### UNIVERSITE CHEIKH ANTA DIOP DE DAKAR



#### FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES

#### DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

## ECOLE DOCTORALE PHYSIQUE-CHIMIE-SCIENCES DE LA TERRE-DE L'UNIVERS ET DE L'INGENIEUR

Formation Doctorale Science et Génie des Matériaux (SGM) Groupe de Physique du Solide et Science des Matériaux (GPSSM) Laboratoire de Photonique Quantique, Energie et Nano-Fabrication (LPQEN)

Année : 2020 Numéro d'ordre : 161

#### THESE DE DOCTORAT

Présentée par

#### Ibrahima Ngom

Etude des propriétés physico-chimiques de nanoparticules d'oxyde de métaux de transition ZnO, NiO et ZrO<sub>2</sub> synthétisées à partir de colorants issus des fleurs, des graines et des feuilles de Moringa oleiféra

#### Soutenue le 19/12/2020 devant le jury composé de

Président :		
Aboubaker Chédikh Bèye	Professeur titulaire	FST/UCAD/Sénégal
Rapporteurs :		
Malek Maaza	Professeur titulaire	iThemba/South Africa
Papa Douta Tall	Professeur titulaire	FST/UCAD/Sénégal
Kharouna Talla	Professeur assimilé	FST/UCAD/Sénégal
Examinateurs :		
Bassirou Lo	Professeur titulaire	FST/UCAD/Sénégal
Oumar Sakho	Professeur assimilé	FST/UCAD/Sénégal
Directeur de thèse :		
Balla Diop Ngom	Professeur assimilé	FST/UCAD/Sénégal

## DÉDICACES

Je dédie cette contribution scientifique à :

- ✓ Mon père Ngor Ngom : que Firdawsi soit sa demeure éternelle
- Ma mère Maïmouna Faye que le Tout Miséricordieux lui accorde une longue vie pleine de santé
- ✓ Mon fils Aliou Ngom décédé en 2019 à l'âge de deux ans qu'il repose en paix au Paradis
- Mes très chères épouses Mingué Tagué et Coumba Faye pour leur entente, leur patience et leur haut niveau de compréhension
- $\checkmark$  Tous mes enfants
- ✓ Mes frères et sœurs
- ✓ Mon cousin Sérigne Fall pour l'éducation qu'il m'a inculquée
- ✓ Tous les autres membres de la famille
- ✓ Mes collègues du Laboratoire de Photonique Quantique Energie et Nano-Fabrication (LPQUEN)

#### REMERCIEMENTS

Au nom d'Allah le Miséricordieux le Tout Miséricordieux. Je rends grâce à Allah pour Tout ce qu'Il a fait pour nous.

Je tiens à remercier du fond de mon cœur, tous ceux qui, de près ou de loin ont contribué à ma formation et à l'élaboration de ce document.

J'adresse naturellement mes premiers remerciements à notre cher **Professeur Aboubaker Chédikh Bèye**, pour sa générosité, ses conseils surtout en année de maitrise (PC) et son soutien sans faille en l'occurrence sur mon cursus de recherches doctorales. Que le Bon Dieu vous le rétribue au centuple de votre espérance.

Je remercie mon vaillant directeur de thèse **Professeur Balla Diop Ngom** de la confiance qu'il a portée sur ma modeste personne pour conduire ce projet. Il ne ménage aucun effort pour la réussite des étudiants. Il n'a jamais cessé de nous accompagner, de nous donner des directives et de nous prodiguer des conseils. Vous êtes une référence, un miroir pour nous, les jeunes chercheurs du Sénégal, de l'Afrique et du monde entier. Vous contribuez inlassablement à l'épanouissement de l'humanité toute entière. Qu'Allah vous accorde longue vie et pleins de succès dans vos projets. Mes remerciements vont aussi à l'endroit de **Professeur Oumar Sakho**, qui depuis toujours reste un guide. Merci bien de l'encadrement et des conseils.

Je remercie également mon superviseur au laboratoire de recherche iThemba LABs en Afrique du Sud. Je veux nommer le **Professeur Malek Maaza** qui nous a facilité le périple et les travaux de recherche dans ce laboratoire. Il nous a accordé la bourse en tant qu'étudiant d'U2ACN2 (Unesco-Unisa Africa Chair in Nanoscience and Nanotechnology) qui est une Chaire de L' UNESCO basée à UNISA (University of South Africa). A travers lui je remercie sincèrement mon sponsor DAAD (l'Office Allemand d'Echanges Universitaires), la Chaire de l'UNESCO et iThemba LABs/NRF (National Research Fundation) pour leur soutien financier.

Cela me permet aussi de remercier tout le staff de mon laboratoire d'accueil iThemba LABs. Mention spéciale à ceux du département MRD (Material Research Department) pour l'environnement favorable et sécurisé, instauré en règle de conduite. A sa tête **Dr Nkosi** le chef de Département, **Dr Rémy Bucher** pour sa disponibilité et sa promptitude dans la délivrance des résultats de caractérisations DRX au quotidien, **Dr Juliet Sackey** pour son soutien moral et les appuis notamment en caractérisations optiques, **Dr Khamlich Saleh** pour son encadrement aux pratiques expérimentales, **Dr Christine** pour ses appuis en langue anglaise et ses conseils, **Furqan** qui nous a initié à la biosynthèse, **Hamza** pour ses appuis à la collecte de données et à leur traitement. En un mot je remercie tous les post docs, les membres du staff et les étudiants de MRD.

Je remercie l'ensemble des membres du jury qui ont accepté d'apporter un jugement sur cette modeste contribution scientifique. A commencer par le Professeur Aboubaker Chédikh Bèye qui a accepté de présider ce jury, des professeurs Malek Maaza, Papa Douta Tall et Kharouna Talla qui ont accepté d'en être les rapporteurs et les professeurs Bassirou Lo et Oumar Sakho qui ont accepté d'être les examinateurs.

Je remercie mes parents pour la bonne éducation qu'ils m'ont octroyée. Mon cousin, conseiller et guide de tous les temps **Sérigne Fall**, vraiment merci.

Je ne peux pas oublier mes charmantes épouses **Mingué Tagué** et **Coumba Faye**, merci de la patience. Ce n'est pas facile de ne pas voir son mari pendant une dizaine de mois.

Je remercie tous mes frères et sœurs qui me poussent et m'encouragent à aller toujours de l'avant. Vos conseils ne sont pas tombés dans l'oreille d'un sourd. Mention spéciale à mes frères Mamadou Ngom, Sérigne Cheikh Ngom, Abdoulaye Ngom, Aliou Faye, Diégane Tine pour ne citer que ceux-là.

Je tiens à remercier sincèrement ma sœur **Dr. Mme Fall** dite **Ndèye Maty Ndiaye** qui m'a épaulé depuis la première année de master. Sans toi ce travail ne connaitrait pas jour ni arriverait à terme. Que le Tout Puissant t'assiste et t'accorde le meilleur pour toi et toute la famille. Je remercie également mes collègues étudiants **Moussa Bakayoko**, **Adama Fall**, **Ndèye Fatou Sylla**, **Samba Sarr** pour la complémentarité dans les recherches et les échanges. Je remercie tous les post docs et étudiants du Laboratoire de Photonique Quantique Energie et Nanofabrication de l'Université Cheikh Anta Diop de Dakar. Je remercie également mon frère **Mbaye Diouf** pour la correction française du manuscrit.

### RESUMÉ

Cette contribution scientifique traite de la biosynthèse de trois oxydes de métaux de transition l'oxyde de nickel (NiO), l'oxyde de zinc (ZnO) et l'oxyde de zirconium (ZrO<sub>2</sub>) à partir des solutions de colorants issues des fleurs, des graines et des feuilles de *Moringa oleiféra*. Le but principal de cette recherche est de voir si ces trois parties de la plante produisent des nanoparticules de propriétés physiques similaires. En d'autres termes s'il y a une quelconque différence sur l'utilisation d'une telle ou telle autre partie de la même plante pour faire la biosynthèse d'oxydes métalliques. En effet, il est vraiment important de bien choisir une biomasse adéquate pour parvenir à des produits de synthèse avec des propriétés escomptées.

Afin de mener une comparaison objective entre les trois parties de la plante, la même procédure expérimentale et les mêmes quantités de biomasses et aussi de précurseurs ont été adoptées. Le nitrate de nickel hexahydraté Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, le nitrate de zinc hexahydraté Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O et l'oxynitrate de zirconium (IV) octahydraté ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O sont les précurseurs qui ont servi respectivement aux synthèses de NiO, ZnO et ZrO<sub>2</sub>. Trois synthèses sont faites pour chaque oxyde, avec les fleurs, les graines et les feuilles de *Moringa oleiféra*. Tous les échantillons synthétisés sont séchés dans une étuve électrique à 100 °C. Ensuite ceux du NiO et du ZnO sont calcinés à 500 °C dans un four ouvert à l'air pendant 2 h alors que ceux du ZrO<sub>2</sub> sont calcinés à 700 °C pendant 2 h. Les propriétés structurales sont étudiées par la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourrier (FTIR) et la spectroscopie Raman. Les propriétés morphologiques sont caractérisées par la microscopie électronique à Balayage (MEB) et la microscopie électronique en transmission (MET). Quant aux propriétés optiques elles sont caractérisées par la spectroscopie ultraviolette–Visible–proche infrarouge et la spectroscopie de photoluminescence (PL).

