/2021 devant le jury composé de :

M. CHELOUCHE azeddine	Univ. Bejaia	Professeur	Président
M. OUHENIA Salim	Univ. Bejaia	Professeur	Examineur
M. SOUICI Abdelhafid	Univ. Bejaia	Professeur	Encadreur

Année universitaire : 2020/2021

Remerciement

Je remercie **ALLAH** le tout puissant qui m'a permis d'accéder au savoir et m'a facilité l'étude et la compréhension, qui m'aurait donné le courage, la volonté, la santé, et la patience de mener à terme ce présent travail.

Ce travail a été effectué au laboratoire de physique atomique du département de physique de la faculté des sciences exactes, Université Abderrahmane Mira de Bejaia, sous la direction de monsieur **SOUICI**.

Je désire adresser, un merci tout particulier à mon encadreur **M. SOUICI**, professeur à l'université de Bejaia, pour m'avoir dirigé tout au long de cette période. Sa disponibilité, ses conseils et son encouragement m'ont permis de mener à terme ce travail.

Aussi, je tiens à remercier monsieur **OUHENIA**, pour son aide et d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je remercie également monsieur **CHELOUCHE**, d'avoir accepté d'être le président de jury de ce travail.

Enfin, je remercie du fond de mon cœur mes **parents** d'avoir toujours encourager de suivre le chemin des études. Merci pour leurs soutiens et surtout leur amour qui a toujours été une source motivante.

Sommaire

Liste de Figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale.....	01

Chapitre I :

Généralités sur les propriétés physiques des nanoparticules de Cu et de Cu₂O

I.1. Introduction aux nanomatériaux.....	03
I.1.1. Classification des nanomatériaux	04
a. Amas d'atome ou bien Matériaux de dimension zéro.....	04
b. Matériaux de dimension un	04
c. Matériaux de dimension deux.....	04
d. Matériaux de dimension trois	04
I.2. Définition des nanoparticules	05
I.3. Effet de taille	05
I.4. Nanoparticules de cuivre	06
I.5. Propriétés de l'oxyde cuivre (Cu ₂ O)	06
a. Propriétés structurales	06
b. Propriétés physiques	07
c. Conduction électrique et magnétisme	08
d. Propriétés optiques	08
I.6. Caractérisation des nanoparticules	09
a. Spectroscopie UV-Visible	09
b. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR).....	10
c. Diffraction des rayons X (XRD).....	10
I.7. Méthodes de synthèse.....	11
I.7.1. Synthèses de nanoparticules de cuivre	11
a. Synthèse à partir d'un sel métallique	12
b. Réduction par voie chimique	12

c. Réduction par irradiation	12
d. Réduction par électrochimie	12
e. Synthèse à partir d'un précurseur organométallique	13
f. Thermolyse	13
g. Réduction sous dihydrogène ou monoxyde de carbone	13
I.8. Application de nanoparticules	14
I.8.1. Application des nanoparticules de cuivre	14
I.9. Application de Cu ₂ O	15

Chapitre II :

Méthode de Synthèse et techniques de caractérisation des nanoparticules de Cu et de Cu₂O

II.1. Introduction	16
II.2. Méthode de synthèse des nanoparticules de cuivre et de l'oxyde de cuivre.....	16
a. Méthode de synthèse	16
b. Manipulation	16
II.3. Synthèse des nanoparticules cuivre et l'oxyde de cuivre	19
II.3.1. Synthèse de Cu et de Cu ₂ O sans molécules organique	19
II.3.2. Synthèse de Cu et de Cu ₂ O avec molécules organique	19
a. Préparation dans le milieu acide (pH=5).....	19
b. Préparation dans le milieu base (pH=12)	22
II.4. Techniques de caractérisation	24
II.4.1. Spectrophotométrie Infrarouge	24
II.4.2. Méthode de Rietveld	25
Conclusion	26

Chapitre III :

Nanoparticules de Cu et de Cu₂O : Résultats et discussion

III.1. Introduction	27
III.2. Nanoparticules de Cu et de Cu ₂ O synthétisées en milieu sans et en présence PEG	27
III.2.1. Nanoparticules de Cu ₂ O synthétisées sans PEG en milieu acide (pH=5).....	27

III.2.2. Nanoparticules de Cu ₂ O synthétisées en présence de PEG en milieu acide (pH=5) ...	29
a. Nanoparticules de Cu ₂ O synthétisées en présence 4 ml PEG	29
b. Nanoparticules de Cu ₂ O synthétisées en présence 8 ml PEG	31
c. Nanoparticules de Cu ₂ O synthétisées en présence 12 ml PEG	31
III.3. Nanoparticules de Cu et de Cu ₂ O synthétisées en milieu basique sans et en présence PEG	33
III.3.1. Nanoparticules de Cu et de Cu ₂ O synthétisées sans PEG en milieu basique (pH=12).....	33
III.3.2. Nanoparticules de Cu et de Cu ₂ O synthétisées en présence de PEG en milieu basique (pH= 12)	36
a. Nanoparticules de Cu et de Cu ₂ O synthétisées en présence de 1 ml PEG	36
b. Nanoparticules de Cu et de Cu ₂ O synthétisées en présence de 2 ml PEG	38
c. Nanoparticules de Cu et de Cu ₂ O synthétisées en présence de 3ml PEG	39
III.4. Caractérisation infrarouge des nanoparticules de cuivre (Cu) _n et d'oxyde de cuivre (Cu ₂ O) synthétisées sans et en présence de PEG	42
Conclusion.....	44
Conclusion générale.....	45
Références bibliographiques	47

Liste des Figures

Figure I.1 : Echelle de taille en nanomètre de quelques nanostructure et objets	04
Figure I.2 : Schéma illustrant les différentes familles des nanomatériaux	05
Figure I.3 : Schéma Représentant la maille cristalline de CuO_2	07
Figure I.4 : Poudre de Cu_2O	07
Figure I.5 : Formation de la bande de valence et de la bande de conduction de Cu_2O	09
Figure I.6 : Domaines d'application de nanoparticules	14
FigureII.1 : Photographie de la solution de cuivre	18
Figure II.2 : Photographie de la solution de Borohydrure de Sodium	18
Figure II.3 : La cellule à gauche contient la solution de Cu sans molécules organiques et celle de la droite représente la référence, elle contient de l'eau distillé (a) juste après la préparation de la solution, (b) après 1 minute de la solution	19
Figure II.4 : Solution contenant des nanoparticules de Cu_2O synthétisée à des concentrations différentes d'PEG.....	21
Figure II.5 : La cellule à gauche contient la solution de Cu en présence de PEG et celle de la droite représente la cellule référence, elle contient de l'eau distillé, (a) : la solution de Cu contenant 2 μl d'PEG, (b) : la solution de Cu contenant 10 μl d'PEG	21
Figure II.6 : Etapes de la préparation des poudres de Cu centrifugeuse et étuve	22
Figure II.7 : Solution contenant des nanoparticules de Cu_2O synthétisée à des concentrations différentes de PEG	23
Figure II.8 : Illustration schématique d'un système FTIR	25
Figure II.9 : Image du spectrophotomètre infrarouge a transformé de Fourier	25

Figure III.1 : Résultats d'analyse du diffractogramme des nanoparticules de Cu_2O (petits cercles noirs) avec spectre calculé par affinement Reitveld	28
Figure III. 2 : Résultats d'analyse du diffractogramme des nanoparticules de Cu_2O synthétisées avec 4ml PEG (petits cercles noirs) avec spectre calculé par affinement Rietveld	29
Figure III.3 : Résultats d'analyse du diffractogramme des nanoparticules de Cu_2O synthétisées avec 8ml PEG (petits cercles noirs) avec spectre calculé par affinement Rietveld	31
Figure III.4 : Résultats d'analyse du diffractogramme des nanoparticules de Cu_2O synthétisées avec 12 ml PEG (petits cercles) avec spectre calculé par affinement Rietveld	32
Figure III.5 : Résultats d'analyse du diffractogramme des rayons X des nanoparticules de cuivre (Cu) et d'oxyde de cuivre (Cu_2O) _n formées en milieu basique sans PEG (petits cercles noirs). En rouge le spectre calculé par affinement Rietveld	34
Figure III.6 : Résultats d'analyse du diffractogramme des nanoparticules de cuivre (Cu) et d'oxyde de cuivre (Cu_2O) formées en milieu basique avec 1ml PEG (petits cercles noirs).En rouge le spectre calculé par affinement Rietveld	36
Figure III.7 : Résultats d'analyse du diffractogramme des nanoparticules de cuivre (Cu) et d'oxyde de cuivre (Cu_2O) formées en milieu basique avec 2ml PEG (petits cercles noirs). En rouge le spectre calculé par affinement Rietveld	38
Figure III.8 : Résultats d'analyse du diffractogramme des nanoparticules de cuivre (Cu) et d'oxyde de cuivre (Cu_2O) formées en milieu basique avec 3ml PEG (petits cercles noirs). En rouge le spectre calculé par affinement Rietveld	39
Figure III.9 : Spectre infrarouge ATR des nanoparticules d'oxyde de cuivre (Cu_2O) synthétisées en milieu acide (pH=5) sans et avec 8ml PEG	43
Figure III.10 : Spectre infrarouge ATR des nanoparticules de cuivre (Cu) et d'oxyde de cuivre (Cu_2O) synthétisées en milieu basique (pH=12) sans et avec 1 ml PEG	43

Liste des Tableaux

Tableau I.1 : Propriétés physique de Cu ₂ O	08
Tableau II.1 : Caractéristiques générales des produits utilisés	17
Tableau II.2 : Produits utilisés dans la synthèse (ph=5).....	20
Tableau II.3 : Produits utilisés dans la synthèse (ph=12).....	22
Tableau III.1 : Paramètre de maille et taille moyenne des nanoparticules de Cu ₂ O après affinement Rietveld du diffractogramme	29
Tableau III.2 : Paramètre de maille et taille moyenne des nanoparticules de Cu ₂ O après affinement Rietveld du diffractogramme .4 ml PEG	30
Tableau III.3 : Paramètre de maille et taille moyenne des nanoparticules de Cu ₂ O après affinement Rietveld du diffractogramme 8 ml PEG	32
Tableau III .4 : Paramètre de maille et taille moyenne des nanoparticules de Cu ₂ O après affinement Rietveld du diffractogramme . 12 ml PEG	33
Tableau III.5 : Paramètre de maille et taille moyenne des nanoparticules de cuivre (Cu) obtenus après affinement Rietveld du spectre DRX de la poudre formée en milieu basique sans PEG	35
Tableau III.6 : Paramètre de maille et taille moyenne des nanoparticules d'oxyde de cuivre (Cu ₂ O) obtenus après affinement Rietveld du spectre DRX de la poudre formée en milieu basique sans PEG	35
Tableau III.7 : Paramètre de maille et taille moyenne des nanoparticules de cuivre (Cu) obtenus après affinement Rietveld du spectre DRX de la poudre formée en milieu basique avec 1ml PEG	37
Tableau III.8 : Paramètre de maille et taille moyenne des nanoparticules d'oxyde de cuivre (Cu ₂ O) obtenus après affinement Rietveld du spectre DRX de la poudre formées en milieu basique avec 1ml PEG	37

Tableau III.9 : Paramètre de maille et taille moyenne des nanoparticules de cuivre (Cu) obtenus après affinement Rietveld du spectre DRX de la poudre formée en milieu basique avec 2 ml PEG	39
Tableau III.10 : Paramètre de maille et taille moyenne des nanoparticules d'oxyde de cuivre (Cu ₂ O) obtenus après affinement Rietveld du spectre DRX de la poudre formée en milieu basique avec 2 ml PEG	39
Tableau III.11 : Paramètre de maille et taille moyenne des nanoparticules de cuivre (Cu) obtenus après affinement Rietveld du spectre DRX de la poudre formée en milieu basique avec 3ml PEG	40
Tableau III.12 : Paramètre de maille et taille moyenne des nanoparticules d'oxyde de cuivre (Cu ₂ O) obtenus après affinement Rietveld du spectre DRX de la poudre formées en milieu basique avec 3 ml PEG	40
Tableau III.13 : Paramètre de maille et taille des nanoparticules d'oxyde de cuivre synthétisées en milieu acide et basique, sans et en présence de PEG	41
Tableau III.14 : Paramètre de maille, taille des nanoparticules de cuivre synthétisées en milieu basique, sans et en présence de PEG	41

Introduction Générale

Introduction générale

Ces dernières années, les nanosciences et les nanotechnologies est un champ de recherche majeur dans le monde entier. La nanoscience concerne principalement la synthèse, la caractérisation, l'exploration et l'exploitation de matériaux nanostructurés. Ces matériaux sont caractérisés par au moins une dimension dans la gamme nanométrique. Un nanomètre (nm) est un milliardième de mètre, ou 10^{-9} m, c'est approximativement la longueur équivalente à 10 atomes d'hydrogène ou 5 atomes de silicium alignés suivant une direction.

De nombreuses méthodes d'élaboration ont été développées afin d'améliorer leurs propriétés physico-chimiques et aussi pour mieux les exploiter dans les différents domaines d'applications en particulier en nanotechnologie et en médecine. Cependant, la synthèse de nanomatériaux avec des propriétés contrôlées et qui répondent aux besoins technologiques reste encore loin d'être maîtrisée, d'où la difficulté de ce domaine.

A l'échelle nanométrique, les matériaux peuvent acquérir des propriétés physiques, chimiques et mêmes mécaniques différentes de celles observées pour les mêmes matériaux à des échelles supérieures, et pouvant présenter un intérêt particulier notamment d'un point de vue industriel. Parmi ces matériaux, les nanoparticules de métaux et d'oxydes métalliques suscitent de plus en plus d'intérêt. Ainsi, les nanoparticules d'argent (Ag^0), de cuivre (Cu^0) et d'oxyde de cuivre (Cu_2O) sont fréquemment utilisées pour leur caractère bactéricide.

Les nanoparticules de cuivre et les oxydes de cuivre ont attiré l'attention de la communauté scientifique en raison de leurs applications dans divers domaines grâce à leur inertie chimique, leur non-toxicité, leur faible coût comparé à d'autres métaux.

Le présent travail porte sur l'élaboration et la caractérisation des nanoparticules de Cu, préparées par voie chimique. Afin d'étudier l'effet de molécules organiques sur les différentes propriétés physiques de ces nanoparticules nous avons dans un premier temps procédé à la synthèse des nanoparticules de Cu en absence de la molécule puis en présence de la molécule de polyéthylène glycol (PEG) comme agent stabilisant dans un second temps.

Ce travail est organisé en trois principaux chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique donnant en premier lieu, les propriétés principales des différents matériaux étudiés, nanoparticules de cuivre et l'oxyde de cuivre, les méthodes de synthèse, leurs domaines d'application et les différentes propriétés physiques.

Le deuxième chapitre sera consacré à l'étude des nanoparticules de Cu et de Cu₂O, nous nous intéresserons à la synthèse par voie chimique et la caractérisation des nanoparticules de Cu et de Cu₂O par diffraction des rayons X et la spectrophotométrie infrarouge.

Le troisième chapitre sera réservé à la présentation et la discussion des résultats obtenus par les différentes techniques d'analyse et on termine par une conclusion générale et des perspectives.

Chapitre I :
**Généralités sur les propriétés
physiques des nanoparticules de
Cu et de Cu₂S**

I.1. Introduction aux nanomatériaux

Les nanomatériaux ouvrent à la recherche et à l'industrie des perspectives nombreuses et variées. L'émergence de ces nouveaux matériaux et la prise en compte des particules ultrafines émises lors de certains procédés industriels conduit à poser la question des risques lors de l'exposition professionnelle. A l'échelle des nanotechnologies, les distances se mesurent en milliardièmes de mètres, figure I.1. La matière acquiert de nouvelles propriétés (physiques, chimiques, biologiques...), rendant possible la fabrication de matériaux aux caractéristiques souvent nouvelles. Les nanomatériaux constituent ainsi une nouvelle famille d'agents chimiques qui présentent de multiples différences en termes de composition, de caractéristiques dimensionnelles et de propriétés physico-chimiques. De l'industrie pharmaceutique aux télécommunications, de l'aéronautique à la chimie et la biologie, les champs d'application des nanotechnologies sont de plus en plus nombreux [1]. Les nanomatériaux sont composés de particules nanométriques dont au moins une dimension est inférieure à 100 nanomètres. Un nanomètre correspond à un milliardième de mètre : c'est près de 80 000 fois plus petit qu'un cheveu. Les nanomatériaux ne sont pas nouveaux et ne sont pas tous synthétiques, ils existent naturellement et sont présents partout. La nouveauté, en revanche, réside dans notre capacité à les fabriquer à partir de matériaux bien choisis et avec des propriétés contrôlées.