Les nanoparticules NiO@fleurs, NiO@graines et NiO@feuilles obtenues respectivement à partir des colorants issus des fleurs, des graines et des feuilles de *Moringa oleiféra* ont des tailles de cristallites respectives de 20 nm, 22 nm et 21 nm avec la même bande interdite de 3,42 eV. Cependant, les nanoparticules de NiO@fleurs sont plus agglomérées et plus compactes avec des surfaces plus lisses. Quant à celles de NiO@graines, elles sont hautement coalescentes alors que celles de NiO@feuilles forment des microcavités irrégulièrement interconnectées avec des nanograins distribués de façon homogène. Les résultats sur l'étude des propriétés des échantillons de ZnO ont révélé que les nanoparticules de ZnO@fleurs, ZnO@graines et ZnO@feuilles avaient respectivement des tailles de cristallite de 13,2 nm, 13,9 nm et 10,8 nm avec des bandes interdites de 3,22 eV, 3,25 eV et 3,30 eV. Toutes les nanoparticules sont

sphériques et agglomérées avec des surfaces plus ou moins lisses parsemées de microcavités de différentes formes et des diamètres variés. Cependant une anisotropie de forme est notée au sein de l'échantillon ZnO@graines où des nanoparticules sous forme de feuillets coexistent avec celles de forme sphérique. En ce qui concerne les nanoparticules de ZrO<sub>2</sub>, elles ont comme taille de cristallite 8,91 nm, 8,81 nm et 5,22 nm respectivement pour ZrO<sub>2</sub>@fleurs, ZrO<sub>2</sub>@graines et ZrO<sub>2</sub>@feuilles. Toutes les particules sont quasi-sphériques, plus ou moins agglomérées avec des surfaces présentant des fissures. Les nanoparticules de ZrO<sub>2</sub>@feuilles se présentent sous forme de nanograins denses et peu agglomérées alors que celles de ZrO<sub>2</sub>@graines sont plus poreuses.

Tous les résultats précédents montrent que les nanoparticules synthétisées à partir des feuilles de Moringa oleiféra présentent des tailles faibles, des formes sphériques et sont moins agglomérées avec une distribution de taille plus homogène. Une étude des propriétés physiques des trois oxydes est alors conduite en faisant varier la température de calcination des échantillons obtenus par synthèse avec les feuilles de *Moringa oleiféra*. Les températures de calcination des échantillons de NiO et de ZnO sont 400 °C, 500 °C, 600 °C et 700 °C alors celles du ZrO<sub>2</sub> sont 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C et 900 °C. Les résultats montrent globalement que la taille des cristallites augmente avec la température de calcination et que la bande interdite évolue vers celle du matériau massif.

L'ensemble de ces résultats montre d'une part la production de nanoparticules par une méthode verte, rapide, non toxique et pas chère et d'autre part la possibilité d'utilisation des trois parties du *Moringa oleiféra*, à savoir les fleurs, les graines et les feuilles. Néanmoins une préférence est portée sur les feuilles.

Les nanoparticules ainsi bio-synthétisées pourraient être utilisées dans de nombreuses applications comme le traitement des eaux usées, les dispositifs de stockage d'énergie électrique, les nano fluides caloporteurs, le traitement de maladies etc...

*Mots clés* : Nanoparticules, biosynthèse, Moringa oleiféra, NiO, ZnO, ZrO<sub>2</sub>, propriétés physiques

#### ABSTRACT

This contribution reports on the biosynthesis of transitional metal oxides including nickel oxide (NiO), zinc oxide (ZnO) and zirconium oxide ( $ZrO_2$ ) using extracts from the flowers, the seeds and the leaves of Moringa oleifera. The aim of this research was to study the physical properties of each metal oxide as a function of the different parts from the Moringa oleifera (the flowers, the seeds and the leaves). In this regard, the NiO nanoparticles (NiO@flowers, NiO@seeds and NiO@leaves) were synthesized using the nickel nitrate hexahydrate Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O as a precursor. Likewise, the same procedure was adopted for the preparation of ZnO (ZnO@flowers, ZnO@seeds and ZnO@leaves) and ZrO2 nanoparticles (ZrO2@flowers,  $ZrO_2(a)$  seeds and  $ZrO_2(a)$  leaves) using the zinc nitrate hexahydrate  $Zn(NO_3)_2.6H_2O$  and the zirconium oxynitrate octahydrate ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O, respectively. All the samples are dried in an electric oven at 100 °C and then annealed in air using an open furnace for 2 h. The NiO and ZnO samples are annealed at 500 °C while the ZrO<sub>2</sub> nanoparticles are annealed at 700 °C. The structural properties of the materials are investigated via X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and Raman spectroscopy analysis. The morphological properties are investigated by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) technics. Ultraviolet - visible - near infrared spectroscopy (UV-Vis-NI) and photoluminescence spectroscopy (PL) techniques were used for the optical measurements.

For NiO nanoparticles, the structural analysis showed the formation of a pure-cubic single Bunsenite phase with an average crystallite size of 18.5 nm for NiO@flowers, 29.0 nm for NiO@seeds, and 21.7 nm for NiO@leaves. The SEM analysis revealed that NiO@flowers nanoparticles displayed a non-uniform morphology with spherically agglomerated nanocrystals, which are flat and more compact than the other materials. For the NiO@seeds, the nanoparticles exhibited highly coalescent nanograins while the NiO@leaves show irregular connected microcavities with small nanograins. The band gap determined from diffuse reflectance UV-Visible and confirmed by the photoluminescence analysis was found to be 3.42 eV for all NiO samples. In the other hands, the average crystallite sizes of ZnO-NPs calculated via X-rays diffraction analysis are found to be 13.2 nm, 13.9 nm, and 10.8 nm for ZnO@flowers, ZnO@seeds, and ZnO@leaves respectively while they band gap values derived from Tauc approximation are 3.22, 3.25 and 3.30 eV. From the photoluminescence analysis at room temperature, a broad band in the visible centered around 450 nm is obtained for all the zinc oxide nanoparticles. The SEM analysis show that all the particles are spherical and agglomerated with smooth surfaces dotted with microcavities of different shapes and varying diameters. All the nanoparticles are spherical and agglomerated with more or less smooth surfaces dotted with microcavities of different shapes and varying diameters. However, a shape anisotropy is noted within the ZnO@seeds sample where nanoparticles in the form of sheets coexist with the spherical one. In the case of ZrO<sub>2</sub> samples, the structural analysis shows the formation of tetragonal zirconium oxide nanocrystalline with a crystalline size of 8.91 nm, 8.81 nm and 5.22 nm for ZrO<sub>2</sub>@flowers, ZrO<sub>2</sub>@seeds, and the ZrO<sub>2</sub>@leavess, respectively. The SEM analysis revealed that all the particles are quasi-spherical and agglomerated with micro fissures at the surfaces. The morphology of ZrO<sub>2</sub>@seeds depicted the presence of microcavities while ZrO<sub>2</sub>@leaves nanoparticles are formed of nanograins homogeneously dispersed. The PL were characterized by intense emission bands in the visible range and centered at 493 nm (2.52 eV) for ZrO<sub>2</sub>@flowers and ZrO<sub>2</sub>@leaves and 512 nm (2.42 eV) for ZrO<sub>2</sub>@seeds.

All the previous results show that the nanoparticles synthesized from the leaves of *Moringa oleifera* have small sizes, spherical shapes and are less agglomerated with a more homogeneous size distribution.

Furthermore, the effect of the annealing temperature on the physical properties of the nanoparticles synthesized from the leaves of *Moringa oleifera* is conducted for the three oxides. The annealing temperatures of the NiO and ZnO samples are 400 °C, 500 °C, 600 °C and 700 °C while those of ZrO<sub>2</sub> are 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C and 900 °C. The results show that the crystallite size increases with the annealing temperature and also the band gap evolves towards that of the bulk material.

This study demonstrate the efficiency of the flowers, the seeds and the leaves of *Moringa oleifera* for the biosynthesis of metal oxide nanoparticles. However, the best results were obtained with the leaves. The nanoparticles thus bio-synthesized could be used in many applications such as wastewater treatment, energy storage devices, heat transfer fluids, treatment of diseases, etc.

Keywords: Nanoparticles, biosynthesis, Moringa oleifera, NiO, ZnO, ZrO<sub>2</sub>, physical properties

## TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACES	i
REMERCIEMENTS	ii
RESUMÉ	iv
ABSTRACT	vi
TABLE DES MATIÈRES	viii
LISTE DES FIGURES	xii
LISTE DES TABLEAUX	XV
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
CHAPITRE I : Etude bibliographique des nanoparticules de ZrO <sub>2</sub> , ZnO	) et NiO5
I. 1. Introduction	5
I. 2. Propriétés générales de l'oxyde de zirconium	5
I. 2. 1. Propriétés structurales	6
I. 2. 1. 1 Phase cubique	6
I. 2. 1. 2 Phase quadratique ou tétragonale	7
I. 2. 1. 3. Phase monoclinique	7
I. 2. 2. Propriétés mécaniques	9
I. 2. 3. Propriétés chimiques	
I. 2. 4. Propriétés électriques	11
I. 2. 5. Propriétés thermiques	11
I. 2. 6. Propriétés optiques et catalytiques	
I. 2. 7. Stabilisation de l'oxyde de zirconium	
I. 2. 7. 1. Définition	
I. 2. 7. 2. Stabilisation par dopage	
I. 2. 7. 3. Stabilisation par diminution de la taille	
I. 3. Propriétés générales de l'oxyde de zinc	
I. 3. 1. Propriétés structurales	
I. 3. 1. 1. Phase Würtzite	
I. 3. 1. 2. Phase zinc blende	
I. 3. 1. 3. Phase Rock Salt	
I. 3. 2. Propriétés chimiques	
I. 3. 3. Propriétés électriques	
I. 3. 4. Propriétés optiques et catalytiques	
I. 4. Propriétés générales de l'oxyde de nickel	

I. 4. 1. Propriétés structurales2		
I. 4. 2. Propriétés magnétiques		
I. 4. 3. Propriétés chimiques	27	
I. 4. 4. Propriétés électriques		
I. 4. 5. Propriétés optiques et catalytiques	29	
I. 5. Applications des nanoparticules de ZrO2, ZnO et NiO		
I. 5. 1. Applications des nanoparticules de ZrO <sub>2</sub>		
I. 5. 2. Applications des nanoparticules de ZnO		
I. 5. 3. Applications des nanoparticules de NiO		
I. 6. Conclusion		
CHAPITRE II : Généralités sur le Moringa	41	
II. 1. Introduction	41	
II. 2. Différentes espèces de Moringa	41	
II. 3. Principales molécules bioactives dans le Moringa oleiféra		
II. 3. 1. Composition dans les fleurs	43	
II. 3. 2. Composition dans les graines		
II. 3. 3. Composition dans les feuilles	46	
II. 4. Quelques applications du Moringa oleiféra	47	
II. 4. 1. Applications médicales	47	
II. 4. 2. Applications alimentaires		
II. 4. 3. Applications cosmétiques		
II. 4. 4. Applications dans la purification de l'eau	49	
II. 5. Conclusion	50	
CHAPITRE III : Techniques expérimentales de synthèse		
III. 1. Introduction		
III. 2. Biosynthèse		
III. 2. 1. Biosynthèse à partir des champignons	53	
III. 2. 2. Biosynthèse à partir des algues5		
III. 2. 3. Biosynthèse à partir des plantes5		
III. 3. Méthode Sol-gel		
III. 4. Méthode hydrothermale	58	
III. 5. Conclusion	59	
CHAPITRE IV : Techniques de caractérisation	61	
IV. 1. Introduction	61	
IV. 2. Diffraction des rayons X (DRX)	61	

IV. 2. 1. Principe	61
IV. 2. 2. Dispositif expérimental	62
IV. 2. 3. Détermination des distances interréticulaires et des paramètres de maille	62
IV. 2. 4. Détermination de la taille des cristallites	63
IV. 3. Microscopie électronique à balayage (MEB)	64
IV. 3. 1. Principe	64
IV. 3. 2. Dispositif expérimental	65
IV. 3. 3. Analyse des données	65
IV. 4. Microscopie électronique en transmission (MET)	66
IV. 4. 1. Principe	66
IV. 4. 2. Dispositif expérimental	66
IV. 4. 3. Préparation des échantillons	67
IV. 4. 4. Analyse des données	67
IV. 5. Spectroscopie Ultraviolette-Visible-Proche infrarouge (UV-Vis-IR)	68
IV. 5. 1. Principe	68
IV. 5. 2. Dispositif expérimental	68
IV. 5. 3. Détermination de la largeur de la bande interdite	69
IV. 6. Spectroscopie Raman	70
IV. 6. 1. Principe	70
IV. 6. 2. Dispositif expérimental	71
IV. 6. 3. Applications	72
IV. 7. Spectroscopie de Photoluminescence	73
IV. 7. 1. Principe	73
IV. 7. 2. Dispositif expérimental	73
IV. 8. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	74
IV. 8. 1. Principe	74
IV. 8. 2. Dispositif expérimental	75
IV. 8. 3. Analyse des données	76
IV. 9. Conclusion	77
CHAPITRE V : Etudes expérimentales, résultats et discussion	79
V. 1. Introduction	79
V. 2. Détails expérimentaux	79
V. 2. 1. Préparation des colorants	79
V. 2. 2. Biosynthèse des nanoparticules	80
V. 2. 3. Caractérisation des échantillons	

V. 3. Résultats et discussion	
V. 3. 1 Résultats des synthèses avec les fleurs, les graines et les feuilles d	le Moringa
oleiféra	
V. 3. 1. 1. Résultats du NiO	
V. 3. 1. 2. Résultats du ZnO	
V. 3. 1. 3. Résultats du ZrO <sub>2</sub>	
V. 3. 2. Résultats des synthèses avec les feuilles de Moringa oleiféra pou	ır différentes
températures de calcination	
V. 3. 2. 1. Résultats du NiO	
V. 3. 2. 2. Résultats du ZnO	
V. 3. 2. 3. Résultats du ZrO <sub>2</sub>	
V. 4. Conclusion	
Conclusion générale et perspectives	
Références	

## **LISTE DES FIGURES**

Figure I-1 Géométries et structures des trois phases stables de l'oxyde de zirconium : les sphères
bleues correspondent aux atomes de Zr et les sphères roses aux atomes O [21]7
Figure I-2 Transformation de phases tétragonale/monoclinique de l'oxyde de zirconium en fonction
de la température [25]8
Figure I- 3 Diagramme de phase binaire du système $ZrO_2 - YO_{1,5}$
Figure I- 4 Schémas des trois phases de l'oxyde de zinc [51] : les sphères grises représentent les
atomes Zn et les sphères noires les atomes O
Figure I- 5 Structure de bande du ZnO
<b>Figure I- 6</b> Diagramme de bande d'énergie du ZnO et niveaux des défauts [64]
Figure I- 7 Mécanisme de la photocatalyse [75]24
<b>Figure I-8</b> Structure cristalline de la phase cubique de l'oxvde de nickel
Figure I-9 Structure de bande de NiO calculée en LDA + U pour U = 5 eV pour différentes directions
de haute symétrie de la zone de Brillouin [95]
Figure IV- 1 Photographie du dispositif expérimental de la DRX62
Figure IV- 2 Schéma du principe de la loi de Bragg63
Figure IV- 3 Représentation graphique du dispositif de la microscopie électronique à balayage
couplée à un spectromètre de rayons X à dispersion d'énergie65
Figure IV- 4 Représentation graphique de la colonne d'un microscope électronique en transmission en
mode diffraction (à gauche) et en mode image (à droite) [244]
Figure IV- 5 Représentation graphique du principe de la spectroscopie UV-Visible-NI (à gauche) et
photographie du dispositif (à droite)
<b>Figure IV- 6</b> Représentation graphique du principe de la spectroscopie Raman (à gauche) et
photographie du dispositif (à droite)
<b>Figure IV-</b> 7 Photographie du dispositif de la spectroscopie de Photoluminescence
<b>Figure IV- 8</b> Photographie du dispositif de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier75
<b>Figure V-1</b> Représentation schématique des différentes étapes de la biosynthèse des nanoparticules de
NiO à partir des fleurs, des graines et des feuilles de Moringa oleiféra
Figure V- 2 Représentation photographique du four utilisé pour la calcination
<b>Figure V- 3</b> Spectres DRX des nanoparticules de NiO synthétisées à partir des fleurs, des graines et
des feuilles de <i>Moringa oleiféra</i> et calcinées à 500 °C pendant 2 h
<b>Figure V- 4</b> Images MEB et histogrammes de distribution de taille des nanoparticules de NiO
synthétisées à partir des fleurs, des graines et des feuilles de <i>Moringa oleiféra</i> et calcinées à 500 °C
pendant 2 h : (a, b, g) NiO@fleurs. (c, d, h) NiO@graines. (e, f, i) NiO@feuilles
<b>Figure V- 5</b> Images MET des nanoparticules de NiO synthétisées à partir des fleurs, des graines et des
feuilles de <i>Moringa oleiféra</i> et calcinées à 500 °C pendant 2 h : (a, b,) NiO@fleurs, (c, d)
NiO@graines. (e. f) NiO@feuilles
<b>Figure V- 6</b> Spectres Raman des nanoparticules de NiO synthétisées à partir des fleurs, des graines et
des feuilles de <i>Moringa oleiféra</i> et calcinées à 500 °C pendant 2 h
<b>Figure V-7</b> Spectres FTIR des nanoparticules de NiO synthétisées à partir des fleurs, des graines et
des feuilles de <i>Moringa oleiféra</i> : (a) échantillons non calcinés et (b) échantillons calcinées à 500 °C
pendant 2 h
<b>Figure V- 8</b> Spectres UV-Visible des panoparticules de NiO synthétisées à partir des fleurs des
graines et des feuilles de <i>Moringa oleiféra</i> et calcinées à 500 °C pendant 2 h
<b>Figure V-9</b> Largeur de bande interdite des nanoparticules de NiO synthétisées à partir des fleurs des
graines et des feuilles de <i>Moringa oleiféra</i> et calcinées à 500 °C pendant 2 h92