Dans la nature, les nanomatériaux sont présents dans les squelettes des planctons et coraux marins, dans les becs et les plumes des oiseaux, dans les poils et la matrice osseuse des animaux, y compris de l'être humain, dans les toiles d'araignées, les ailes et les écailles, et même dans le papier, la soie et le coton. Il existe également des nanomatériaux naturels non organiques, comme certaines argiles, les cendres volcaniques, la suie, la poussière interstellaire et certains minéraux. Les nanomatériaux naturels découlent de processus chimiques, photochimiques, mécaniques, thermiques et biologique [2,3].

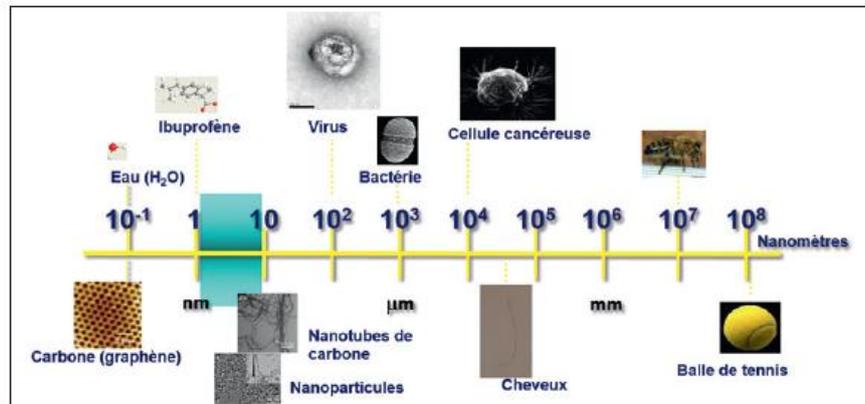


Figure 1

Échelle de taille en nanomètres comparant les nanostructures à des objets plus communs.

Figure I.1 : Echelle de taille en nanomètre de quelques nanostructures et objets [4].

I.1.1. Classification des nanomatériaux

Les nanomatériaux peuvent être classés en quatre familles selon leurs formes, figure I.2:

a. Amas d'atomes ou bien Matériaux de dimension zéro

Sont des petites particules isolées. Leur étude permet d'explorer la transition progressive des systèmes atomiques ou moléculaires vers la matière condensée.

b. Matériaux de dimension un

C'est des matériaux sont sous forme de nano fils ou de nanotubes.

c. Matériaux de dimension deux

C'est des matériaux sont sous forme de couches minces, comme dans les dépôts d'agrégats ou de revêtements obtenus par projection plasma ou par voie électrochimique.

d. Matériaux de dimension trois

Ce sont des matériaux sous forme compacte comme les céramiques et les métaux nanostructurés [5].

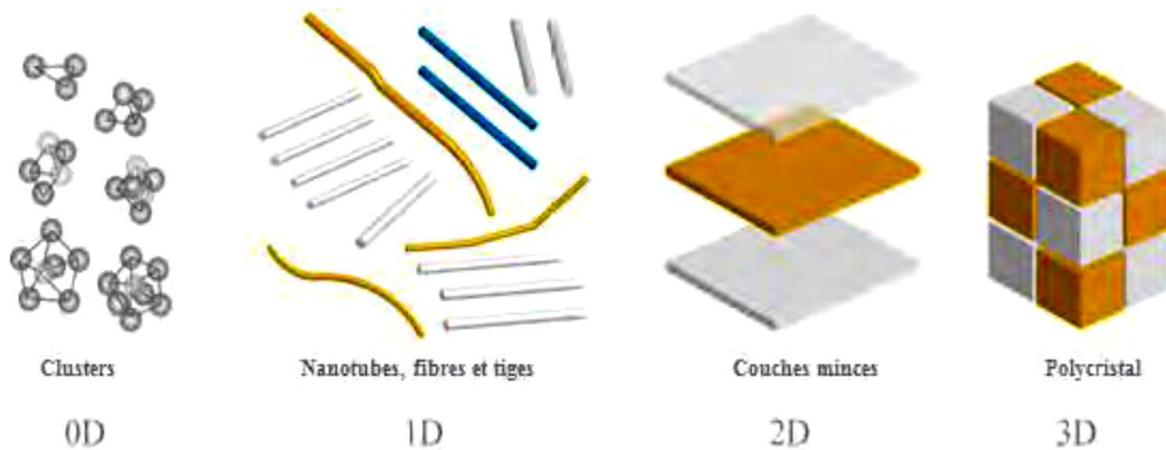


Figure I.2 : Schéma illustrant les différentes familles des nanomatériaux [5].

I.2. Définition des nanoparticules

Par définition, les nanoparticules ont au moins une de leurs trois dimensions moins de 100 nanomètres ($<0,1\mu\text{m}$). Ce sont essentiellement des nanostructures dont la fabrication peut conduire au contrôle de leurs nouvelles propriétés physiques. Ces dernières permettent d'envisager de nouvelles perspectives industrielles et commerciales [6].

I.3. Effet de taille

L'effet de taille est un aspect particulier et fascinant des nanomatériaux. L'effet déterminant la taille correspond à l'évolution des propriétés structurales, thermodynamiques, électroniques, optiques, électromagnétiques et chimiques de ces systèmes de différentes tailles et formes.

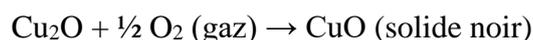
Les propriétés des matériaux dépendent du type de mouvement que leurs électrons peuvent effectuer, qui dépend de l'espace dont ils disposent. Par conséquent, les propriétés du matériau sont caractérisées par une "échelle de longueur" spécifique, généralement dans la dimension nm. Si la taille du matériau est réduite en dessous de cette échelle de longueur, ses caractéristiques changeront et deviendront sensibles à la taille et à la forme [7].

Les nanoparticules de taille comprise entre 2 et 10 nm n'obéissent ni aux lois de chimie quantique, ni aux lois classiques de la physique comme la loi de la gravitation de Newton. En effet, les fortes liaisons chimiques créées entraînent une délocalisation des électrons de valence. Cette délocalisation peut varier avec la taille de la particule, ce qui peut être à l'origine des propriétés chimiques et physiques exceptionnelles [8].

I.4. Nanoparticules de cuivre

Le cuivre est un élément de transition de numéro atomique $Z = 29$, de symbole Cu. Le corps simple cuivre est un métal caractérisé par deux degrés d'oxydation stables +I et +II, il possède des conductivités électrique et thermique particulièrement élevées qui lui confèrent des usages variés. Il intervient également comme matériau de construction et entre dans la composition de nombreux alliages, les cupro-alliages. Le cuivre présente deux oxydes : l'oxyde cuivre (CuO) ou (Cu₂O). Ils ont des propriétés physiques différentes, des couleurs différentes et des structures cristallines aussi différentes.

Les nanoparticules de cuivre sont par définition composées de cuivre de valence zéro mais il y a de fortes chances qu'il y ait rapidement une oxydation en Cu⁺ et Cu⁺² à la surface. A l'échelle nano, d'autres caractéristiques apparaissent. En effet, les nanoparticules de cuivre passe de la couleur orange-marron brillant à l'état massif, à une couleur rouge dans une solution colloïdale. A cette taille, il faut aussi noter l'existence d'une bande d'absorption appelée bande plasmon, qui se situe dans le visible autour de 580 nm [9,10]. On observe aussi une sensibilité accrue à l'oxygène et à l'eau qui sont deux agents déstabilisants qui peuvent provoquer soit l'oxydation des nanoparticules et leur décomposition en solution sous forme d'ions de cuivre, soit l'agrégation des particules et le retour au métal massif.



I.5. Propriétés de l'oxyde cuivre (Cu₂O)

a. Propriétés structurales

L'oxyde cuivre (Cu₂O) ou la cuprite cristallise dans un réseau de Bravais cubique simple qui peut être vue comme deux sous-réseaux, son groupe d'espace est Pn3m avec un paramètre de maille de 4.2696 Å, figure I.3. Les ions d'oxygène définissent un réseau cubique centré dans lequel les ions cuivre occupent le centre de la moitié des cubes d'arêtes $a/2$. En conséquence, les atomes d'oxygène sont en coordination d'ordre quatre avec les atomes de cuivre les plus proches et les atomes de cuivre sont linéairement coordonnés avec les deux atomes d'oxygène qui sont les plus proches voisins, qui rend la stœchiométrie 2:1.

b. Propriétés physiques

L'oxyde de cuivre (Cu_2O) a une couleur rouge-brun (figure I.4), il présente de nombreux avantages tels que la faible toxicité, bonne acceptabilité environnementale et peu coûteux, abondant et facilement disponible. Le tableau I.1 regroupe quelques propriétés physiques de Cu_2O .

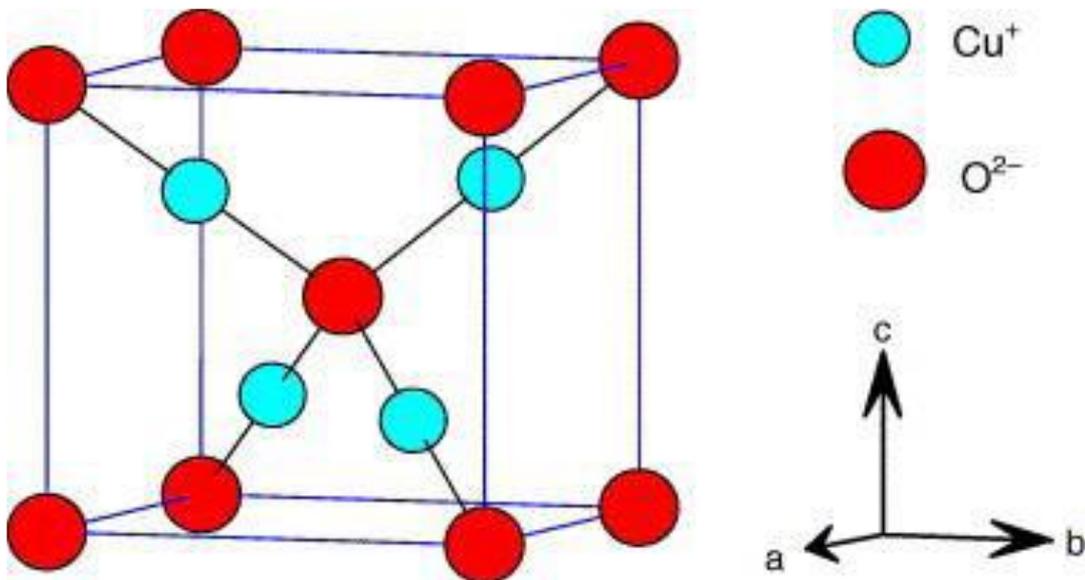


Figure I.3 : Schéma Représentant la maille cristalline de Cu_2O [11].



Figure I.4 : Poudre de Cu_2O .

Tableau I.1 : Propriétés physiques de Cu₂O [12 .13]

Propriété	Valeur
Paramètre de maille	a= 4,2696 Å
Distance interatomique Cu-O	1.84 Å
Distance interatomique O-O	3.68 Å
Distance interatomique Cu-Cu	3.01 Å
Masse molaire	143,09 g.mol ⁻¹
Densité volumique	5.749 - 6.140 g.cm ⁻³
Température de fusion	1232 °C
Température d'ébullition	1800 °C
Largeur de bande interdite	2,137 eV
Apparence Solide	Rouge-brun

c. Conduction électrique et magnétisme

La conductivité électrique de Cu₂O est souvent expliquée par la présence d'un excès d'oxygène lié à la formation de lacunes de cuivre V-Cu ou d'oxygène interstitiels. Ces défauts donnent au Cu₂O une conduction électrique de type p présentant une large mobilité de porteurs positifs à température l'ambiante, $\mu_p \sim 100$ (cm².V⁻¹.s⁻¹) en forme de couche mince [14]. Il est possible d'ajuster les propriétés électriques (résistivité, mobilité) de Cu₂O en changeant la stœchiométrie et la cristallinité de ces films pendant la déposition.

La configuration électronique du Cu⁺ en (4s⁰, 3d¹⁰) implique que tous les électrons soient appariés rendant le composé diamagnétique à température ambiante. La présence d'une hystérésis, observée parfois à basse température dans Cu₂O, caractéristique d'un ordre ferromagnétique, a été attribuée à la couche magnétique du Cu (3d⁹). L'ion Cu²⁺ résulte de la formation de lacunes dans le sous réseau anionique.

d. Propriétés optiques

Le Cu₂O est un semi-conducteur de type p. Il présente un coefficient d'absorption optique élevée dans la gamme de 2.105 - 3.7.106 cm⁻¹ Dans la structure de bande de la cuprite Cu₂O, le haut de la bande de valence (BV) présente un caractère dominant 3d lié à l'hybridation d'orbitales Cu⁺ (3d¹⁰) et d'orbitales O²⁻ (2p⁶). La Bande de conduction (BC)

quant à elle correspond aux orbitales 4s du Cu^+ vides. Le transfert de charges correspondant au gap du matériau se fait donc entre orbitales de type d du cation Cu^+ , (figure I.5).

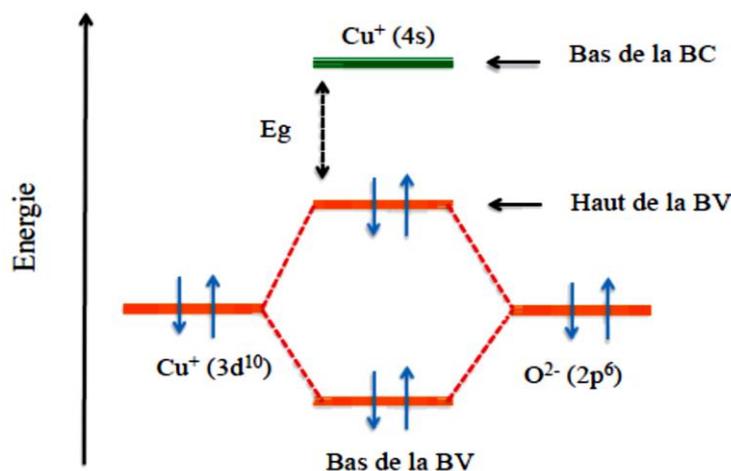


Figure I.5 : Formation de la bande de valence et de la bande de conduction de Cu_2O .

Le gap optique de Cu_2O varie selon la méthode d'élaboration et de mise en forme. En effet, à l'état de massif, le gap optique de Cu_2O est proche 2 eV [15]. En revanche, pour les films, des valeurs supérieures ont été enregistrées [16, 17, 18]. Cette augmentation du gap est expliquée dans la littérature par un effet de confinement quantique lié à une diminution de la taille des particules [19].

I.6. Caractérisation des nanoparticules

L'application technique des nanoparticules dépend principalement de leur surface. Il est donc crucial pour le chimiste de contrôler la surface et donc les propriétés des particules. Cependant, l'analyse qualitative et quantitative de la surface d'une seule nanoparticule ou d'un ensemble de nanoparticules est difficile [20]. Les méthodes suivantes sont utilisées pour caractériser les nanoparticules.

a. Spectroscopie UV-Vis

Les structures électroniques d'atomes, d'ions, de molécules ou de cristaux sont étudiées à travers les électrons excités. Ces électrons sont excités de l'état fondamental aux états dits excités (phénomène d'absorption) puis ils relaxent vers l'état fondamental (phénomène d'émission). En spectroscopie UV-Vis, ces deux propriétés d'absorption et d'émission sont utilisées dans l'étude des propriétés optiques. Ces transitions électroniques entre orbitales ou

bandes d'atomes, d'ions ou de molécules à l'état gazeux, liquide et solide sont à l'origine des propriétés optiques des matériaux.