<b>Figure v</b> - to spectres de FL des nanoparticules de NIO synthetisées à partir des neurs, des graines et
des feuilles de Moringa oleiféra et calcinées à 500 °C pendant 2 h
Figure V- 11 Spectres DRX des nanoparticules de ZnO synthétisées à partir des fleurs, des graines et
des feuilles de Moringa oleiféra et calcinées à 500 °C pendant 2 h95
Figure V-12 Images MEB des nanoparticules de ZnO synthétisées à partir des fleurs, des graines et
des feuilles de Moringa oleiféra et calcinées à 500 °C pendant 2 h : (a, b) ZnO@fleurs, (c, d)
ZnO@graines, (e, f) ZnO@feuilles98
Figure V-13 Spectres FTIR des nanoparticules de ZnO synthétisées à partir des fleurs, des graines et
des feuilles de Moringa oleiféra : (a) échantillons non calcinés et (b) échantillons calcinés à 500 °C
pendant 2 h99
Figure V-14 Spectres UV-Visible des nanoparticules de ZnO synthétisées à partir des fleurs, des
graines et des feuilles de Moringa oleiféra et calcinées à 500 °C pendant 2 h100
Figure V- 15 Largeur de bande interdite des nanoparticules de ZnO synthétisées à partir des fleurs,
des graines et des feuilles de <i>Moringa oleiféra</i> et calcinées à 500 °C pendant 2 h101
Figure V- 16 Spectres de PL des nanoparticules de ZnO synthétisées à partir des fleurs, des graines et
des feuilles de <i>Moringa oleiféra</i> et calcinées à 500 °C pendant 2 h102
<b>Figure V-</b> 17 Spectres DRX des nanoparticules de ZrO <sub>2</sub> synthétisées à partir des fleurs, des grains et
des feuilles de <i>Moringa oleiféra</i> et calcinées à 700 °C pendant 2 h104
<b>Figure V-18</b> Images MEB des nanoparticules de $ZrO_2$ synthétisées à partir des fleurs, des graines et
des feuilles de <i>Moringa oleifera</i> et calcinees à 700 °C pendant 2 h : (a, b) $ZrO_2(a)$ fleurs, (c, d)
$ZrO_2(a)$ graines, (e, f) $ZrO_2(a)$ feuilles
Figure V-19 Spectres EDS des nanoparticules de $ZrO_2$ synthetisees à partir des fieurs, des graines et
Tigune V. 20 Spectres ETID des nonconsticules de Zro, synthéticées à portir des floures des graines et
des fauilles de Movinga alaifára : (a) échantillons non calcinés et (b) échantillons calcinés à 700 °C
nendant 2 h
<b>Figure V-21</b> Spectres PL des nanonarticules de ZrO <sub>2</sub> synthétisées à partir des fleurs, des graines et
des feuilles de <i>Moringa oleiféra</i> et calcinées à 700 °C pendant 2 h
aes realites de montriga oregen a et caremees à 700° e pendant 2 minutes militaries de montriga oregen a et caremers a
<b>Figure V- 22</b> Spectres DRX des nanoparticules de NiO synthétisées avec les feuilles de <i>Moringa</i>
<b>Figure V- 22</b> Spectres DRX des nanoparticules de NiO synthétisées avec les feuilles de <i>Moringa oleiféra</i> et calcinées à différentes températures. Les x correspondent aux pics du nickel apparus à 400
<b>Figure V- 22</b> Spectres DRX des nanoparticules de NiO synthétisées avec les feuilles de <i>Moringa oleiféra</i> et calcinées à différentes températures. Les x correspondent aux pics du nickel apparus à 400 °C
<ul> <li>Figure V- 22 Spectres DRX des nanoparticules de NiO synthétisées avec les feuilles de <i>Moringa</i> oleiféra et calcinées à différentes températures. Les x correspondent aux pics du nickel apparus à 400 °C</li></ul>
<ul> <li>Figure V- 22 Spectres DRX des nanoparticules de NiO synthétisées avec les feuilles de <i>Moringa</i> oleiféra et calcinées à différentes températures. Les x correspondent aux pics du nickel apparus à 400 °C</li></ul>
<ul> <li>Figure V- 22 Spectres DRX des nanoparticules de NiO synthétisées avec les feuilles de <i>Moringa</i> oleiféra et calcinées à différentes températures. Les x correspondent aux pics du nickel apparus à 400 °C</li></ul>
<ul> <li>Figure V- 22 Spectres DRX des nanoparticules de NiO synthétisées avec les feuilles de Moringa oleiféra et calcinées à différentes températures. Les x correspondent aux pics du nickel apparus à 400 °C</li></ul>
<ul> <li>Figure V- 22 Spectres DRX des nanoparticules de NiO synthétisées avec les feuilles de <i>Moringa</i> oleiféra et calcinées à différentes températures. Les x correspondent aux pics du nickel apparus à 400 °C</li></ul>
Figure V- 22 Spectres DRX des nanoparticules de NiO synthétisées avec les feuilles de Moringa         oleiféra et calcinées à différentes températures. Les x correspondent aux pics du nickel apparus à 400         °C
Figure V- 22 Spectres DRX des nanoparticules de NiO synthétisées avec les feuilles de Moringa         oleiféra et calcinées à différentes températures. Les x correspondent aux pics du nickel apparus à 400         °C
Figure V- 22       Spectres DRX des nanoparticules de NiO synthétisées avec les feuilles de Moringa oleiféra et calcinées à différentes températures. Les x correspondent aux pics du nickel apparus à 400 °C
Figure V- 22       Spectres DRX des nanoparticules de NiO synthétisées avec les feuilles de Moringa oleiféra et calcinées à différentes températures. Les x correspondent aux pics du nickel apparus à 400 °C
Figure V- 22       Spectres DRX des nanoparticules de NiO synthétisées avec les feuilles de Moringa         oleiféra et calcinées à différentes températures. Les x correspondent aux pics du nickel apparus à 400       112         Figure V- 23       Évolution, en fonction de la température de calcination, de la taille des cristallites des         nanoparticules de NiO synthétisées avec les feuilles de Moringa oleiféra       112         Figure V- 24       Évolution, en fonction de la température de calcination, du paramètre de maille des         nanoparticules de NiO synthétisées avec les feuilles de Moringa oleiféra       113         Figure V- 25       Spectres FTIR des nanoparticules de NiO synthétisées avec les feuilles de Moringa         oleiféra et calcinées à différentes températures       114         Figure V- 26       Spectres UV-Visible des nanoparticules de NiO synthétisées avec les feuilles de         Moringa oleiféra et calcinées à différentes températures       115         Figure V- 27       Largeur de bande interdite des nanoparticules de NiO synthétisées à partir des feuilles de         Moringa oleiféra : (a) échantillons calcinés et (b) échantillon non calciné       115
Figure V- 22       Spectres DRX des nanoparticules de NiO synthétisées avec les feuilles de Moringa oleiféra et calcinées à différentes températures. Les x correspondent aux pics du nickel apparus à 400 °C
Figure V- 22       Spectres DRX des nanoparticules de NiO synthétisées avec les feuilles de Moringa oleiféra et calcinées à différentes températures. Les x correspondent aux pics du nickel apparus à 400 °C.         °C.       112         Figure V- 23       Évolution, en fonction de la température de calcination, de la taille des cristallites des nanoparticules de NiO synthétisées avec les feuilles de Moringa oleiféra       112         Figure V- 24       Évolution, en fonction de la température de calcination, du paramètre de maille des nanoparticules de NiO synthétisées avec les feuilles de Moringa oleiféra       113         Figure V- 25       Spectres FTIR des nanoparticules de NiO synthétisées avec les feuilles de Moringa oleiféra et calcinées à différentes températures       114         Figure V- 26       Spectres UV-Visible des nanoparticules de NiO synthétisées avec les feuilles de Moringa oleiféra et calcinées à différentes températures       115         Figure V- 27       Largeur de bande interdite des nanoparticules de NiO synthétisées à partir des feuilles de Moringa oleiféra : (a) échantillons calcinés et (b) échantillon non calciné
Figure V- 22       Spectres DRX des nanoparticules de NiO synthétisées avec les feuilles de Moringa         oleiféra et calcinées à différentes températures. Les x correspondent aux pics du nickel apparus à 400       112         Figure V- 23       Évolution, en fonction de la température de calcination, de la taille des cristallites des         nanoparticules de NiO synthétisées avec les feuilles de Moringa oleiféra       112         Figure V- 24       Évolution, en fonction de la température de calcination, du paramètre de maille des         nanoparticules de NiO synthétisées avec les feuilles de Moringa oleiféra       113         Figure V- 25       Spectres FTIR des nanoparticules de NiO synthétisées avec les feuilles de Moringa         oleiféra et calcinées à différentes températures       114         Figure V- 26       Spectres UV-Visible des nanoparticules de NiO synthétisées avec les feuilles de         Moringa oleiféra et calcinées à différentes températures       115         Figure V- 27       Largeur de bande interdite des nanoparticules de NiO synthétisées à partir des feuilles de         Moringa oleiféra : (a) échantillons calcinés et (b) échantillon non calciné       115         Figure V- 28       Évolution, en fonction de la température de calcination, de la largeur de bande interdite         des nanoparticules de NiO synthétisées à partir des feuilles de Moringa oleiféra : (a) échantillons calcinés et (b) échantillon non calciné       115         Figure V- 28       Évolution, e
Figure V- 22 Spectres DRX des nanoparticules de NiO synthétisées avec les feuilles de Moringa         oleiféra et calcinées à différentes températures. Les x correspondent aux pics du nickel apparus à 400         °C.       112         Figure V- 23 Évolution, en fonction de la température de calcination, de la taille des cristallites des         nanoparticules de NiO synthétisées avec les feuilles de Moringa oleiféra       112         Figure V- 24 Évolution, en fonction de la température de calcination, du paramètre de maille des       112         Figure V- 24 Évolution, en fonction de la température de calcination, du paramètre de maille des       113         Figure V- 25 Spectres FTIR des nanoparticules de Noi synthétisées avec les feuilles de Moringa       114         Figure V- 26 Spectres UV-Visible des nanoparticules de NiO synthétisées avec les feuilles de       115         Figure V- 27 Largeur de bande interdite des nanoparticules de NiO synthétisées à partir des feuilles de       115         Figure V- 28 Évolution, en fonction de la température de calcination, de la largeur de bande interdite des nanoparticules de NiO synthétisées à partir des feuilles de         Moringa oleiféra et calcinées à différentes températures       115         Figure V- 27 Largeur de bande interdite des nanoparticules de NiO synthétisées à partir des feuilles de       115         Figure V- 28 Évolution, en fonction de la température de calcination, de la largeur de bande interdite des nanoparticules de NiO synthétisées à partir des feuilles de Moringa oleiféra       116
Figure V- 22       Spectres DRX des nanoparticules de NiO synthétisées avec les feuilles de Moringa oleiféra et calcinées à différentes températures. Les x correspondent aux pics du nickel apparus à 400 °C.         Figure V- 23       Évolution, en fonction de la température de calcination, de la taille des cristallites des nanoparticules de NiO synthétisées avec les feuilles de Moringa oleiféra       112         Figure V- 24       Évolution, en fonction de la température de calcination, du paramètre de maille des nanoparticules de NiO synthétisées avec les feuilles de Moringa oleiféra       113         Figure V- 25       Spectres FTIR des nanoparticules de NiO synthétisées avec les feuilles de Moringa oleiféra       114         Figure V- 26       Spectres UV-Visible des nanoparticules de NiO synthétisées avec les feuilles de Moringa oleiféra et calcinées à différentes températures       115         Figure V- 27       Largeur de bande interdite des nanoparticules de NiO synthétisées à partir des feuilles de Moringa oleiféra : (a) échantillons calcinés et (b) échantillon non calciné       115         Figure V- 28       Évolution, en fonction de la température de calcination, de la largeur de bande interdite des nanoparticules de NiO synthétisées à partir des feuilles de Moringa oleiféra = (a) échantillons calcinés et (b) échantillon non calciné       115         Figure V- 28       Évolution, en fonction de la température de calcination, de la largeur de bande interdite des nanoparticules de NiO synthétisées à partir des feuilles de Moringa oleiféra       116         Figure V- 28       Évolution, en fonction de la température de calcinati
Figure V- 22       Spectres DRX des nanoparticules de NiO synthétisées avec les feuilles de Moringa oleiféra et calcinées à différentes températures. Les x correspondent aux pics du nickel apparus à 400 °C.         Tigure V- 23       Évolution, en fonction de la température de calcination, de la taille des cristallites des nanoparticules de NiO synthétisées avec les feuilles de Moringa oleiféra       112         Figure V- 24       Évolution, en fonction de la température de calcination, du paramètre de maille des nanoparticules de NiO synthétisées avec les feuilles de Moringa oleiféra       113         Figure V- 24       Évolution, en fonction de la température de calcination, du paramètre de maille des nanoparticules de NiO synthétisées avec les feuilles de Moringa oleiféra       113         Figure V- 25       Spectres FTIR des nanoparticules de NiO synthétisées avec les feuilles de Moringa oleiféra et calcinées à différentes températures       114         Figure V- 26       Spectres UV-Visible des nanoparticules de NiO synthétisées avec les feuilles de Moringa oleiféra et calcinées à différentes températures       115         Figure V- 27       Largeur de bande interdite des nanoparticules de NiO synthétisées à partir des feuilles de Moringa oleiféra : (a) échantillons calcinés et (b) échantillon non calciné       115         Figure V- 28       Évolution, en fonction de la température de calcination, de la largeur de bande interdite des nanoparticules de NiO synthétisées avec les feuilles de Moringa oleiféra       116         Figure V- 29       Spectres PL des nanoparticules de NiO synthétisées avec les feuilles de Moringa oleiféra </td
Figure V- 22       Spectres DRX des nanoparticules de NiO synthétisées avec les feuilles de Moringa oleiféra et calcinées à différentes températures. Les x correspondent aux pics du nickel apparus à 400 °C.         "C

Figure V- 32 Évolution, en fonction de la température de calcination, des paramètres de maille des
nanoparticules de ZnO synthétisées avec les feuilles de Moringa oleiféra120
Figure V- 33 Spectres FTIR des nanoparticules de ZnO synthétisées avec les feuilles de Moringa
<i>oleiféra</i> et calcinées à différentes températures121
Figure V- 34 Spectres UV-Visible des nanoparticules de ZnO synthétisées avec les feuilles de
Moringa oleiféra et calcinées à différentes températures
Figure V- 35 Largeur de bande interdite des nanoparticules de ZnO synthétisées à partir des feuilles
de Moringa oleiféra : (a) échantillons calcinés à différentes températures et (b) échantillon non calciné
Figure V- 36 Spectres PL des nanoparticules de ZnO synthétisées avec les feuilles de Moringa
oleiféra et calcinées à différentes températures124
Figure V- 37 Spectres DRX des nanoparticules de ZrO <sub>2</sub> synthétisées avec les feuilles de Moringa
<i>oleiféra</i> et calcinées à différentes températures125
Figure V- 38 Évolution, en fonction de la température de calcination, de la taille des cristallites des
nanoparticules de ZrO <sub>2</sub> synthétisées avec les feuilles de Moringa oleiféra126
Figure V- 39 Évolution, en fonction de la température de calcination, des paramètres de maille des
nanoparticules de ZrO <sub>2</sub> synthétisées avec les feuilles Moringa oleiféra126
Figure V- 40 Spectres FTIR des nanoparticules de ZrO <sub>2</sub> synthétisées avec les feuilles de Moringa
<i>oleiféra</i> et calcinées à différentes températures
Figure V- 41 Spectres UV-Visible des nanoparticules de ZrO <sub>2</sub> synthétisées avec les feuilles de
Moringa oleiféra et calcinées à différentes températures
Figure V- 42 Spectres PL des nanoparticules de ZrO <sub>2</sub> synthétisées avec les feuilles de Moringa
oleiféra et calcinées à différentes températures

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1 Quelques paramètres cristallographiques des trois phases stables de la zircone         6
<b>Tableau I- 2</b> Paramètres de dépôts et caractéristiques structurales lors du changement de phase t $\rightarrow$ m
de la zircone synthétisée par dépôt chimique en phase vapeur [26]9
Tableau I- 3 Évolution du pourcentage massique de phase monoclinique et du diamètre moyen des
particules de ZrO <sub>2</sub> en fonction du pourcentage molaire du dopant Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [20]14
Tableau I- 4 Quelques paramètres cristallographiques des trois phases stables de l'oxyde de zinc18
Tableau I- 5 Quelques paramètres cristallographiques de l'oxyde de nickel de phase cubique
Tableau II- 1 Différentes espèces de Moringa [154]
Tableau II- 2 Quelques-unes des molécules isolées des graines de Moringa oleifera       45
Tableau V-1 Paramètres cristallographiques des nanoparticules de NiO synthétisées avec les fleurs de
Moringa oleiféra et calcinées à 500 °C pendant 2 h
<b>Tableau V-2</b> Paramètres cristallographiques des nanoparticules de NiO synthétisées avec les graines
de Moringa oleiféra et calcinées à 500 °C pendant 2 h
Tableau V- 3 Paramètres cristallographiques des nanoparticules de NiO synthétisées avec les feuilles
de Moringa oleiféra et calcinées à 500 °C pendant 2 h
Tableau V- 4 Comparaison des paramètres cristallographiques de NiO trouvés dans ce travail avec
d'autres travaux rapportés
Tableau V- 5 Paramètres cristallographiques des nanoparticules de ZnO synthétisées avec les fleurs
de Moringa oleifera et calcinées à 500 °C pendant 2 h96
Tableau V- 6 Paramètres cristallographiques des nanoparticules de ZnO synthétisées avec les graines
de Moringa oleifera et calcinées à 500 °C pendant 2 h96
Tableau V-7 Paramètres cristallographiques des nanoparticules de ZnO synthétisées avec les feuilles
de Moringa oleifera et calcinées à 500 °C pendant 2 h96
Tableau V- 8 Paramètres de maille des nanoparticules de ZnO calcinées à 500 °C pendant 2 h97
Tableau V- 9 Paramètres cristallographiques des nanoparticules de ZrO2 synthétisées avec les fleurs
de Moringa oleifera et calcinées à 700 °C pendant 2 h104
Tableau V- 10 Paramètres cristallographiques des nanoparticules de ZrO2 synthétisées avec les
graines de Moringa oleifera et calcinées à 700 °C pendant 2 h105
<b>Tableau V- 11</b> Paramètres cristallographiques des nanoparticules de ZrO <sub>2</sub> synthétisées avec les
feuilles de <i>Moringa oleifera</i> et calcinées à 700 °C pendant 2 h105
<b>Tableau V- 12</b> Paramètres de maille et taille moyenne des cristallites des nanoparticules de $ZrO_2$
calcinées à 700 °C pendant 2 h
<b>Tableau V- 13</b> Composition centesimale massique des nanoparticules de ZrO <sub>2</sub> calcinées à 700 °C
pendant 2 h
<b>Fabieau v-14</b> Largeur de bande interdite des nanoparticules de NiO synthetisees à partir des feuilles $1 + M_{\rm ext}$ in the factor $1 + M_{\rm ext}$ in the factor $1 + M_{\rm ext}$ is the factor $1 + M_{\rm ext}$ in the factor $1 + M_{\rm ext}$ in the factor $1 + M_{\rm ext}$ is the factor $1 + M_{\rm ext}$ in the factor $1 + M_{\rm ext}$ is the factor $1 + M_{\rm ext}$ is the factor $1 + M_{\rm ext}$ in the factor $1 + M_{\rm ext}$ is the factor $1 + M_{\rm ext}$ in the factor $1 + M_{\rm ext}$ is the
ae <i>Moringa oleijera</i> et calcinees a differentes temperatures
<b>Example 1</b> ableau v - 15 Largeur de bande interdite des nanoparticules de $ZnO$ synthetisees a partir des feuilles
ue moringa otenera et calcinees a differentes temperatures

### **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

« Toute chose qui mérite d'être faite mérite d'être bien faite, je porte mon attention à tout ce que je fais et je compte à bien le faire ». Cette leçon de morale apprise au cours élémentaire 2<sup>e</sup> année (CE2) est un viatique dont l'application peut changer positivement le monde entier particulièrement le domaine de la recherche scientifique. Manipuler des nanoparticules nécessite inéluctablement une certaine attention.