Les petites nanoparticules métalliques ont la propriété d'absorber et de diffuser les rayonnements électromagnétiques. Les nanoparticules métalliques sont également connues pour présenter différentes couleurs caractéristiques. L'absorption du rayonnement électromagnétique par les nanoparticules métalliques provient de l'oscillation cohérente des électrons de la bande de valence induite par une interaction avec le champ électromagnétique [21]. Ces résonances sont connues sous le nom de *plasmons de surface*, qui n'apparaissent que dans le cas des nanoparticules et non dans le cas des massifs [22]. Ainsi, la spectroscopie UV-Vis peut être utilisée pour étudier les propriétés optiques uniques des nanoparticules [23].

b. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR)

Dans la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, la technique vibrationnelle utilisée est l'interaction des photons avec des espèces dans un échantillon qui entraîne un transfert d'énergie vers ou depuis l'échantillon par excitation vibratoire ou désexcitation. Ces fréquences vibrationnelles fournissent l'information des liaisons chimiques dans les échantillons. Il traite de la vibration des liaisons chimiques dans une molécule à diverses fréquences en fonction des éléments et des types de liaisons. Après avoir absorbé le rayonnement électromagnétique, la fréquence de vibration d'une liaison augmente, entraînant une transition entre l'état fondamental et plusieurs états excités.

Ces fréquences d'absorption représentent des excitations de vibrations des liaisons chimiques sont donc spécifiques au type de liaison et au groupe d'atomes impliqués dans la vibration. L'énergie correspondant à ces fréquences correspond à la région infrarouge du spectre électromagnétique.

c. Diffraction des rayons X (XRD)

La diffraction des rayons X a été utilisée pour déterminer la structure cristalline des solides, y compris les constantes et la géométrie du réseau, l'identification des matériaux inconnus. L'orientation des monocristaux, les défauts, etc. Les diagrammes de diffraction des rayons X sont obtenus en mesurant les angles auxquels un faisceau de rayons X est diffracté par les phases cristallines de l'échantillon. L'équation de Bragg rapporte la distance entre deux plans hkl (d) et l'angle de diffraction (2θ) comme :

$$n \times \lambda = 2 d \sin\theta$$

Ou,

λ = longueur d'onde des rayons X,

n = un nombre entier connu sous le nom d'ordre de diffraction,

h, k et l représentent les indices de Miller des plans respectifs.

A partir des diagrammes de diffraction, on peut déterminer la structure des nanocristaux, la pureté de la phase, le degré de cristallinité et les paramètres de maille des matériaux nanocristallins. La technique de diffraction des rayons X est non destructive et ne nécessite pas de préparation d'échantillons, ce qui explique en partie la large utilisation des méthodes de DRX dans la caractérisation des matériaux. L'analyse d'élargissement par diffraction des rayons X a été largement utilisée pour déterminer la taille des cristaux de matériaux à l'échelle nanométrique. La taille moyenne des nanoparticules peut être estimée en utilisant l'équation de Debye-Scherrer :

$$D = K \lambda / \beta \cos\theta$$

Où

D = Diamètre du nanocristal et k est une constante

λ = longueur d'onde des rayons X

β = largeur à mi-hauteur du pic de diffraction [24, 25]

I.7. Méthodes de synthèse

Récemment, la synthèse des nanoparticules inorganiques avec des compositions, tailles et des formes bien définies est réalisée avec différentes techniques physiques, chimiques et biologiques. Parmi les méthodes physiques très réussies pour la synthèse des nanoparticules, on cite la photo-irradiation [26], la radiolyse [27], les ultrasons [28], la pyrolyse par pulvérisation [29], la vaporisation chimique [30] et les méthodes électrochimiques [31]. Les méthodes physiques et chimiques sont les plus utilisées pour la synthèse des nanoparticules.

I.7.1. Synthèse des nanoparticules de cuivre

Les nanoparticules de cuivre sont obtenues à partir des sels métalliques et de sels organométalliques.

a. Synthèse à partir d'un sel métallique

La réduction d'un sel métallique est la voie la plus courante et la plus simple à mettre en œuvre. Cette réduction peut s'effectuer par un réducteur chimique classique, par irradiation, ou par voie électrochimique.

b. Réduction par voie chimique

Le précurseur est solubilisé dans un solvant, auquel on ajoute les stabilisants, qui peuvent éventuellement être le solvant lui-même. On procède ensuite à la réduction du précurseur. Cette réduction peut s'effectuer par des agents chimiques (hydrures, alcool) ou par des moyens physiques (Irradiation, etc...).

c. Réduction par irradiation

L'irradiation peut être de différentes natures selon la gamme d'ondes utilisées : par microondes ou par photolyse dans l'ultraviolet. Cette irradiation peut d'autre part être mise-en œuvre pour activer un processus de réduction chimique classique, afin d'atteindre une maîtrise plus fine de la taille et/ou de la forme des nanoparticules. Le mécanisme de photo réduction du cuivre (II) en cuivre (0) peut être effectué de deux manières. On peut tout d'abord ajouter un agent réactif, telle la benzophénone [32] ou la PVP [33].

Ces molécules vont être excitées par irradiation. Le retour de leur état excité vers leur état fondamental va fournir les électrons nécessaires à la réduction. Une autre méthode consiste à partir d'un précurseur directement photosensible [34]. Celui-ci réagit alors à l'irradiation en se décomposant, ce qui provoque la formation de germe puis de nanoparticules. L'irradiation par micro-ondes fonctionne différemment. Les ondes émises provoquent une hausse de la température, qui va être utilisée pour provoquer la décomposition des précurseurs métalliques. Il s'agit donc d'un processus particulier d'activation thermique. Des groupes de recherche ont cependant montré que la maîtrise des paramètres de l'irradiation permettait d'obtenir, à l'aide de stabilisants, différentes tailles et formes de particules [35 ,36]

d. Réduction par électrochimie

La méthode pour synthétiser des nanoparticules par électrochimie consiste à utiliser une électrode pour former les nanoparticules en solution en présence de surfactant. Cette méthode a été explorée par Reetz dans le milieu des années 90 [37,38].

D'autre part, il est aussi possible de synthétiser des nanoparticules directement sur une électrode. Cependant, plusieurs groupes ont montré qu'il est possible de former de petits objets sur des substrats aussi variés que sur des électrodes métalliques [39 ,40]. Enfin, une autre méthode originale est de réduire des nanoparticules de CuO, mais les particules formées sont dans ce cas très inhomogènes en taille et en forme [41].

e. Synthèse à partir d'un précurseur organométallique

Certains groupes préfèrent utiliser des précurseurs organométalliques que les simples sels pour synthétiser des nanoparticules vu leurs propriétés bien particulières. Ces précurseurs sont photosensibles, thermosensibles, réactifs avec des réducteurs gazeux (monoxyde de carbone, dihydrogène), généralement électriquement neutres. Ils sont très solubles en milieu organique. Les nanoparticules de cuivres sont obtenues par thermolyse et par la réduction sous dihydrogène ou monoxyde de carbone d'un précurseur organométallique.

f. Thermolyse

Cette voie permet d'obtenir des dispersions colloïdales en milieu organique. Le précurseur est dissous dans un solvant organique à haut point d'ébullition (toluène, méthylène (1,3,5-triméthylbenzène) ou même directement dans une solution de stabilisants (amine à longue chaîne alkyle) pour obtenir des nanoparticules de taille et de forme contrôlées. La taille obtenue dans ces cas est proche de 8 nm [42-43].

Il est aussi possible de synthétiser des nanoparticules en milieu supercritique dans l'eau [44,45]. Ce travail démontre qu'il est aussi possible de contrôler la taille et la forme de ces particules dans ces conditions en jouant sur les stabilisants mais aussi sur les paramètres physiques des conditions de réactions. Ces particules sont dans la même gamme de taille que précédemment (5-10 nm), mais avec une large distribution.

g. Réduction sous dihydrogène ou monoxyde de carbone

La technique de réduction d'un précurseur organométallique par un gaz réducteur possédant de multiples paramètres de contrôle (température, qualité et quantité du stabilisant introduit, gaz réducteur, précurseur organométallique) sur la taille, la forme et la surface des nanoparticules.

En ce qui concerne le cuivre, des travaux antérieurs ont déjà été effectués [46]. Ces travaux rapportaient la décomposition sous monoxyde de carbone de $(Cp)Cu(tBuNC)$ à des

Elles sont aussi connues pour leur pouvoir antibactérien. Les nanoparticules de cuivre sont efficaces comme agents antifongiques, antiviraux et anti-inflammatoires [49]. Les nanoparticules de cuivre sont intéressantes pour des applications électriques, telles que les films, pâtes, encres ou enduits conducteurs utilisés notamment en micro-électronique, cellules photovoltaïques mais aussi dans l'industrie automobile [50].

Le cuivre est l'un des catalyseurs qui a été largement étudié en raison de ces propriétés physiques et chimiques comme, le contrôle de sa morphologie, son activité catalytique élevée et sa facilité de fonctionnalisation. L'efficacité photo catalytique de cuivre dépend de son mode de préparation. Il peut être utilisé sous forme de particules en suspension ou supportées. Le cuivre ainsi que leurs applications majeures dans divers domaines en électriques, catalyse, biomédecines lui permet de remplacer des métaux plus précieux, notamment l'argent [51].

I.9. Application de Cu₂O

L'oxyde cuivre, a reçu un grand intérêt pour la recherche en raison de ses nombreux avantages tels que la non-toxicité, un faible coût, la disponibilité facile et un coefficient d'absorption optique élevé, ce qui en fait un matériau intéressant pour divers types d'applications [52.53]. Il a le potentiel de former des cellules solaires à haute efficacité avec une tension de circuit ouvert élevée par combinaison avec un semi-conducteur de type capable de convertir l'énergie solaire en électricité ou énergie chimique [54]. Il a été rapporté qu'il agissait comme un bon catalyseur pour l'eau lorsqu'elle est irradiée par la lumière visible [55]. Il est utilisé dans la technologie des capteurs de gaz pour détecter divers types de molécules [56]. C'est un matériau qui peut être utilisé pour la photo dégradation des molécules de colorant [57] et aussi dans les applications environnementales, comme l'oxydation du CO [58]. Plusieurs rapports récents ont prouvé que les nanomatériaux Cu₂O peuvent être utilisés comme matériau d'électrode négative dans les batteries lithium-ion [59]

Chapitre II :

**Méthode de synthèse et
techniques de caractérisation des
nanoparticules de Cu et de Cu₂O**

II.1. Introduction

En fonction des propriétés physiques et chimiques requises des nanoparticules, telles que la taille ou l'environnement, poudre, solution, matrice d'introduction, etc., différentes méthodes de synthèse peuvent être utilisées. Le choix d'une méthode doit également tenir compte d'autres critères, tels que la nature du matériau, la qualité, forme, et la quantité, concentration, des nanoparticules produites.

Ce chapitre a pour objectif d'expliquer la synthèse et le procédé de formation des nanoparticules de cuivre Cu et l'oxyde de cuivre Cu₂O et les différentes techniques de caractérisation.

II.2 : Méthode de synthèse des nanoparticules de cuivre et de l'oxyde de cuivre

a. Méthode de synthèse

Pour la préparation des nanoparticules de cuivre nous avons choisi la synthèse des nanoparticules en phase liquide et à température ambiante. Les éléments utilisés sont :

- Précurseur qui est le réactif (CuSO₄),
- Un agent réducteur (NaBH₄),
- Un agent stabilisant (PEG).

Le taux de croissance et la taille des nanoparticules peuvent être contrôlés en contrôlant divers paramètres de la réaction chimique, en particulier la concentration du précurseur et du stabilisant. Trouver les meilleures conditions peut conduire à la formation de nanoparticules de la taille souhaitée.

b. Manipulation

➤ Matériels utilisés :

Le matériel utilisé dans ce travail est :

- Balance électronique de précision, une étuve, Centrifugeuse, Agitateur magnétique, béchers, l'eau distillée.
- Deux micropipettes (1000 ml et 500 ml), des spatules, des portes échantillons.

➤ Produits chimiques utilisés

Les produits utilisés sont listés dans le tableau II.1

Tableau II.1 : Caractéristiques générales des produits utilisés.

Produits chimiques	Formule chimique	Masses molaires (g/mol)	Masses utilisée (g)	L'état d'utilisation
Sulfate de cuivre	CuSO ₄ × 5H ₂ O	249,69	1	Poudre
Bor hydrure de sodium	NaBH ₄	37,83	0,20	Poudre

Préparation des solutions mères

Avant de commencer la préparation des solutions mères, nous avons préparé la verrerie dont on a besoin, on l'a bien nettoyée avec un détergent et de l'eau. Par la suite et afin d'éviter toute contamination et présence d'impuretés, nous l'avons nettoyée avec de l'eau distillée puis avec de l'éthanol deux fois. Enfin bien rincée avec de l'eau distillée.

La deuxième étape consiste à préparer 100 ml d'une solution de sulfate de cuivre (CuSO₄) de concentration (0,04M), et de 50 ml d'une solution de Bor hydrure de Sodium (NaBH₄) de concentration (0,1M), selon l'équation suivante :

$$m = C \cdot M \cdot V$$

m : la masse de la poudre qu'en doit utiliser (g).

M : masse molaire (g/mol).

C : concentration ou molarité

V : volume de l'eau déminéralisé

Quand on applique cette relation on obtient les masses suivantes :

Pour le CuSO₄ : on prend 1g de CuSO₄ et nous le versons dans 100 ml d'eau distillée sous une agitation magnétique jusqu'à une dissolution totale de la poudre, la solution obtenue est parfaitement homogène, (figure II.1).

Cette réaction est représentée par la relation suivante :

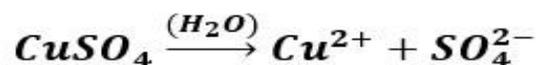




Figure II.1: Photographie de la solution de cuivre.

Pour le NaBH₄, on prend 0,20 g de NaBH₄ et nous le versons dans 50 ml d'eau distillée sous une agitation magnétique jusqu'à une dissolution total de la poudre, la solution est parfaitement homogène (figure II.2). Cette réaction est représentée par la relation suivante :

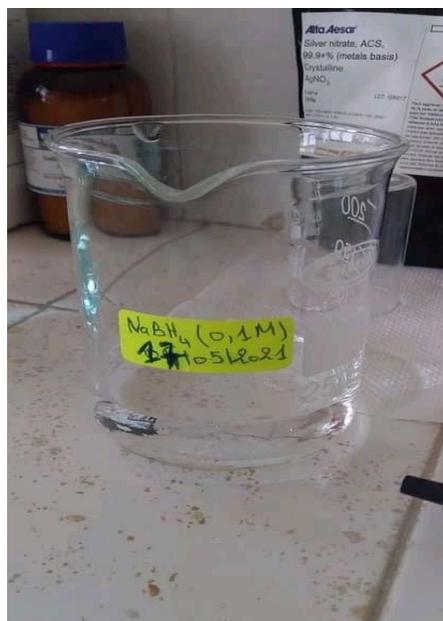
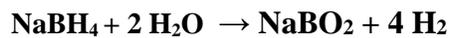


Figure II.2: Photographie de la solution de Borohydrure de Sodium.

II.3. Synthèse des nanoparticules de Cu et de l'oxyde de cuivre Cu₂O

II.3.1. Synthèse de Cu et de Cu₂O sans molécules organiques

Pour la synthèse des nanoparticules de Cu sans molécules organique on a utilisé la méthode de Co-adition. Dans une cellule en quartz, nous avons mélangé 200µl de CuSO₄ avec 200µl de Bor hydrure de sodium dans un volume total d'eau de 2ml.