Les nanoparticules sont des composés dont la taille est inférieure ou égale à 100 nm. Elles ont des propriétés physico-chimiques très intéressantes et souvent différentes de celles de leurs homologues à l'état massif. Cette différence du point de vue des propriétés est attribuée à leur taille extrêmement petite, à leur rapport surface/volume élevé, à leur facteur de forme et aussi à leur confinement quantique. Les matériaux nanostructurés sont des candidats de choix destinés à des applications dans diverses domaines comme la chimie, la physique, la médecine, l'agriculture, les télécommunications grâce à leur bonne structuration, leur durabilité, leur sécurité [1]–[3]. Le développement actuel de la nanotechnologie est tributaire aux propriétés des nanoparticules comme la taille, la composition, la cristallinité...

Parmi ces matériaux, les oxydes métalliques comme l'oxyde de nickel (NiO), l'oxyde de zinc (ZnO) et l'oxyde de zirconium (ZrO<sub>2</sub>) sont reconnus comme étant des composés qui ne cessent de susciter l'engouement des chercheurs durant ces 50 dernières années du fait de leurs propriétés physico-chimiques intéressantes conduisant à des applications diverses. En effet, l'oxyde de nickel est un semi-conducteur de type p avec une bande interdite variant entre 3,3 eV et 3,7 eV à température ambiante [4], [5]. Il est transparent aux rayons UV, visible et proche infra-rouge [6] avec un indice de réfraction de 2,33. A l'état massif c'est un matériau antiferromagnétique mais à l'échelle nanométrique les particules présentent des surfaces qui peuvent être ferromagnétiques ou paramagnétiques. L'oxyde de nickel est utilisé dans les dispositifs de stockage d'énergie, dans les capteurs magnétiques, dans les photocatalyseurs. Quant à l'oxyde de zinc, c'est un matériau semi-conducteur de type n avec une bande interdite située entre 3,1 eV et 3,7 eV et une énergie d'excitation de 60 meV [7], [8]. Il est aussi transparent à la lumière visible avec un indice de réfraction à l'état massif d'environ 2. Toutes ces propriétés, ajoutées à sa stabilité et sa biocompatibilité font du ZnO un composé utilisé en photocatalyse, en bactériologie, en électronique, en cosmétique. De même, l'oxyde de zirconium est un matériau semi-conducteur à large bande d'énergie comprise entre 5 eV et 5,5 eV [9], [10]. Il est caractérisé par une faible conductivité thermique, un coefficient de dilatation élevé, une conductivité ionique élevée, une grande stabilité thermique. Ces propriétés physicochimiques spécifiques permettent son utilisation comme revêtement de barrière thermique, comme support de catalyseur, dans les piles à combustion, dans les capteurs et les dispositifs transparents.

En terme de synthèse, plusieurs méthodes d'élaboration ont été utilisées pour la mise au point des nanoparticules. Cependant certaines méthodes de synthèse (dépôt chimique en phase vapeur, technique sol-gel, synthèse hydrothermale, précipitation) sont quelques fois fastidieuses, néfastes pour l'environnement du fait des produits chimiques toxiques qu'elles utilisent, lourdes et couteuses et nécessitent des conditions de température élevées. C'est ainsi que beaucoup de chercheurs se sont intéressés principalement à la biosynthèse qui est une technique simple et verte permettant d'obtenir des nanoparticules à partir du matériel végétal. En effet les extraits de plante contiennent des agents réducteurs comme les alcaloïdes, les flavonoïdes, les terpenoïdes, les composés phénoliques qui participent au mécanisme d'élaboration des nanoparticules. La facilité avec laquelle ces extraits naturels verts favorisent la synthèse de nanoparticules est liée non seulement à leur pouvoir oxydant/réducteur mais aussi au fait qu'ils agissent comme agents stabilisateurs. Au-delà de l'utilisation de matériel végétal du reste disponible, abondante et non polluant, la biosynthèse présente l'avantage d'utiliser aussi des solvants non toxiques comme l'eau et mène rapidement au produit souhaité avec un protocole expérimental simple et reproductible. C'est ainsi que récemment plusieurs oxydes métalliques ont été obtenus par le biais de la biosynthèse à l'image de l'oxyde de nickel NiO [11]–[13], de l'oxyde de zinc ZnO [14], [15], de l'oxyde de zirconium ZrO<sub>2</sub> [16], de l'oxyde de titane TiO<sub>2</sub> [17], de l'oxyde de cuivre CuO [18], de l'oxyde de cadmium CdO [19], etc... Cependant chacune de ces synthèses s'est intéressée à une partie spécifique de la plante comme les feuilles, les graines, les fleurs, les racines, les écorces pour ne citer que ceux-là. Mais les extraits issus de parties différentes d'une même plante, utilisés dans des conditions identiques de synthèse, fournissent-ils des nanoparticules de propriétés similaires ? Autrement dit est-ce qu'il y'a une différence d'utiliser telle ou telle autre partie d'une plante dans la biosynthèse de nanoparticules ? Le résultat pourrait-il être généralisé à plusieurs oxydes métalliques ?

La réponse à ces différentes interrogations se fera sur la base du *Moringa oleiféra* choisi comme plante d'étude et ses fleurs, graines et feuilles ont été sélectionnées. Cette plante, connue en Wolof (langue nationale sénégalaise) sous le nom « nébédye » est à croissance rapide et présente beaucoup de vertus thérapeutiques, culinaires et économiques. A travers cette étude, il s'agira alors d'abord de synthétiser trois oxydes de métaux de transition NiO, ZnO et ZrO<sub>2</sub> à partir des solutions extraites des fleurs, des graines et des feuilles de *Moringa oleiféra* et de comparer les propriétés structurales, morphologiques et optiques de chaque oxyde en fonction des trois

parties précitées de la plante. Ensuite les propriétés de chaque oxyde seront étudiées en fonction de la température de calcination dans le cas de la synthèse avec la meilleure solution extraite. Les techniques d'investigation des propriétés structurales sont la diffraction des rayons-X, la Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et la Spectroscopie Raman. Quant aux propriétés morphologiques, elles sont investiguées par la Microscopie électronique à balayage et la Microscopie électronique en transmission. Les Spectroscopies UV-Visible-NI et de Photoluminescence ont permis de caractériser les propriétés optiques des échantillons.

En considération de tout ce qui précède, ce travail de recherche s'articule sur cinq chapitres : Un chapitre I qui présente d'abord les propriétés physico-chimiques des trois oxydes NiO, ZnO et ZrO<sub>2</sub>. Ensuite il développe quelques applications de ces oxydes.

Un chapitre II qui liste en premier lieu les différentes espèces de *Moringa* répertoriées dans la littérature. En second lieu il aborde la composition des fleurs, des graines et des feuilles de *Moringa oleiféra* en molécules bioactives qui seraient impliquées dans le processus de transformation des précurseurs. En dernier lieu il rappelle les applications médicales, alimentaires, cosmétiques et purificatrices de l'eau de cet arbre « miracle » qu'est le *Moringa oleiféra*.

Un chapitre III qui traite les techniques expérimentales de synthèse des nanoparticules en fournissant plus de détails sur la biosynthèse, la méthode sol-gel et la synthèse hydrothermale. Au chapitre IV il s'agit d'une description théorique (principe, dispositif, analyses des données, applications...) des différentes techniques de caractérisation utilisées durant ce travail.

Le chapitre V aborde dans sa première partie les détails expérimentaux de synthèse et de caractérisation des échantillons. La deuxième partie présente les résultats de l'analyse des données expérimentales. Ainsi, les propriétés structurales, morphologiques et optiques des nanoparticules de NiO, ZnO et ZrO<sub>2</sub> synthétisées à partir des solutions extraites des fleurs, des graines et des feuilles de *Moringa oleiféra* sont présentées. Puis une étude des propriétés de chaque oxyde synthétisé à partir des feuilles a été conduite en fonction de la température de calcination.

Enfin une conclusion générale suivie de quelques perspectives termine le document.