Cette réaction est représentée par :

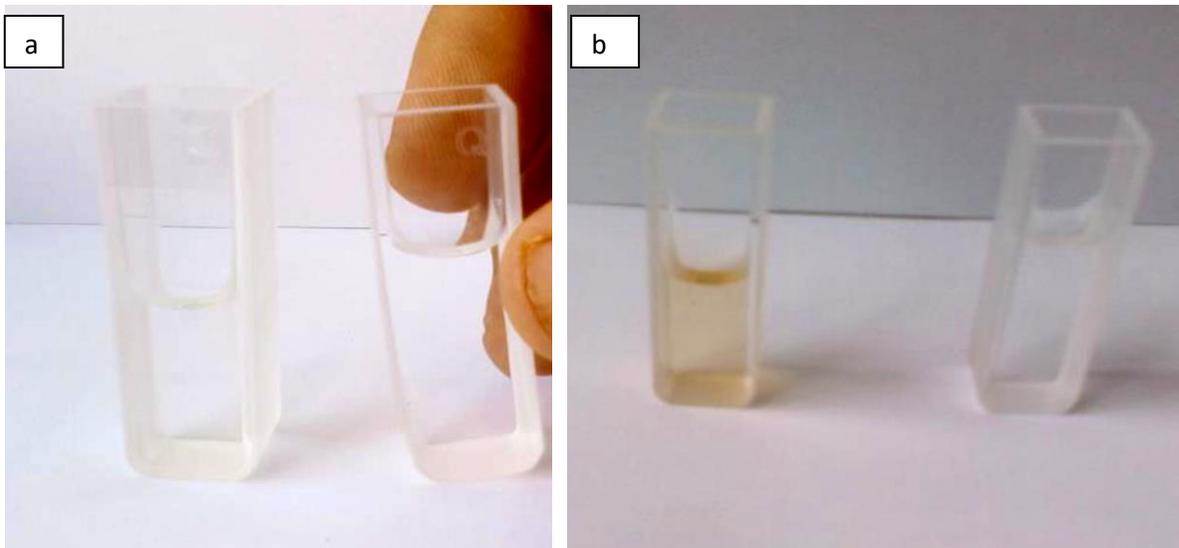


Figure II.3 : La cellule à gauche contient la solution de Cu sans molécules organique et celle de la droite représente la référence, elle contient de l'eau distillé (a) juste après la préparation de la solution, (b) après 1 minute de la préparation de la solution.

II.3.2. Synthèse de Cu et Cu₂O avec molécules organique (PEG)

Pour la synthèse de Cu avec molécules organique, la molécule organique utilisée est PEG, le protocole suivi est comme suit :

a. Préparation dans le milieu acide (pH=5)

Les produits utilisés sont listés dans le (tableau II.2).

Tableau II.2 : Produits utilisés dans la synthèse.

Produits utilisés	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Masse utilisée (g)	Etat physique
Sulfate de cuivre	CuSO ₄ ×5H ₂ O	249,69	1	Solide
Bor hydrure de Sodium	NaBH ₄	37,83	0,2	Solide

➤ **Molécule organique (PEG)**

- Formule chimique : HO(C₂H₄O)_nH
- Masse molaire : 570 à 630
- Etat physique : Liquide

Avant de commencer la préparation des solutions mères, nous avons préparé la verrerie dont on a besoin, on l'a bien nettoyée avec un détergent et de l'eau par la suite afin d'éviter toute contamination et présence d'impuretés, nous l'avons nettoyée avec de l'eau distillée ensuite avec de l'éthanol puis une deuxième fois rincée avec de l'eau distillée.

La deuxième étape consiste : (figure II.4)

- 1- Préparer 100 ml d'une solution de sulfate de cuivre (CuSO₄) de concentration (0.04M), et de 50 ml d'une solution de Bor hydrure de Sodium (NaBH₄) de concentration (0,1M).
- 2- Préparation de 4 béchers de 250 ml :
 - Bécher : 25 ml CuSO₄ + 10 ml NaBH₄
 - Bécher : 25 ml CuSO₄ + 10 ml NaBH₄ + 4 ml PEG
 - Bécher : 25 ml CuSO₄ + 10 ml NaBH₄ + 8 ml PEG
 - Bécher : 25 ml CuSO₄ + 10 ml NaBH₄ +12 ml PEG



Figure II.4 : Solution contenant des nanoparticules de Cu synthétisée à des concentrations différentes d'PEG.

3. Synthèse de Cu avec PEG

Pour la synthèse de Cu avec molécules organique, la molécule organique utilisée est PEG, le protocole suivi est comme suit :

La méthode utilisée est la même que celle de la préparation sans PEG, méthode Co-adition, où nous avons pris deux concentrations différentes d'PEG. Dans une cellule en quartz nous avons mélangé 200µl de CuSO₄ avec 200µl de Bor hydrure et 2µl PEG. On refait la même étape mais cette fois ci on ajoute 10µl d PEG.

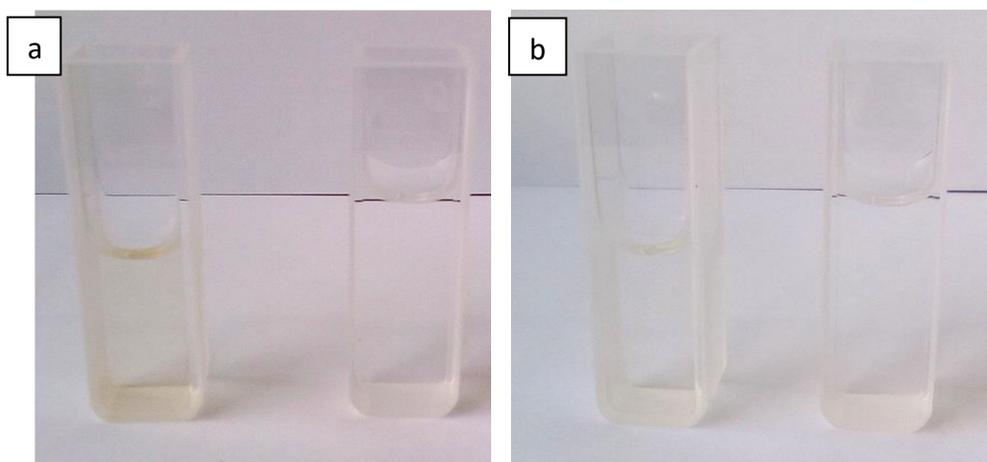


Figure II.5 : La cellule à gauche contient la solution de Cu en présence de PEG et celle de la droite représente la cellule référence, elle contient de l'eau distillé, (a) : la solution de Cu contenant 2µl d'PEG, (b) : la solution de Cu contenant 10µl d'PEG.

Afin de récupérer ces précipités sous forme de poudres, à l'aide d'une centrifugeuse nous avons pu séparer l'eau et le précipité en deux phases. Par la suite nous avons versé l'eau pour récupérer les poudres et on les a posées dans un récipient en verre. Pour éliminer les molécules d'eau restantes, ces poudres sont par la suite introduites dans une étuve sous 60°C pendant 24h, (figure II.6). Les poudres récupérées séchées sont ensuite analysées par la diffraction des rayons X (DRX) et la spectrophotométrie infrarouge.



Figure II.6 : Etapes de la préparation des poudres de Cu centrifugeuse et étuve.

b. Préparation dans le milieu basique (pH =12)

Les produits utilisés sont listés dans le tableau II.3.

Tableau II.3 : Produits utilisés dans la synthèse.

Produits utilisés	Masse molaire (g/mol)	Masse utilisée (g)	Etat physique
Sulfate de cuivre	249,69	1	Solide
Bor hydrure de Sodium	37,83	0,5	Solide
Hydroxyde de sodium	40	0,4	Solide

➤ Une solution de PEG

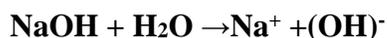
Avant de commencer la préparation des solutions mères, premièrement nous avons préparé la verrerie dont on a besoin, on l'a bien nettoyée avec un détergent et de l'eau

par la suite afin d'éviter toute contamination et présence d'impuretés, nous l'avons nettoyée avec de l'eau distillée ensuite avec de l'éthanol puis une deuxième fois rincée avec de l'eau distillée.

La deuxième étape consiste à préparer 100 ml d'une solution de sulfate de cuivre (**CuSO₄**) de concentration (0.04M), et de 50 ml d'une solution de Bor hydrure de Sodium (NaBH₄) de concentration (0,3M).

1. Préparer 100 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) de concentration (0,1M).

Cette réaction est représentée par la relation suivante : (figure II.7)



La troisième étape c'est de préparer 4 béchers (250 ml)

- 1- Bécher : 25 ml (CuSO₄) + 10 ml (NaBH₄) + 20 ml (NaOH)
- 2- Bécher : 25 ml (CuSO₄) + 10 ml (NaBH₄) + 7ml (NaOH) + 1 ml (PEG)
- 3- Bécher : 25 ml (CuSO₄) + 10 ml (NaBH₄) + 7 ml (NaOH) + 2 ml (PEG)
- 4- Bécher : 25 ml (CuSO₄) + 10 ml (NaBH₄) + 7 ml (NaOH) +3 ml (PEG)

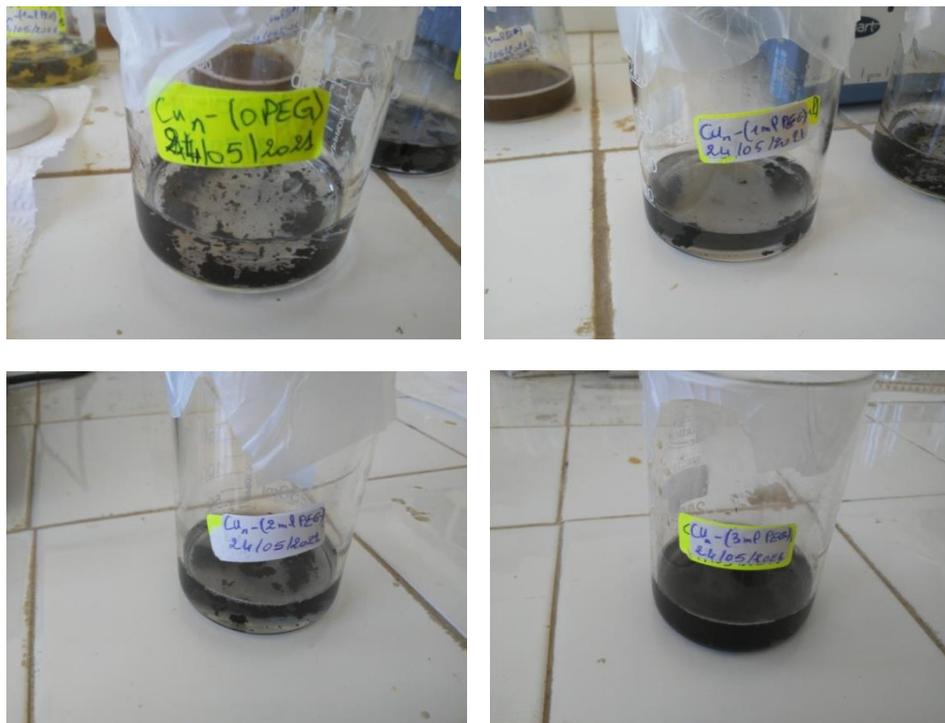


Figure II.7 : Solution contenant des nanoparticules de Cu synthétisée à des concentrations différentes de PEG.

Afin de récupérer ces précipités sous forme de poudres, à l'aide d'une centrifugeuse nous avons pu séparer l'eau et le précipité en deux phases. Par la suite nous avons versé l'eau pour récupérer les poudres et on les a posées dans un réceptacles en verre. Afin d'éliminer les molécules d'eau restantes, ces poudres sont par la suite introduites dans une étuve sous 60°C pendant 24h.

Les poudres récupérées séchées sont ensuite analysées par la diffraction des rayons X (DRX) et la spectrophotométrie infrarouge.

II. 4. Techniques de caractérisation

II.4.1. Spectrophotométrie infrarouge

L'étude des phénomènes d'absorption en infrarouge dans les solides inorganiques, permet d'identifier certains groupements et donner des informations structurales à partir de leurs propriétés vibrationnelles. Le rayonnement infrarouge situé entre 4000 et 400 cm⁻¹ excite des modes de vibration (déformation, élongation) spécifiques et caractéristiques des liaisons chimiques. La comparaison entre le rayonnement incident et celui transmis par l'échantillon permet de déterminer les espèces chimiques qu'il contient.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une technique bien connue permettant l'obtention des informations sur la nature des liaisons chimiques et peut être employée pour l'identification de composés. En effet, cette technique, sensible aux vibrations des liaisons présentant un moment dipolaire, produit des spectres d'absorption dans lesquels la position des bandes est caractéristique des liaisons mises en jeu et dépend de la masse des atomes et de la force des liaisons [60].

La spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR pour *Fourier Transform InfraRed* spectroscopy) est une technique non destructive qui permet d'obtenir des informations sur les liaisons présentes au sein d'un matériau et de les quantifier [61]. Cette technique est basée sur l'interaction d'un rayonnement électromagnétique IR avec le matériau étudié à différentes fréquences [62]. Les composants de base d'un spectromètre FTIR sont représentés schématiquement à la (figure II.8).

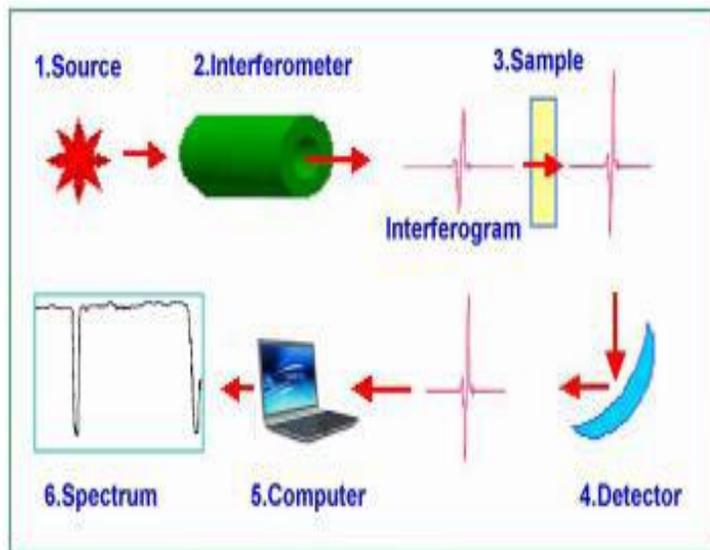


Figure II.8: Illustration schématique d'un système FTIR [63].

Appareillage :



Figure II.9 : Image du spectrophotomètre infrarouge à transformé de Fourier (FT-IR)

II.4.2. Méthode de Rietveld

La méthode de Rietveld permet d'accéder à des informations structurales et microstructurales sur des composés cristallisés. Elle consiste à décrire le diagramme y compris le bruit de fond, la forme, la position et les intensités des raies de diffraction observées pour les différentes phases à l'aide de modèles théoriques. Cette méthode se base sur un affinement

progressif des diagrammes de diffraction par la technique de moindre carrée, [64]. La procédure d'affinement qui minimise la fonction est décrite dans l'équation (1) :

$$M = \sum_i W_i (Y_i - Y_{ci})^2 \quad (1)$$

Où :

Y_i : est l'intensité mesurée au point i.

Y_{ci} : est l'intensité calculée pour le point i.

W_i : est un coefficient dépendant du taux de comptage ($W_i = 1/Y_{ci}$ lors de l'affinement).

La sommation porte sur tous les points de diagramme les intensités calculées sont déterminé par l'équation :

$$Y_{ci} = Y_{bi} + \sum_{\phi=1}^{phase} S \phi \sum_{K=k1}^K J_{\phi k} \cdot L_{P\phi K} \cdot O_{\phi K} M |F_{\phi K}| \Omega_{I\phi k} \quad (2)$$

Où :

- Y_{bi} : est l'intensité du fond continu à la position de θ_i
- S : est un facteur d'échelle, proportionnel à la fraction volumique de chaque phase affinée
- J_k : est le facteur de multiplicité de la raie
- L_{pk} : est le facteur de Lorentz (incluant le facteur de polarisation pour les rayons X).
- O_k : est un facteur de correction décrivant l'orientation préférentielle.
- M : est une fonction empirique de la correction du micro absorption.
- $F_{\phi k}$: est le module du facteur de structure.
- ϕ_i : décrit la fonction d'approche du profil des pics, il représente les effets des paramètres

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons illustré la méthode de synthèse les nanoparticules de Cu. Nous avons également illustré les différentes réactions chimiques qui conduisent à la formation de ces nanoparticules. Les différentes techniques de caractérisation utilisées sont aussi rappelées, telles que la diffraction des rayons X (DRX), la spectrophotométrie Infrarouge, et aussi un bref rappel sur la méthode d'affinement Rietveld.

Chapitre III :

Nanoparticules de Cu et de Cu₂O : Résultats et discussion

III.1. Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter et discuter les résultats obtenus sur les nanoparticules de Cu et de Cu₂O synthétisées sans et avec la présence de la molécule de PEG, en milieu acide de pH=5 et en milieu basique de pH = 12. Les techniques de caractérisation de ces nanoparticules utilisées dans cette étude sont : la diffraction des rayons X pour la détermination de structure cristallographique et la spectrophotométrie infrarouge à transformation de Fourier en mode ATR pour identifier les bandes vibrationnelles présentes en surface entre les nanoparticules de cuivre ou d'oxyde de cuivre et la molécule de PEG.

III.2. Nanoparticules de Cu₂O synthétisées en milieu acide sans et en présence de PEG

III.2.1. Nanoparticules de Cu₂O synthétisées sans PEG en milieu acide (pH=5)

Avant la caractérisation des poudres de Cu et de Cu₂O par la diffraction des rayons X et afin d'éviter toute présence de molécules d'eau, toutes les poudres sont bien séchées dans une étuve pendant plusieurs jours à une température d'environ 60°C. Les poudres des nanoparticules de Cu et de Cu₂O sont par la suite analysées par un diffractomètre.

Les spectres de diffraction des rayons X enregistrés par le diffractomètre sont ensuite traités par le programme X'PertHighScore pour identifier la phase formée. Ensuite la poudre analysée par le programme MAUD (Materials Analysis Using Diffraction). L'objectif de cette analyse est la détermination des paramètres de maille ainsi que la taille des nanoparticules par la méthode d'affinement de Rietveld implémentée dans le programme MAUD.

La recherche dans la base de données COD, *Cristallographie Open Data base*, de la phase cristalline de la poudre analysée a permis d'identifier la phase cubique des nanoparticules d'oxyde de cuivre (Cu₂O)_n de groupe d'espace Pn-3m, N° 224. Le diffractogramme obtenu entre 20° et 80° ainsi que les résultats d'affinement sont illustrés par (figures III.1 et tableau III.1). Ces résultats confirment la formation seulement des nanoparticules d'oxyde sans la formation de la phase cubique des nanoparticules de cuivre (Cu)_n.

Afin de mieux examiner et discuter l'effet de pH du milieu et l'effet de la molécule PEG, les résultats d'affinement des paramètres structuraux et taille des nanoparticules sont regroupés dans les tableau III.13 et III.14.

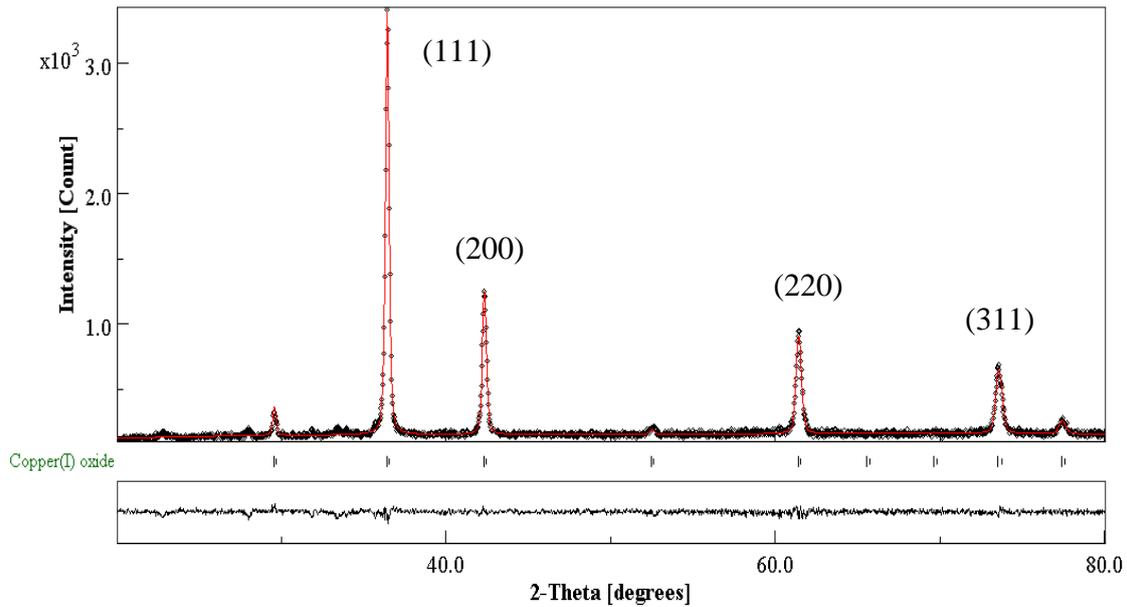


Figure III.1 : Résultats d'analyse du diffractogramme des nanoparticules de Cu_2O (petits cercles noirs) avec le spectre calculé par affinement Rietveld.

Paramètres d'affinement Rietveld:

sig	1.04
Rwp (%)	7.62
Rwpnb (% ,no bkg)	19.29
Rwpnb1 (% ,no bkg rescaled)	8 .29
Rwpnb2 (% ,no bkg rescaled ^2)	4.59
Rb (%)	5.78
Rexp (%)	7.32
# iterations	11
Copper (I) oxide,Weight %	100.0+-0 .0

Taille et paramètres de maille des nanoparticules de Cu_2O

Après affinement de la structure par la méthode Rietveld, les valeurs de sig = 1,041, Rb (%) = 5,78 et de Rexp (%) = 7,32 indiquent la bonne qualité de l'affinement. Cette opération permet notamment de déduire les paramètres de maille et d'estimer la taille moyenne des nanoparticules de Cu_2O , (tableau III.1). La taille moyenne des nanoparticules de Cu_2O est estimée à $100,7 \pm 2$ nm et les paramètres de mailles sont :

$$a=b=c= 4,26(8) \text{ \AA} \quad \text{et} \quad \alpha = 90^\circ$$

Tableau III.1 : Paramètre de maille et taille moyenne des nanoparticules de Cu₂O après affinement Rietveld du diffractogramme.

Paramètre de maille (Å)	Taille moyenne des nanoparticules (nm)
4.26 (8)	100.7 ± 2

III.2.2. Nanoparticules de Cu₂O synthétisées en présence de PEG en milieu acide (pH=5)

Les figures III.2, III.3 et III.4, illustrent respectivement les spectres de diffraction des rayons X des nanoparticules de Cu₂O synthétisées en présence PEG, avec 4ml, 8ml et 12ml enregistrés et affinés par la méthode de Rietveld. L'analyse par le programme MAUD qui utilise la méthode d'affinement de Rietveld confirment la formation des nanoparticules d'oxyde de cuivre de structure cubique et groupe d'espace Pn-3m, N° 224, sans la présence des nanoparticules de cuivre.

a. Nanoparticules de Cu₂O synthétisées en présence de 4ml PEG

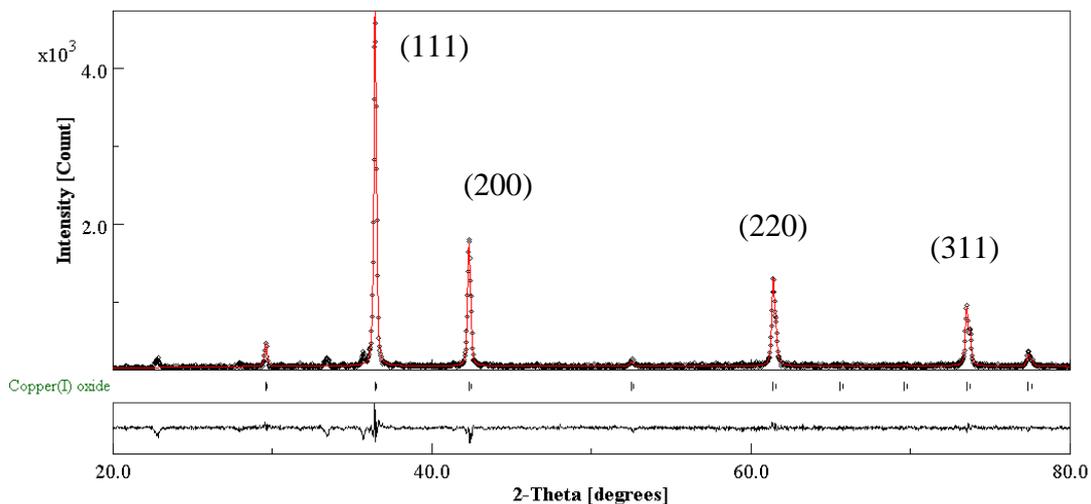


Figure III.2 : Résultats d'analyse du diffractogramme des nanoparticules de Cu₂O synthétisées avec 4ml PEG (petits cercles noirs) avec spectre calculé par affinement Rietveld.

Paramètres d'affinement Rietveld:

sig	1.21
Rwp (%)	8.46
Rwpnb (% ,no bkg)	21.51
Rwpnb1 (% , no bkg rescaled)	11.15
Rwpnb2 (% , no bkg rescaled ^2)	7.47
Rb (%)	6.19
Rexp (%)	6.94
# iteratioons	5
Copper (I) oxide, Weight %	100.0 +- 0.0

Taille et paramètres de maille des nanoparticules de Cu₂O :

Après affinement de la structure par la méthode Rietveld, les valeurs de sig = 1,21, Rb (%) = 6,94 et de Rexp (%) = 6,94 indiquent la qualité de l'affinement des paramètres structurales en présence de 4ml PEG. Cette opération permet notamment de déduire les paramètres de maille et d'estimer la taille moyenne des nanoparticules de Cu₂O, (tableau III.2). La taille moyenne des nanoparticules est estimée à 163,4 ± 3 nm et les paramètres de mailles sont :

$$a=b= c= 4,26(8) \text{ \AA} \text{ et } \alpha=90^\circ$$

Tableau III.2 : Paramètre de maille et taille moyenne des nanoparticules de Cu₂O après affinement Rietveld du diffractogramme, 4ml PEG.

Paramètre de maille (Å)	Taille moyenne des nanoparticules (nm)
4.26 (8)	163.4 ± 3

b . Nanoparticules de Cu₂O synthétisées en présence de 8ml PEG

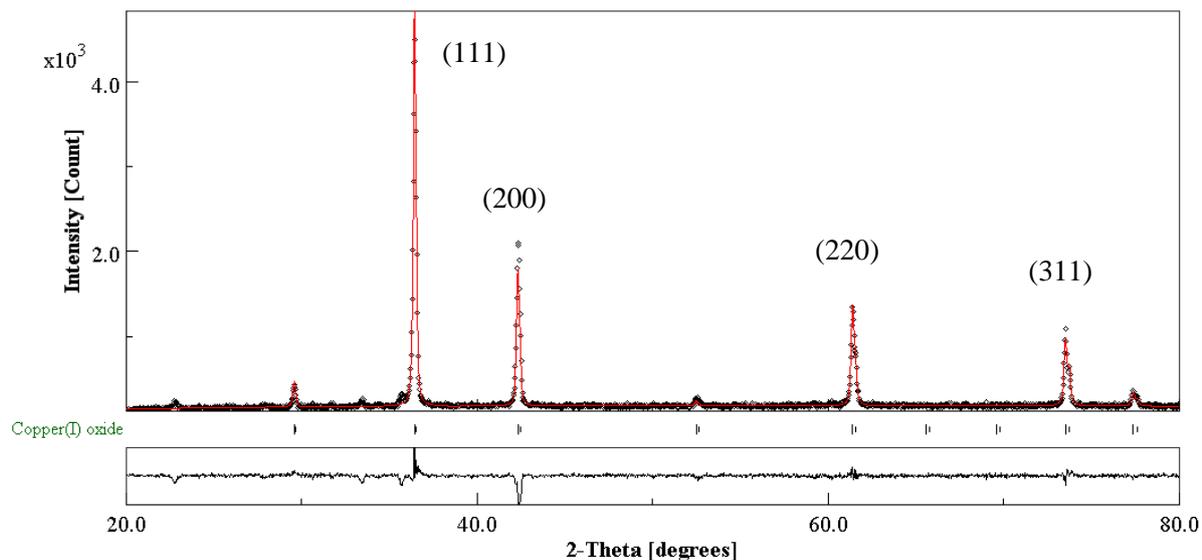


Figure III.3 : Résultats d’analyse du diffractogramme des nanoparticules de Cu₂O synthétisées avec 8ml PEG (petits cercles noirs) avec spectre calculé par affinement Rietveld.

Paramètres d’affinement Rietvel

sig	1.28
Rwp (%)	8.95
Rwpnb (% , no bkg)	22.45
Rwpnb1 (% , no bkg rescaled)	13.67
Rwpnb2 (% , no bkg rescaled^2)	10.88
Rb (%)	6.61
Rexp (%)	6.97
# iterations	4
Copper (I) oxide, weight %	100.0 +-0.0

Taille et paramètres de maille des nanoparticules de Cu₂O :

Après affinement de la structure par la méthode Rietveld, les valeurs de sig = 1,28, Rb (%) = 6,61 et de Rexp (%) = 6,97 indiquent la qualité de l’affinement des paramètres structurales dans le cas de 8ml PEG. Cette opération permet notamment de déduire les paramètres de maille

et d'estimer la taille moyenne des nanoparticules de Cu₂O (tableau 3) . La taille moyenne des nanoparticules est estimée à 172,4 ± 3 nm et les paramètres de mailles sont :

$$a=b=c= 4,26(8) \text{ \AA} \quad \text{et} \quad \alpha=90^\circ$$

Tableau III.3 : Paramètre de maille et taille moyenne des nanoparticules de Cu₂O après affinement Rietveld du diffractogramme, 8 ml PEG.

Paramètre de maille (Å)	Taille des nanoparticules (nm)
4.26 (8)	172.4 ± 3

c. Nanoparticules de Cu₂O synthétisées en présence de 12ml PEG

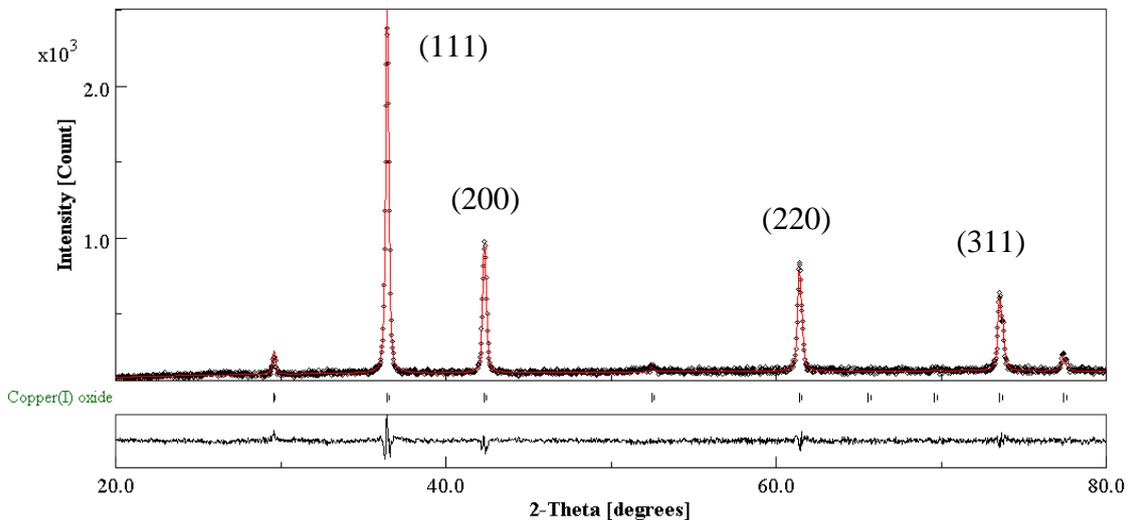


Figure III.4 : Résultats d'analyse du diffractogramme des nanoparticules de Cu₂O synthétisées avec 12ml PEG (petits cercles) avec spectre calculé par affinement Rietveld.

Paramètres d'affinement Rietveld:

sig	0.97
Rwp (%)	8.34
Rwpnb (% , no bkg)	21.63
Rwpnb1 (% , no bkg rescaled)	10.27
Rwpnb2 (% , no bkg rescaled)	7.00
Rb (%)	6.67
Rexp (%)	8.53
# iterations	6
Copper (I) oxide, weight %	100 +- 0.0

Taille et paramètres de maille des nanoparticules de Cu₂O :

Après affinement de la structure par la méthode Rietveld, les valeurs de sig = 0,97, Rb (%) = 6,67 et de Rexp (%) = 8,53 indiquent la qualité de l’affinement des paramètres structurales dans le cas de 12ml de PEG. Cette opération permet notamment de déduire les paramètres de maille et d’estimer la taille moyenne des nanoparticules de Cu₂O (tableau III.4). La taille moyenne des nanoparticules est estimée à 105,3±3 nm et les paramètres de mailles sont :

$$a=b=c= 4,2682 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad \alpha=90^\circ$$

Tableau III.4 : Paramètre de maille et taille moyenne des nanoparticules de Cu₂O après affinement Rietveld du diffractogramme, 12 ml PEG.