3

## **CHAPITRE I :**

## ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES NANOPARTICULES DE ZrO<sub>2</sub>, ZnO ET NiO

# CHAPITRE I : Etude bibliographique des nanoparticules de ZrO<sub>2</sub>, ZnO et NiO

#### I. 1. Introduction

Ces dernières décennies restent marquées par les nombreuses études sur les oxydes des métaux de transition ZrO<sub>2</sub>, ZnO et NiO particulièrement sous forme de nanoparticules. Ils présentent plusieurs formes et morphologies à partir de différentes techniques de synthèse aboutissant à des applications prometteuses. Leurs propriétés structurales, chimiques, optiques, électriques et photocatalytiques seront abordées dans ce chapitre ainsi que leurs potentielles applications. En plus, pour les nanoparticules de ZrO<sub>2</sub> les propriétés mécaniques et thermiques seront traitées ainsi que la stabilisation de leur phase cubique et celle tétragonale à température ambiante. S'agissant des nanoparticules de NiO, ce sont leurs propriétés mécaniques qui seront développées en additionnelle. La procédure adoptée consiste à étudier les propriétés générales des oxydes et les applications de manière respective.

#### I. 2. Propriétés générales de l'oxyde de zirconium

L'oxyde de zirconium ZrO<sub>2</sub>, appelé aussi zircone est un matériau céramique (inorganique) qui a un aspect généralement opaque. Lorsqu'il est transparent il ressemble bien au diamant. L'utilisation de la zircone est liée à ses propriétés intéressantes comme son fort indice de réfraction, sa bonne conductivité ionique, sa bonne ténacité à la rupture et sa bonne résistance mécanique et à la corrosion.

L'oxyde de zirconium peut être obtenu à partir de deux sources minérales naturelles.

- La baddeleyite : c'est un minerai qui contient, en plus de la zircone, d'autres oxydes (oxyde de hafnium HfO<sub>2</sub>, oxyde de fer Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et quelque fois de la silice.
- Le zircon ZrSiO<sub>4</sub> ou silicate de zirconium : c'est la principale source de production de la zircone.

Les plus grands pays producteurs de zircone sont l'Australie, l'Afrique du Sud, les Etats Unis et le Brésil. La plus grande partie des productions de zircone est utilisée dans la fabrication de matériaux réfractaires. L'obtention de zircone pure nécessite des procédés de purification comme la décomposition thermique, la chloration, la décomposition par un hydroxyde alcalin (généralement avec l'hydroxyde de sodium NaOH) et la fusion à la chaux [20].

#### I. 2. 1. Propriétés structurales

L'oxyde de zirconium est un matériau qui existe principalement en trois structures polymorphes stables, à savoir cubique, tétragonale (ou quadratique) et monoclinique [21]. A température ambiante, la forme stable est la phase monoclinique notée  $\alpha$ -ZrO<sub>2</sub> qui existe jusqu'à une température de 1170 °C. Entre 1170 °C et 2370 °C la phase stable est la forme tétragonale ou quadratique notée  $\beta$ -ZrO<sub>2</sub>. Au-delà de 2370 °C jusqu'à la température de fusion de 2680 °C c'est la forme cubique notée  $\gamma$ -ZrO<sub>2</sub> qui est stable. Le tableau I.1 donne quelques paramètres cristallographiques des trois phases stables de la zircone basés sur les calculs théoriques.

Structure cristalline	Monoclinique	Tétragonale	Cubique
Groupe d'espace	$P2_1/a$	P4 <sub>2</sub> /nmc	Fm3m
JCPDS	37-1484	50-1089	51-1149
	a = 5,3123 Å	a = b = 3,5984 Å	a = b = c = 4,6258  Å
Paramètres de	b = 5,2122 Å	c = 5,1520 Å	$\alpha=\beta=\gamma=90~^\circ$
maille	c = 5,1147  Å	$\alpha=\beta=\gamma=90~^\circ$	
	$\alpha = \gamma = 90$ °; $\beta = 99,218$ °		

Tableau I-1 Quelques paramètres cristallographiques des trois phases stables de la zircone

#### I. 2. 1. 1 Phase cubique

La phase cubique de la zircone possède une structure de type fluorine, de groupe d'espace  $Fm\overline{3}m$ . Dans cette configuration les cations  $Zr^{4+}$  forment un réseau cubique à face centré au sein duquel huit sites tétraédriques sont occupés par les anions O<sup>2-</sup>. Chaque cation  $Zr^{4+}$  est donc coordonné à huit anions O<sup>2-</sup> équidistants et formant un cube et chaque ion O<sup>2-</sup> est coordonné à quatre cations  $Zr^{4+}$  [22]. La figure I.1 donne des représentations géométriques et structurales des trois phases stables de l'oxyde de zirconium.



Figure I-1 Géométries et structures des trois phases stables de l'oxyde de zirconium : les sphères bleues correspondent aux atomes Zr et les sphères roses aux atomes O [23]

#### I. 2. 1. 2 Phase quadratique ou tétragonale

La zircone tétragonale de groupe d'espace  $P4_2/nmc$  peut être obtenue à partir de la phase cubique au cours d'une distorsion longitudinale suivant l'un des axes devenu axe c. La moitié des atomes d'oxygène se déplace suivant la direction [100] et l'autre moitié dans la même direction mais en sens opposé. Ce mouvement des atomes d'oxygène provoque alors une augmentation du paramètre c par rapport aux autres. La coordinence des cations  $Zr^{4+}$  est toujours égale à 8 comme dans le cas de la phase cubique à la seule différence que deux types de liaisons Zr-O de longueurs 2,06 Å et 2,46 Å coexistent [22]. Cette phase tétragonale de la zircone est quelques fois décrite comme une structure pseudo-fluorine [24].

Bien qu'elles ne se forment qu'à des températures élevées, la phase cubique et celle tétragonale de la zircone peuvent être stabilisées à température ambiante par des processus que nous développerons dans les paragraphes suivants.

#### I. 2. 1. 3. Phase monoclinique

C'est sous cette forme que l'on trouve la zircone « naturelle » appelée baddeleyite. La zircone monoclinique de groupe d'espace  $P2_1/a$  peut être obtenue à partir de la phase tétragonale par un cisaillement cristallographique. Cette transformation entraîne une augmentation de l'angle  $\beta$  d'une valeur d'environ 9 ° et une diminution volumique approximative de 3,5 % [25]. Les cations  $Zr^{4+}$  passent d'une coordinence 8 à une coordinence 7. Ruff et Ebert [26] furent les premiers à mettre en évidence, par une étude par diffraction des rayons X à haute température, la transformation de phase monoclinique à tétragonale de la zircone. Cette transformation de phase est réversible et s'effectue sur un intervalle de température très vaste. Ce dernier dépend

de plusieurs facteurs comme la stœchiométrie, la pureté de la zircone, la taille des cristallites, les contraintes de compression etc...

Subarao et al [27] ont montré une transformation de phase  $m \rightarrow t$  de la zircone qui commence à 1000 °C et se termine à 1200 °C tandis que la transformation inverse  $t \rightarrow m$  commence à 900 °C et se termine à 700 °C ce qui correspond à une forte hystérésis d'environ 200 °C illustrée par la figure I-2.



Figure I- 2 Transformation de phases tétragonale/monoclinique de l'oxyde de zirconium en fonction de la température [27]

Zhe Chen [28] a fait une étude comparative des températures de changement de phase t $\rightarrow$ m de trois échantillons de zircone notés I, II et III obtenus par une méthode de dépôt chimique en phase vapeur. Les échantillons sont déposés sur un substrat de silicium monocristallin (100) à des températures et à des vitesses d'injection du précurseur différentes. Pour l'échantillon I la température de changement de phase t $\rightarrow$ m se situe entre 900 °C et 950 °C alors que pour les échantillons II et III elle est respectivement aux environs de 1000 °C et 1050 °C. (Voir tableau I-2).

Une augmentation de la taille des cristallites en fonction de la température de recuit a été obtenue par l'auteur. La différence des tailles des cristallites pour les trois types d'échantillon semble indiquer que la transformation de phase t→m n'est pas directement liée à la taille initiale des cristallites.

Type d'échantillon	Ι	II	III
Température du substrat (°C)	650	850	850
Vitesse d'injection du précurseur (g/h.cm <sup>2</sup> )	6.10 <sup>-2</sup>	6.10-2	3.10-3
Epaisseur (µm)	2,5	2,5	0,3
Taille des cristallites (nm) calculée à partir de la	7	27	41
formule de Scherrer			
Température de transformation de phase (°C)	900-950	1000	1050
Taille de cristallite critique (nm) évaluée par DRX	16-20	41	64

Tableau I- 2 Paramètres de dépôts et caractéristiques structurales lors du changement de phase t →m de la zircone synthétisée par dépôt chimique en phase vapeur [28]

Beaucoup de synthèses de la zircone fournissent un mélange des phases monoclinique et tétragonale. Les proportions en volume de phase monoclinique (m) et de phase quadratique (q) dans le mélange peuvent être déterminées à partir d'une étude par diffraction des rayons X en comparant les intensités de diffraction de certains plans cristallographiques. Le pourcentage de la phase monoclinique est donnée par la relation suivante (Eq. I. 1) parmi tant d'autres [29] :

$$X_{\rm m} = \frac{1,318 \left[ I_{\rm m}(111) + I_{\rm m}(111) \right]}{1,318 \left[ I_{\rm m}(11\overline{1}) + I_{\rm m}(111) \right] + I_{\rm q\,(111)}}$$
(Eq. I.1)

Où  $I_m(11\overline{1})$  = intensité diffractée par le plan (11 $\overline{1}$ ) dans le système monoclinique.  $I_m(111)$  = intensité diffractée par le plan (111) dans le système monoclinique.