Paramètre de maille (Å)	Taille moyenne des nanoparticules (nm)
4.26 (8)	105.3 ± 3

III.3. Nanoparticules de Cu et de Cu₂O synthétisées en milieu basique sans et en présence PEG

Dans cette partie expérimentale, avant de procéder à la synthèse des nanoparticules de cuivre, le pH des solutions est ajusté vers un milieu basique par l’ajout de NaOH. Le pH du milieu de formation des nanoparticules est environ 12.

III.3.1. Nanoparticules de Cu et de Cu₂O synthétisées sans PEG en milieu basique (pH=12)

L’analyse par diffraction des rayons X des poudres formées après mélange des précurseurs montre la formation non seulement des nanoparticules d’oxyde de cuivre mais aussi des nanoparticules de cuivre (Cu)_n. Le milieu basique semble donc favorable à la formation des nanoparticules de cuivre sans même la présence d’un agent stabilisant.

L’analyse qualitative du diffractogramme a permis d’identifier la phase cubique des nanoparticules de cuivre de groupe d’espace Fm-3m (N°225) et de paramètre de maille a=3,61Å. Les nanoparticules d’oxyde de cuivre (Cu₂O)_n sont formées en phase cubique de groupe d’espace Pn-3m (N° 224) de paramètre de maille a = 4,26 Å.

L'analyse quantitative par affinement Rietveld du diffractogramme de la poudre, montre dans ce cas de 0ml PEG, la présence des nanoparticules de cuivre à 45,92% et des nanoparticules d'oxyde de cuivre à 54,08%. Le spectre de diffraction des rayons X obtenu enregistré dans un intervalle de 20° à 80°, (figure III 5).

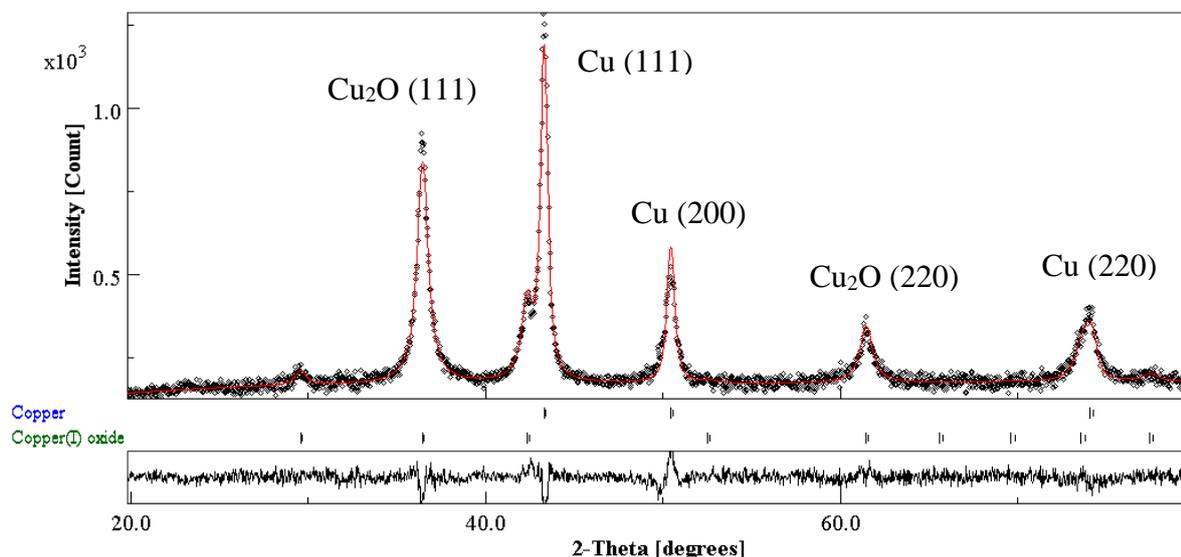


Figure III.5 : Résultats d'analyse du diffractogramme des nanoparticules de cuivre (Cu)_n et d'oxyde de cuivre (Cu₂O)_n formées en milieu basique sans PEG (petits cercles noirs). En rouge le spectre calculé par affinement Rietveld.

Paramètres d'affinement Rietveld :

sig	1.01
Rwp (%)	6.93
Rwpnb (% , no bkg)	20.69
Rwpnb1 (% , no bkg rescaled)	10.23
Rwpnb2 (% , no bkg rescaled ^2)	6.82
Rb (%)	5.53
Rexp (%)	6.81
# iterations	21
Copper (I) oxide, weight %	54.08 +-0
Copper, weight %	45.91 +- 0.60

Taille et paramètre de maille des nanoparticules de Cu et Cu₂O :

Après affinement de la structure par la méthode Rietveld, les valeurs de sig = 1,017, Rb (%) = 5,53 et de Rexp (%) = 6,81 indiquent la qualité de l'affinement des paramètres structurales en milieu basique sans PEG. Cette opération permet notamment de déduire les paramètres de

maille et d'estimer la taille moyenne des nanoparticules de Cu et Cu₂O formées. Ils illustrent les résultats d'affinement Rietveld du diffractogramme, paramètre de maille et taille moyenne des nanoparticules de cuivre (Cu)_n et d'oxyde de cuivre (Cu₂O)_n obtenus après affinement Rietveld du spectre DRX de la poudre formée en milieu basique sans PEG.

D'après ces résultats, l'affinement de Rietveld met clairement en évidence l'effet de pH du milieu sur la nature des nanoparticules formées, présence des deux phases (cuivre et oxyde de cuivre). Ces résultats démontrent également que la formation des nanoparticules de cuivre est quasiment impossible dans un milieu acide. De plus, l'effet de pH sur la taille moyenne des nanoparticules d'oxyde de cuivre (Cu₂O) est important même sans présence de PEG, elle est réduite d'une manière remarquable d'environ 100,7 nm dans le milieu acide à 15.05 ± 1 nm de diamètre en milieu basique. La taille moyenne des nanoparticules de cuivre est de 29.48 ± 2 nm. Les tableau III.5 et III.6 illustrent les paramètres de maille des nanoparticules formées :

Nanoparticules de cuivre (Cu)_n : a=b=c=3,61(6) Å avec : α=90°

Nanoparticules de cuivre (Cu₂O)_n : a=b=c=4,26(6) Å avec : α=90°

Tableau III.5 : Paramètre de maille et taille moyenne des nanoparticules de cuivre (Cu)_n obtenus après affinement Rietveld du spectre DRX de la poudre formée en milieu basique sans PEG.

Paramètre de maille (Å)	Taille moyenne des nanoparticules de Cu (nm)
3.61 (6)	29.48 ± 2

Tableau III.6 : Paramètre de maille et taille moyenne des nanoparticules d'oxyde de cuivre (Cu₂O)_n obtenus après affinement Rietveld du spectre DRX de la poudre formée en milieu basique sans PEG.

Paramètre de maille (Å)	Taille moyenne des nanoparticules de Cu ₂ O (nm)
4.26 (6)	15.05 ± 1

III.3.2. Nanoparticules de Cu et de Cu₂O synthétisées en présence de PEG en milieu basique (pH=12)

Dans cette partie nous allons étudier en milieu basique l'effet de PEG sur les différentes propriétés structurales des nanoparticules de cuivre (Cu)_n et d'oxyde de cuivre (Cu₂O)_n.

Les figures III.6, III.7 et III.8 illustrent les spectres de diffraction des rayons X des nanoparticules de Cu et de Cu₂O synthétisées en présence de la molécule de PEG avec respectivement 1ml, 2ml et 3ml. Les résultats des affinements des propriétés structurales, paramètres de maille et taille moyenne, sont regroupés dans les tableaux III.13 et III.14.

a. Nanoparticules de (Cu)_n et de (Cu₂O)_n synthétisées en présence de 1ml PEG

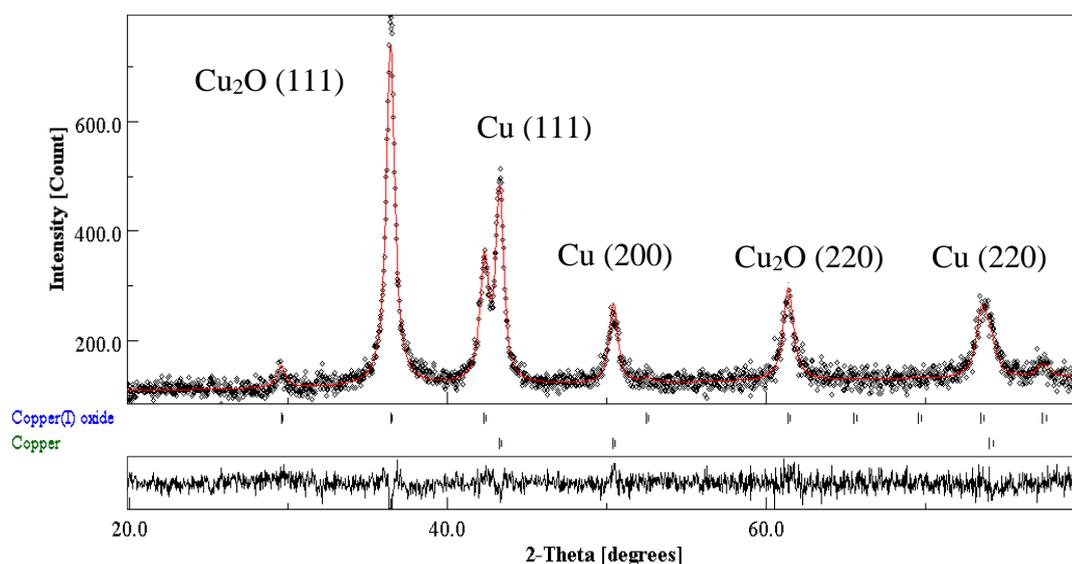


Figure III.6 : Résultats d'analyse du diffractogramme des nanoparticules de cuivre (Cu)_n et d'oxyde de cuivre (Cu₂O)_n formées en milieu basique avec 1ml PEG (petits cercles noirs). En rouge le spectre calculé par affinement Rietveld.

Paramètres d'affinement Rietveld:

sig	0.96
Rwp (%)	7.87
Rwpnb (% , no bkg)	24.70
Rwpnb1 (% , no bkg rescaled)	11.15
Rwpnb2 (% , no bkg rescaled^2)	6.43
Rb (%)	6.18
Rexp (%)	8.12
# iterations	3
Copper, weight %	31.04 +- 0.0
Copper(I) oxide, weight %	68.95 +- 1.56

Taille et paramètres de maille des nanoparticules de Cu et de Cu₂O :

Après affinement des deux structures par la méthode Rietveld, les valeurs de sig = 0,96, Rb (%) = 6,18 et de Rexp (%) = 8,12 indiquent la qualité de l'affinement des paramètres structurales en milieu basique en présence de 1ml PEG. Cette opération permet de déduire notamment les proportions, les paramètres de maille et également d'estimer la taille moyenne des nanoparticules de Cu et Cu₂O formées. Les nanoparticules de cuivre représentent en masse 31,05% et celles d'oxyde de cuivre 68,95%.

La taille moyenne des nanoparticules d'oxyde de cuivre (Cu₂O) présence de 1ml PEG, elle est d'environ 18,1±1 nm et celle des nanoparticules de cuivre est d'environ 23±1 nm. Les tableau III.7 et III.8 illustrent les paramètres de maille des nanoparticules formées :

Nanoparticules de cuivre (Cu)_n : a=b=c=3,61(8)Å avec : α=90°

Nanoparticules de cuivre (Cu₂O)_n : a=b=c=4,26(9)Å avec : α=90°

Tableau III.7: Paramètre de maille et taille moyenne des nanoparticules de cuivre (Cu)_n obtenus après affinement Rietveld du spectre DRX de la poudre formée en milieu basique avec 1ml PEG.

Paramètre de maille (Å)	Taille moyenne des nanoparticules de Cu (nm)
3.61(8)	23±1

Tableau III.8 : Paramètre de maille et taille moyenne des nanoparticules d'oxyde de cuivre (Cu₂O)_n obtenus après affinement Rietveld du spectre DRX de la poudre formée en milieu basique avec 1ml PEG.

Paramètre de maille (Å)	Taille moyenne des nanoparticules de Cu ₂ O (nm)
4.26(9)	18.1±1

b. Nanoparticules de $(Cu)_n$ et de $(Cu_2O)_n$ synthétisées en présence de 2ml PEG

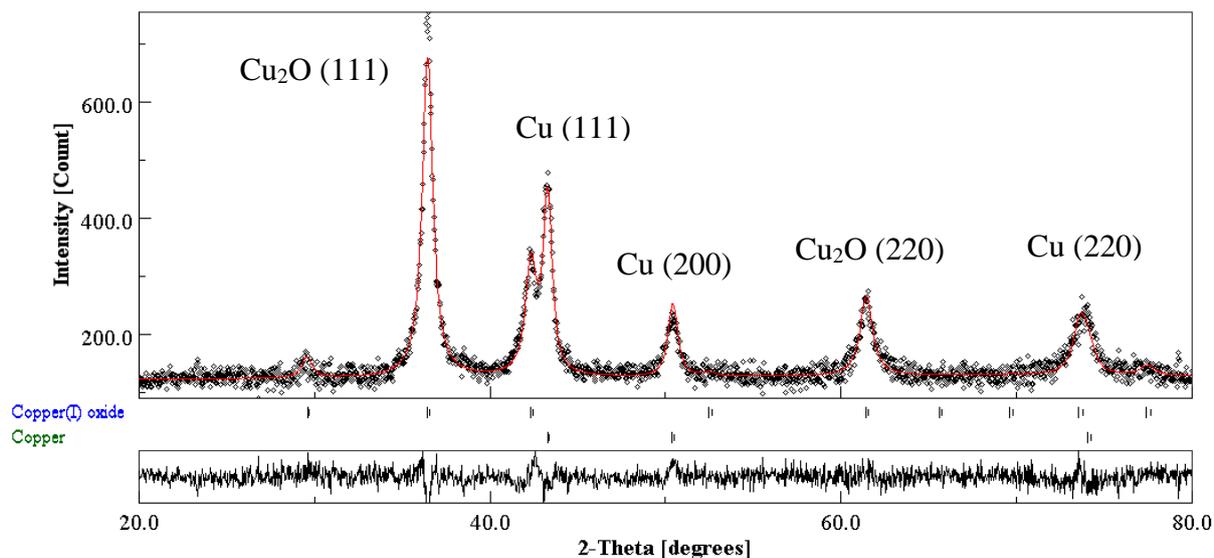


Figure III.7 : Résultats d’analyse du diffractogramme des nanoparticules de cuivre $(Cu)_n$ et d’oxyde de cuivre $(Cu_2O)_n$ formées en milieu basique avec 2ml PEG (petits cercles noirs). En rouge le spectre calculé par affinement Rietveld.

Paramètres d’affinement Rietveld :

sig	0.96
Rwp (%)	7.77
Rwpnb (% , no bkg)	25.70
Rwpnb1 (% , no bkg rescaled)	11.75
Rwpnb2 (% , no bkg rescaled^2)	7.02
Rb (%)	6.17
Rexp (%)	8.06
# iterations	6
Copper, weight %	29.39 +- 0.0
Copper(I) oxide, weight %	70.60 +- 1.77

Taille et paramètres de maille des nanoparticules de Cu

Après affinement des deux structures par la méthode Rietveld, les valeurs de sig = 0,96, Rb (%) = 6,17 et de Rexp (%) = 8,06 indiquent la qualité de l’affinement des paramètres structurales en milieu basique en présence de 2ml PEG. Cette opération permet de déduire notamment les proportions, les paramètres de maille et également d’estimer la taille moyenne des nanoparticules de Cu et Cu_2O formées. Les nanoparticules de cuivre représentent en masse 29,39% et celles d’oxyde de cuivre 70,61%.

La taille moyenne des nanoparticules d'oxyde de cuivre (Cu_2O) présence de 1ml PEG, elle est d'environ $15,5 \pm 1$ nm et celle des nanoparticules de cuivre est d'environ $21,4 \pm 1$ nm. Les tableau III.9 et III.10 illustrent les paramètres de maille des nanoparticules formées :

Nanoparticules de cuivre (Cu)_n : $a=b=c=3,61(8)$ Å avec : $\alpha=90^\circ$

Nanoparticules de cuivre (Cu_2O)_n : $a=b=c=4,26(6)$ Å avec : $\alpha=90^\circ$

Tableau III.9 : Paramètre de maille et taille moyenne des nanoparticules de cuivre (Cu)_n obtenus après affinement Rietveld du spectre DRX de la poudre formée en milieu basique avec 2ml PEG.

Paramètre de maille (Å)	Taille moyenne des nanoparticules de Cu (nm)
3.61(8)	21.4±1

Tableau III.10 : Paramètre de maille et taille moyenne des nanoparticules d'oxyde de cuivre (Cu_2O)_n obtenus après affinement Rietveld du spectre DRX de la poudre formée en milieu basique avec 2ml PEG.

Paramètre de maille (Å)	Taille moyenne des nanoparticules (nm)
4.26(6)	15.5±1

c. Nanoparticules de (Cu)_n et de (Cu_2O)_n synthétisées en présence de 3ml PEG

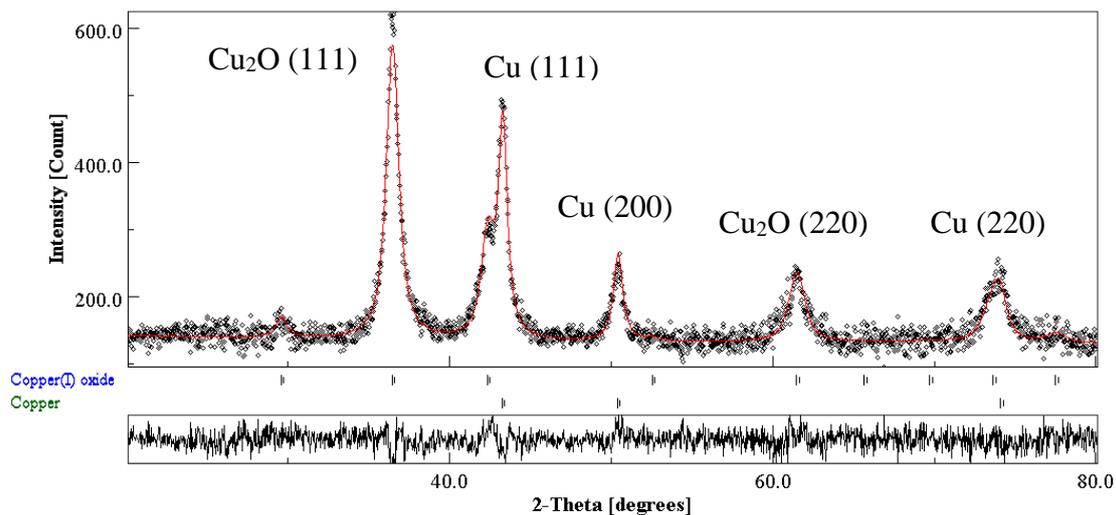


Figure III.8 : Résultats d'analyse du diffractogramme des nanoparticules de cuivre (Cu)_n et d'oxyde de cuivre (Cu_2O)_n formées en milieu basique avec 3ml PEG (petits cercles noirs). En rouge le spectre calculé par affinement Rietveld.

Paramètres d'affinement Rietveld:

sig	0.95
Rwp (%)	7.47
Rwpnb (% , no bkg)	26.05
Rwpnb1 (% , no bkg rescaled	11.62
Rwpnb2 (% , no bkg rescaled^2)	6.63
Rb (%)	5.89
Rexp (%)	7.84
# iterations	12
Copper, weight %	32.44 +- 0.0
Copper(I) oxide, weight%	67.55 +- 1.10

Taille et paramètres de maille des nanoparticules de Cu et de Cu₂O

Après affinement des deux structures par la méthode Rietveld, les valeurs de sig = 0,95, Rb (%) = 5,89 et de Rexp (%) = 7,84 indiquent la qualité de l'affinement des paramètres structurales en milieu basique en présence de 3ml PEG. Cette opération permet de déduire notamment les proportions, les paramètres de maille et également d'estimer la taille moyenne des nanoparticules de Cu et Cu₂O formées. Les nanoparticules de cuivre représentent en masse 32,45% et celles d'oxyde de cuivre 67,55%.

La taille moyenne des nanoparticules d'oxyde de cuivre (Cu₂O) présence de 1ml PEG, elle est d'environ 13,1±1 nm et celle des nanoparticules de cuivre est d'environ 18,4±1 nm. Les tableau III.11 et III.12 illustrent les paramètres de maille des nanoparticules formées :

Nanoparticules de cuivre (Cu)_n : a=b=c=3,61(7)Å avec : α=90°

Nanoparticules de cuivre (Cu₂O)_n : a=b=c=4,26(3)Å avec : α=90°

Tableau III.11 : Paramètre de maille et taille moyenne des nanoparticules de cuivre (Cu)_n obtenus après affinement Rietveld du spectre DRX de la poudre formée en milieu basique avec 3ml PEG.

Paramètre de maille (Å)	Taille moyenne des nanoparticules de Cu (nm)
3.61(7)	18.4±1

Tableau III.12 : Paramètre de maille et taille moyenne des nanoparticules d'oxyde de cuivre (Cu₂O)_n obtenus après affinement Rietveld du spectre DRX de la poudre formée en milieu basique avec 1ml PEG.

Paramètre de maille (Å)	Taille moyenne des nanoparticules de Cu ₂ O (nm)
4.26(3)	13.1±1

Tableau III.13 : Paramètres de maille et taille des nanoparticules d'oxyde de cuivre synthétisées en milieu acide et basique, sans et en présence de PEG.

Nanoparticules d'oxyde de cuivre (Cu ₂ O) _n				
pH du milieu	Molécule de PEG	Paramètre de maille en (Å)	Taille des nanoparticules (nm)	Pourcentage de la phase en masse (%)
Milieu acide pH = 5	Sans PEG	4,2680	100,7	100
	4 ml	4,2680	163,4	100
	8 ml	4,2682	172,4	100
	12 ml	4,2682	105,3	100
Milieu basique pH = 12	Sans PEG	4,2660	15,05	54,08
	1 ml	4,2694	18,1	68,95
	2 ml	4,2665	15,5	70,61
	3 ml	4,2635	13,1	67,55

Tableau III.14 : Paramètres de maille, taille des nanoparticules de cuivre synthétisées en milieu basique, sans et en présence de PEG.

Nanoparticules de cuivre (Cu) _n				
pH du milieu	Molécule de PEG	Paramètre de maille en (Å)	Taille des nanoparticules (nm)	Pourcentage de la phase en masse (%)
Milieu basique pH = 12	Sans PEG	3,6170	29,48	45,92
	1 ml	3,6185	23,0	31,05
	2 ml	3,6184	21,4	29,39
	3 ml	3,6175	18,4	32,45

Les tableaux III.13 et III.14, regroupent les propriétés structurales des nanoparticules de cuivre et d'oxyde de cuivre synthétisées par voie chimique en milieu acide ou en milieu basique avec ou sans PEG. Ces résultats montrent bien que la synthèse chimique par précipitation, même avec présence de PEG, des nanoparticules de cuivre est impossible dans un milieu acide. Ceci est dû à l'oxydation des ions de cuivre (Cu^{2+}) dans ce milieu qui conduit à la formation de l'oxyde de cuivre (Cu_2O). Dans ce milieu, la taille moyenne de ces nanoparticules d'oxyde de cuivre reste relativement grande entre 100 et 172nm. Pour ces nanoparticules, la présence de la molécule PEG (600) n'a pas un grand effet sur la taille. La taille moyenne des nanoparticules de $(\text{Cu}_2\text{O})_n$ la plus élevée est celle calculée en présence de 8ml PEG (172,4 nm), puis diminue à 105,4 nm en présence 12ml PEG.

En milieu basique, $\text{pH}=12$, et en plus de la formation des nanoparticules d'oxyde de cuivre, la méthode de synthèse permet par réduction des ions cuivre (Cu^{2+}) la formation des nanoparticules de cuivre $(\text{Cu})_n$ de taille très réduite inférieure à 30 nm. Les plus petites nanoparticules de cuivre ont été obtenues à 32,45% en présence de 3ml PEG avec une taille de 18,4 nm. Pour ces mêmes conditions, la taille moyenne des nanoparticules d'oxyde de cuivre est la plus petite obtenue à 67,55%.

III.4. Caractérisation infrarouge des nanoparticules de cuivre $(\text{Cu})_n$ et d'oxyde de cuivre (Cu_2O) synthétisées sans et en présence de PEG

L'analyse par spectroscopie infrarouge a été effectuée au sien du laboratoire de recherche (LPCMC) à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge, en mode ATR, modèle Cary 630 FTIR de Ailent Technologies. Les différentes poudres de Cu et de Cu_2O sont broyées minutieusement avant chaque analyse. Pour éviter la contamination des échantillons, un nettoyage à l'éthanol de la surface d'analyse est nécessaire avant chaque analyse.

Les figures III.9 et III.10, illustrent les spectres IR enregistrés en mode ATR des poudres de nanoparticules de cuivre et d'oxyde de cuivre entre 400 et 4000 cm^{-1} . En milieu acide ($\text{pH}=5$) et absence de la molécule PEG, le spectre montre deux principales bandes, une faible bande d'absorption très large dans la gamme des vibrations de la molécule d'eau, présence de la liaison O-H ($2800 - 3500\text{ cm}^{-1}$). La deuxième bande est caractéristique aux nanoparticules d'oxyde de cuivre située entre 500 et 1500 cm^{-1} . En présence de PEG, les mêmes bandes de vibration caractéristique des nanoparticules d'oxyde de cuivre sont observées aux petits nombres d'ondes 1377 cm^{-1} , 1085 cm^{-1} , 864 cm^{-1} , 596 cm^{-1} et 419 cm^{-1} , représentées par un trait en pointillé. En milieu basique, les bandes de vibration caractéristiques à l'interaction

nanoparticules – molécule PEG sont observées aux petits nombres d'ondes inférieures à 1000 cm^{-1} .

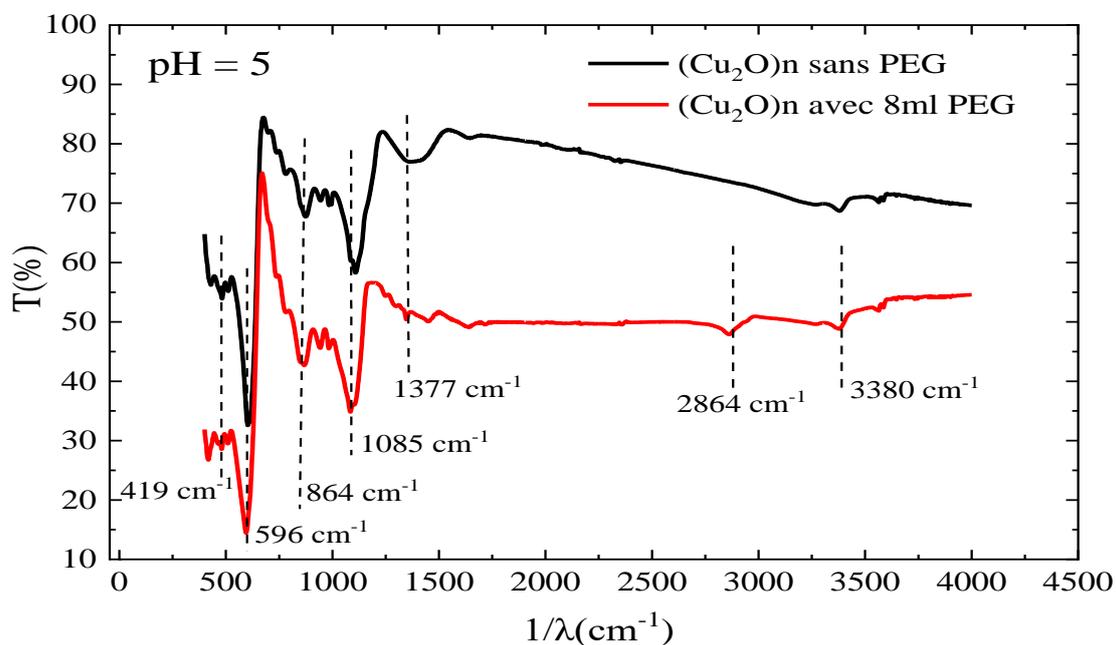


Figure III.9 : Spectre infrarouge ATR des nanoparticules d'oxyde de cuivre (Cu_2O) synthétisées en milieu acide ($\text{pH}=5$) sans et avec 8ml PEG.

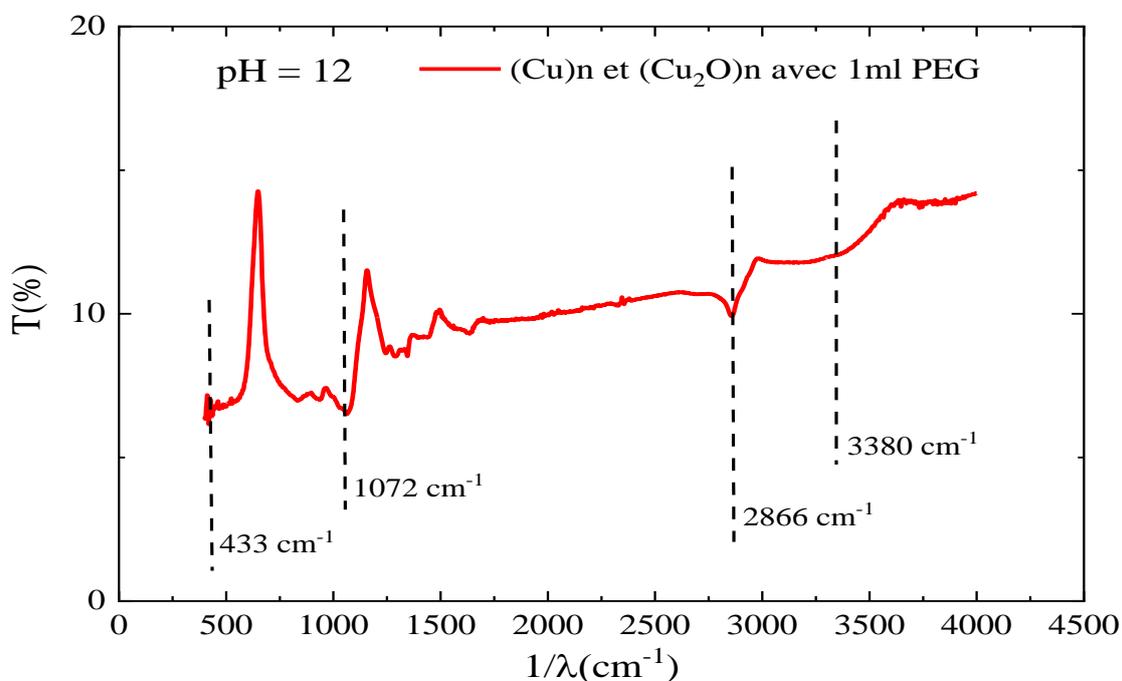


Figure III.10 : Spectre infrarouge (ATR) des nanoparticules de cuivre (Cu)_n et d'oxyde de cuivre (Cu_2O)_n synthétisées en milieu basique ($\text{pH}=12$) sans et avec 1ml PEG.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié les propriétés structurales et vibrationnelles des nanoparticules de cuivre (Cu_n) et d'oxyde de cuivre (Cu_2O_n) en présence du polyéthylène glycol 600 (PEG) comme agent stabilisant. Les nanoparticules formées de cuivre et de d'oxyde de cuivre cristallisent respectivement dans le groupe d'espace Fm-3m (N°225) avec un paramètre de maille $a=3,61(7)\text{Å}$ et dans le groupe d'espace Pn-3m (N° 224) de paramètre de maille $a = 4,26(6)\text{ Å}$. Les résultats de la diffraction des rayons X obtenus sur les différentes poudres montrent l'effet de PEG sur la taille finale des nanoparticules de cuivre et d'oxyde de cuivre. Les nanoparticules de cuivre formées dans ce milieu sont de très petites tailles, environ 29 nm sans PEG, et autour de 20 nm en présence de PEG avec une proportion allant de 30 à 45%. Les nanoparticules d'oxyde de cuivre (Cu_2O) sont obtenues en très petite taille en milieu basique, entre 13 et 15 nm, avec une proportion comprise entre 54 et 70 %.

La spectroscopie infrarouge des nanoparticules de cuivre et d'oxyde de cuivre synthétisées en milieu basique sans et en présence de PEG nous a permis d'observer les bandes de vibration caractéristiques de l'interaction nanoparticules – molécules PEG aux petits nombres d'ondes inférieures à 500 cm^{-1} .

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons synthétisé par voie chimique des nanoparticules de cuivre et d'oxyde de cuivre avec et sans la présence d'une molécule organique comme agent stabilisant. La molécule choisie dans la synthèse est le polyéthylène glycol 600 (PEG). Les précurseurs utilisés sont le sulfate de cuivre (CuSO_4), le Bor hydrure de Sodium (NaBH_4) comme réducteur, le Polyéthylène glycol 600 (PEG) et l'Hydroxyde de Sodium (NaOH) pour ajuster le pH du milieu. Cette méthode de synthèse nous a permis de préparer en milieu basique (pH=12) des nanoparticules de cuivre (Cu)_n et aussi des nanoparticules d'oxyde de cuivre (Cu_2O). Les nanoparticules de cuivre formées dans ce milieu sont de très petites tailles, environ 29 nm sans PEG, et autour de 20 nm en présence de PEG avec une proportion allons de 30 à 45%. Les nanoparticules d'oxyde de cuivre (Cu_2O) sont obtenues en très petite taille en milieu basique, entre 13 et 15 nm, avec une proportion compris entre 54 et 70 %. Contrairement au milieu basique, le milieu acide (pH=5), favorise seulement la formation des nanoparticules d'oxyde de cuivre de taille supérieure à 100 nm.

La caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) nous a permis d'identifier la phase cubique des nanoparticules de cuivre de groupe d'espace Fm-3m (N°225) et de paramètre de maille $a=3,6170\text{Å}$. Les nanoparticules d'oxyde de cuivre (Cu_2O)_n sont formées en phase cubique de groupe d'espace Pn-3m (N° 224) de paramètre de maille $a = 4,2660 \text{Å}$. Les paramètres de mailles, des deux phases, calculés par affinement Rietveld des diffractogrammes sont en très bon accord avec ceux de la littérature.

Les résultats de la diffraction des rayons X montrent l'effet polyéthylène glycol 600 (PEG) sur le mécanisme de formation des nanoparticules de cuivre et leurs propriétés physique. En effet, en milieu basique lorsque la concentration de PEG augmente la taille diminue de 29,48 nm à 18,4 nm. Pour les nanoparticules d'oxyde de cuivre l'évolution de la taille avec l'augmentation de la concentration de PEG est très faible, de 15 nm à 13nm. En milieu acide, la taille des nanoparticules d'oxyde de cuivre augment avec la concentration de PEG jusqu'à 170 nm puis diminue à 105 nm. Cette évolution de la taille peut être expliquée par la diminution de la concentration de PEG dans le volume total utilisé au cours de la synthèse.

L'analyse par spectroscopie infrarouge, en mode ATR, nous a permis d'identifier les liaisons chimiques situées entre 400 et 4000 cm^{-1} des nanoparticules formées. La spectroscopie infrarouge des nanoparticules de cuivre et d'oxyde de cuivre synthétisées en milieu basique sans et en présence de PEG nous a permis d'observer les bandes de vibration caractéristiques à l'interaction nanoparticules – molécules PEG aux petits nombres d'ondes inférieures à 500 cm^{-1} .

En perspective, la synthèse en milieu basique des nanoparticules de cuivre en présence de PEG de concentration encore plus élevée peut conduire à la formation de très petites nanoparticules sans la formation de l'oxyde de cuivre. La synthèse en présence d'un agent stabilisant peut être étendue à d'autres molécules capables de les stabiliser à des tailles de quelques nanomètres seulement, 1 à 4 nm, et d'améliorer considérablement leurs propriétés optiques.

Références



- [1] www.fr/risques/nanomateriaux, « nanomatériaux, nanoparticules ». 09/10/2014
- [2] Rochelle Jr, M. F Spencer, M.G. and Jones, K.L. (2015). Nanotechnology: nature's gift or scientists' brainchild Environmental Science: Nano, 2, 114-119.
<http://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2015/EN/C4EN00145A>
- [3] Sharma, V.K., Filip, J., Zboril, R. and Varma, R.S. (2015). Natural inorganic nanoparticles – formation, fate and toxicity in the environment. Chemical Society Reviews, 44, 8410-8423.
<http://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2015/CS/C5CS00236B>
- [4] Pierre Rabu est directeur de recherche au CNRS et directeur de l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS1).
- [5] C. Delerue, M. Lanno, Nanosci. Technol. (2004)1-299.
- [6] Claude Ostiguy¹, Gilles Lapointe², Yves Cloutier¹, Luc Ménard², Michel Boutin³, Mylène Trottier⁴, Monty Antoun², (les nanoparticules représentent-elles une problématique émergente en hygiène industrielle). Université pierre et marie curie, Paris, France.
- [7] M G Bawendi, Michael Steigerwald, Louis Brus. The Quantum Mechanics of Larger Semiconductor Clusters ("Quantum Dots"), Annual Review of Physical Chemistry (2003) 41(1):477-496.
- [8] K. J. Klabunde, J.Stark, O.Koper, C.Mohs .D.G.Park,S.Decker,Y.Jiang,I.Lagadic ,D. Zhang ,The Journal of Physical Chemistry 100 (1996) 12142
- [9] F. William, S.mith, H.Javad "Fundamentals of solid state engineering" Springer.2e éd. 2006. 154–156.
- [10] E. Cattaruzza, F. D'Acapito, F. Gonella, A. Longo, A. Martorana, G. Mattei, C. Maurizio, D. Thiaudière "GISAXS study of Cu–Ni alloy clusters obtained by double ionimplantation in silicate glasses" Applied crystallography.33.2000.740-743.
- [11] Jiasheng Xu, Dongfeng Xue, Acta. Materialia. 55 (2007) 2397-2406
- [12] B.K. Meyer, A. Polity, D. Reppin, M. Becker, P. Hering, P.J. Klar, T. Sander, C. Reindl, J. Benz, M. Eickhoff, C. Heiliger, M. Heinemann, J. Blaesing, A. Krost, S. Shokovets, C. Mueller, C. Ronning, Phys. Status. Solid. B. 249 (2012) 1487-1509.
- [13]-Q. Zhang, K. Zhang, D. Xu, G. Yang, H. Huang, F. Nie, C. Liu and S. Yang, Prog. Mater. Sci. 60 (2013) 208-337.

- [14] A. Mittiga, E. Salza, F. Sarto, M. Tucci, R. Vasanthi, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 163502-163504.
- [15] W. Siripala, L.D.R.D. Perera, K.T.L. De Silva, J.K.D.S Jayanetti, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 44 (1996) 251-260.
- [16] Y. Nakano, S. Saeki, Shu; T. Morikawa, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 022111-022114.
- [17] J. Xue, Q. Shen, W. Liang, X. Liu, L. Bian, B. Xu, *Surf. Coatings Technol.* 216 (2013) 166–171.
- [18] L. Zhang, L. McMillon, J. McNatt, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 108 (2013) 230–234
- [19] Y. Zhai, H. Fan, Q. Li, W. Yan, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 3232–3236
- [20] E. Roduner, «LA TAILLE COMPTE : POURQUOI LES NANOMATERIAUX SONT DIFFERENTS» *Chem. Soc. Rev.*, vol. 35, pp. 583-592, 2006.
- [21] M Faraday « RELATIONS EXPERIMENTALES DE L'OR ET D'AUTRES METAUX A LA LUMIERE » *Philos. Trans. R. Soc.*, pp. 147,145-181, 1857.
- [22] G. C. Papavassiliou, « PROPRIETES OPTIQUES DE PETITES PARTICULES METALLIQUES INORGANIKES ET ORGANIQUES » *Prog. Solid St. Chem.*, vol. 12, pp. 185-271, 1979.
- [23] Stephan Link, Mostafa A. El-Sayed « Propriétés spectrales et dynamique de relaxation des oscillations électroniques plasmatiques de surface dans les nanodots et nano-nodules d'or et d'argent,» *J.Phys. Chem. B*, vol. 103, n°140, pp. 8410-8426, 1999.
- [24] Rau, R.C. Mon, « APPLICABILITÉ DE MÉTHODES DE ROUTINE D'ANALYSE DE TAILLE DE CRISTALLITE » 1962.
- [25] LS. Birks, H. Friedman, «DETERMINATION DE LA TAILLE DES PARTICULES A PARTIR DE L'ELARGISSEMENT DE LA LIGNE DES RAYONS X,» *J Appl Phys* , 1946.
- [26] (a) T.Chen, S.Chen, S.Sheu, C.Yeh, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 9717-9722. (b) B. G.Ershov, A.Henglein, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 339-343.
- [27] (a) A. Henglein, *Langmuir.* 15 (1999) 6738, (b) A. Henglein, *J. Phys. Chem. B* (2000) 104-1206.
- [28] F. Grieser, M. Ashokkumar, In *Colloids and Colloid Assemblies*, Ed. Caruso, F. 2003, Wiley-VCH, Weinheim.

- [29] (a) K. Wegner, B. Walker, S. Tsantilis, S. E. Pratsinis, *Chem. Eng. Sci.* **57** (2002) 1753. (b) G. Vitulli, *Chem. Mater.* **14** (2002) 1183. (c) S. C. Davis, K. J. Klabunde, *Chem. Rev.* **82** (1982) 153.
- [30] Swihart, M. T. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **8** (2003) 127-133.
- [31] M. L. Rodriguez-Sanchez, M. J. Rodrigues, M. C. Blanco, J. Rivas, M. A. Lopez Quintela, J. *Phys. Chem. B* **109**(2005) 1183-1191.
- [32] Kapoor, S.; Palit, D. K.; Mukherjee, T. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *355*, 383-387.
- [33] Kapoor, S.; Mukherjee, T. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *370*, 83-87.
- [34] Giuffrida, S.; Condorelli, G.; Costanzo, L.; Fragala, I.; Ventimiglia, G.; Vecchio, G. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1260-1266.
- [35] Xu, Q.; Zhao, Y.; Xu, J. Z.; Zhu, J. *Sens. Actuators, A.* **2006**, *114*, 379-386.
- [36] Zhu, H.; Zhang, C.; Yin, Y. *Nanotechnology.* **2005**, *16*, 3079-3083
- [37] Reetz, M. T.; Helbig, W.; Quaiser, S. A. *Electrochemical methods in the synthesis of nanostructured transition metal clusters*; VCH.; Furstner, A.: New-York, **1996**; pp. 279-297.
- [38] Reetz, M. T.; Helbig, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7401-7402.
- [39] Yu, L.; Sun, H.; He, J.; Wang, D.; Jin, X.; Hu, X.; Chen, G. Z. *Electrochem. Commun.* **2007**, *9*, 1374-1381.
- [40] Wang, H.; Huang, Y.; Tan, Z.; Hu, X. *Anal. Chim. Acta.* **2004**, *526*, 13-17.
- [41] Han, W.; Choi, J.; Hwang, G.; Hong, S.; Lee, J.; Kang, S. *Appl. Surf. Sci.* **2006**, *252*, 2832-2838.
- [42] K. Ziegler, R. Doty, K. Johnston, J. Korgel "Hydrothermal Synthesis of Metal Oxide Fine Particles at Supercritical Conditions" *Chem. Soc.* 123.2001.7797 - 7803.
- [43] C. Kitchens, C. Roberts "Copper Nanoparticle Synthesis in Compressed Liquid and Supercritical Fluid Reverse Micelle Systems" *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004, *43*, 6070-6081.
- [44] Ziegler, K.; Doty, R.; Johnston, K.; Korgel, B. J. *Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7797-7803
- [45] Kitchens, C.; Roberts, C. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43*, 6070-6081.
- [46] De Caro, D.; Wally, H.; Amiens, C.; Chaudret, B. J. *Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1891-1892.
- [47] Cokoja, M.; Parala, H.; Schroter, M.; Birkner, A.; Berg, M.; Klementiev, K.; Grunert, W.; Fischer, R. J. *Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2420-2428.

- [48] S. Triboulet. « Etude des effets de deux types de nanoparticules métalliques sur des macrophages murins par une approche protéomique ». Université de Grenoble, 2013. Français
- [49] P.Zhang “ In-situsynthesis of Cu nanoparticles hybridized withcarbon quantum dots spectrum photocatalyst for improvement of photocatalytic H₂evolution”applied catalysis.2017.S0926-3373(17)30068-1.
- [50] D.D. Arhin“elaboration et caractérisation des couche mince” Thèse de doctorat, Université de Trento, Italie, 2006
- [51] Y. Kabouzi, D. B. Graves, E. Castañós-Martínez et M. Moisan, « Modeling of atmospheric-pressure plasma columns sustained by surface waves », Phys. Rev. E (2007) 75:016402
- [52] F.C. Akkari, M. Kanzari, Phys. Status Solidi A. 207 (2010) 1647-1651.
- [53] B.P. Rai, Sol. Cells. 25 (1988) 265-272.
- [54] R.N. Briskman, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 27 (1992) 361-368.
- [55] P.E. de Jongh, D. Vanmaekelbergh, J.J. Kelly, Chem. Commun. (1999) 1069-1070.
- [56] J. Zhang, J. Liu, Q. Peng, X. Wang, Y. Li, Chem. Mater. 18 (2006) 867-871
- [57] H. Xu, W. Wang, W. Zhu, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 13829-13834.
- [58] B. White, M. Yin, A. Hall, D. Le, S. Stolbov, T. Rahman, N. Turro, S. O’Brien, Nano Lett. 6 (2006) 2095-2098.
- [59] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J.M. Tarascon, Nature. 407 (2000) 496-499.
- [60] Noha HAKMEH, Elaboration et caractérisation de luminophores et céramiques optiques IR à base d’(oxy)sulfures, thèse de Doctorat, UNIVERSITÉ DE RENNES 1, (2014).
- [61] Jérémy Barbé, thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie Paris VI, 2013.
- [62] Amandine Andrieux Ledier, thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie Paris VI,2012.
- [63] Said BENRAMACHE, Elaboration et caractérisation des couches minces deZnO dopées cobalt et indium, thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra (2012).
- [64] Melle. BEKHBEKH SOUHILA, Etude structurale par la méthode de Rietveld des précurseurs de faible stabilité thermique, mémoire master université de Constantine, 2012.

Résumé :

Des nanoparticules de cuivre et d'oxyde de cuivre ont été synthétisées par précipitation en présence et en absence de polyéthylène glycol 600 (PEG) comme agent stabilisant. En milieu basique, la caractérisation par diffraction des rayons X suivie par un affinement Rietveld des diffractogrammes confirment la formation de la phase cubique des nanoparticules de cuivre de groupe d'espace Fm-3m (N°225) avec une taille moyenne de 18-30 nm. Les nanoparticules d'oxyde de cuivre (Cu₂O)_n sont formées en phase cubique de groupe d'espace Pn-3m (N° 224) avec une taille moyenne de 13-15nm. Les résultats montrent clairement l'effet du pH du milieu et de la concentration de molécule PEG sur la taille des nanoparticules.

Mots clés :

Nanoparticules de cuivre, Effet de taille, Nanoparticules de métaux nobles, Polyéthylène glycol 600 (PEG).

Abstract:

Copper and copper oxide nanoparticles were synthesized by precipitation with and without the presence of polyethylene glycol 600 (PEG) as a stabilizing agent. In the basic medium, X-ray diffraction characterization followed by Rietveld refinement of the diffractograms confirms the formation of copper nanoparticles in the cubic phase with Fm-3m space group (N°=225) and an average size of 18-30nm. Copper oxide nanoparticles are formed in the cubic phase with Pn-3m space group (N°=224) and an average size of 13-15nm. The results clearly show the effect of pH solution and PEG molecule concentration on the size and of the nanoparticles.

Key words:

Copper nanoparticles, Size effect, Nobles' nanoparticles, Polyethylene glycol 600 (PEG).