 $I_{q(111)}$  = intensité diffractée par le plan (111) dans le système quadratique. Le pourcentage de la phase quadratique (q) est donné par la différence (Eq. I.2)

$$X_q = 1 - X_m \tag{Eq. I.2}$$

#### I. 2. 2. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques spécifiques des nanoparticules permettent aux chercheurs de les utiliser dans de nombreux domaines d'application tels que la tribologie, l'ingénierie de surface, la nanofabrication etc...[30]. La connaissance de la nature mécanique exacte des nanoparticules peut se faire en étudiant certains paramètres mécaniques comme le module élastique, la dureté, les contraintes, les déformations, l'adhérence entre autres. De ce fait, une attention particulière a été portée sur les céramiques dans le domaine de l'ingénierie. Parmi les types de céramiques,

la zircone et ses dérivés sont des candidats au sein desquels d'importantes propriétés mécaniques y sont réunies. En effet, ils présentent la résistance mécanique et la ténacité les plus élevées à la température ambiante. Ils ont généralement de meilleures résistances à l'usure que les métaux, elles résistent bien à la corrosion et possèdent un coefficient de dilatation proche de celui des métaux.

Le module de Young de la zircone dépend de la phase cristallographique dans laquelle elle se trouve. Pour la zircone monoclinique il se situe entre 150 GPa et 200 GPa, alors qu'il est de 220 GPa pour la zircone tétragonale et entre 171 GPa et 288 GPa pour la zircone cubique [24], [31].

Les mesures des propriétés mécaniques de la zircone dans une pure phase tétragonale ou cubique ne sont pas faciles en raison des températures très élevées requises pour de telles mesures ce qui n'est pas le cas pour la phase monoclinique stable à température ambiante. Néanmoins des mesures peuvent être effectuées sur de la zircone tétragonale et cubique stabilisée [24]. En ce qui concerne la dureté de la zircone, elle dépend de la phase mais aussi de la densité de l'échantillon. Plus précisément elle augmente avec la densité de l'échantillon. A titre d'exemple la dureté de la zircone monoclinique polycristallin frittée et calcinée à 2350 °C est entre 4,1 GPa et 5,2 GPa [32] pour des échantillons de densité > 95 % de la valeur théorique. Elle est de 9,2 GPa pour des échantillons de zircone tétragonale de densité > 98 % [33]. Cependant l'ajout d'yttrium entraîne une augmentation de la dureté. Par exemple, avec 1,5 mol% d'yttrium comme dopant de la phase tétragonale de la zircone la dureté est au tour de 11 GPa [33].

En ce qui concerne les céramiques structurelles, seule la phase tétragonale confère aux matériaux céramiques des propriétés satisfaisantes. La phase cubique présente des propriétés mécaniques modérées, tandis que la phase monoclinique affaiblit les performances mécaniques et réduit simultanément la cohésion entre les particules et donc la densité [34]. Par conséquent, le pourcentage de la phase monoclinique dans un mélange doit être aussi faible que possible pour des applications mécaniques des céramiques structurelles.

#### I. 2. 3. Propriétés chimiques

L'oxyde de zirconium, de formule chimique ZrO<sub>2</sub>, a une masse molaire moléculaire de 123,22 g/mol ce qui correspond à la composition centésimale massique suivante Zr : 74,03 % et O : 25,97 %. Les oxydes métalliques présentent diverses propriétés de surface comme l'acidité, la basicité, le pouvoir oxydant ou réducteur. Ces propriétés peuvent coexister dans le même

composé mais à des forces différentes. Dans le cas particulier de la zircone, elle présente aussi bien des propriétés acido-basiques qu'oxydantes et réductrices.

La zircone à l'état massif est non toxique, très résistante face aux acides et aux bases, mais se dissout lentement dans l'acide fluorhydrique concentré ou dans l'acide sulfurique concentré à chaud. En effet sa solubilité en milieu acide est inférieure à 20 µg.cm<sup>-3</sup>. La zircone est alors classée comme une biocéramique inerte qui satisfait aux normes ISO [35].

#### I. 2. 4. Propriétés électriques

Les nanoparticules de zircone présentent des applications importantes dans le domaine de la micro-électronique en raison de leur constante diélectrique élevée ( $\varepsilon > 20$ ) [36] et la grande largeur de leur bande interdite ( $E_g > 5 \text{ eV}$ ) [10], [37]. La conductivité ionique et électronique de la zircone dépend non seulement de son état de phase mais également des conditions de température et de pression d'oxygène. Dans sa phases monoclinique et tétragonale, la zircone est à la fois un conducteur ionique et un conducteur électronique [28]. A basse pression, la zircone monoclinique présente un caractère de type n alors qu'elle est de type p à des pressions beaucoup plus élevées. L'incorporation de dopants comme CaO, MgO et Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans la structure de ZrO<sub>2</sub> permet d'augmenter les lacunes en oxygène ce qui entraîne une augmentation de la conductivité ionique de la zircone.

En spectroscopie vibrationnelle, la zircone cubique de groupe d'espace  $Fm\overline{3}m$  (groupe ponctuel  $O_h^5$ ) possède un seul mode optique actif en diffusion Raman (T<sub>2g</sub>) et un autre actif en Infrarouge (T<sub>1u</sub>). Quant à la zircone quadratique, de groupe d'espace  $P4_2/nmc$  (groupe ponctuel D<sub>4h</sub>) elle possède 6 modes actifs associés à 3 symétries différentes : A<sub>1g</sub>, 2B<sub>1g</sub> et 3E<sub>g</sub>. En IR il y a 3 modes associés à 2 symétries différentes : A<sub>2u</sub> et 2E<sub>2u</sub>.

Pour la zircone en phase monoclinique appartenant au groupe d'espace  $P2_1/c$  (groupe ponctuel  $C_{2h}$ ) elle présente 9 modes actifs associées à 2 symétries différentes  $9A_g + 9B_g$  et 5 modes actifs en IR associés à 2 symétries différentes  $8A_u + 7B_u$  [38].

#### I. 2. 5. Propriétés thermiques

Il est bien connu que les nanoparticules métalliques ont des conductivités thermiques supérieures à celles des fluides. A titre d'exemple, la conductivité thermique du cuivre à température ambiante est environ 700 fois supérieure à celle de l'eau [30]. Par conséquent, la dispersion de nanoparticules solides dans les fluides permet d'améliorer considérablement leur conductivité thermique. Dans le cas particulier de la zircone, sa conductivité thermique est relativement faible par rapport à la plupart des oxydes métalliques. Par ailleurs, la zircone

monoclinique pure présente un coefficient de dilatation linéaire d'environ 7,5.10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>. Ce coefficient de dilatation devient plus important lorsque la zircone est stabilisée. Il peut atteindre des valeurs d'environ  $10.10^{-6}$  K<sup>-1</sup> et  $13.10^{-6}$  K<sup>-1</sup> respectivement pour la zircone stabilisée partiellement et totalement.

La zircone est une céramique qui a une température de fusion très élevée et une stabilité thermique très grande même dans des environnements réductrices et oxydantes difficiles.

#### I. 2. 6. Propriétés optiques et catalytiques

La zircone à l'état massif a d'excellentes propriétés optiques. Elle possède un indice de réfraction élevé (environ 2,18) [28] proche de celle du diamant 2,42. Comparée aux autres oxydes, la zircone présente une très grande transparence dans le domaine du visible et du proche infrarouge. Les nanoparticules d'oxyde de zirconium sont caractérisées par une constante diélectrique élevée (~25) avec une large bande interdite pouvant aller jusqu'à 7,8 eV [36]. Elles présentent également des propriétés de photoluminescence liées à la présence de défauts de structure. Par ailleurs, étant un semi-conducteur avec une large bande interdite, doté de propriétés acide et basique en surface, l'oxyde de zirconium constitue un catalyseur couramment utilisé. La photocatalyse est un processus par lequel une réaction est accélérée par une substance sous l'effet d'une énergie apportée par la lumière. Parmi les matériaux utilisés dans ces mécanismes figurent en bonne place les semi-conducteurs comme l'oxyde de zirconium.

#### I. 2. 7. Stabilisation de l'oxyde de zirconium

#### I. 2. 7. 1. Définition

Les nanoparticules de zircone dans leurs phases tétragonale et cubique qui sont stables en principe à des températures relativement élevées ont pu être stabilisées dans des conditions ambiantes. Diverses théories ont été proposées pour expliquer le mécanisme de stabilisation de ces deux phases parmi lesquelles il y a le dopage par des cations métalliques, l'effet de la taille des cristallites, la présence des contraintes, la pression interne effective, l'énergie surfacique libre, la présence des lacunes d'oxygène anionique etc...

#### I. 2. 7. 2. Stabilisation par dopage

La plupart des synthèses de ZrO<sub>2</sub> dans les conditions ordinaires ou à faible température mène à une phase monoclinique ou à un mélange de cette phase à celle tétragonale. Différentes études ont été menées pour stabiliser la zircone tétragonale et cubique à température ambiante car ces

deux phases ne sont stables qu'à des températures élevées. Pendant leur refroidissement ces deux phases se transforment systématiquement en phase monoclinique, transformation qui s'accompagne par une augmentation de volume. Ceci provoque des fissures dans les matériaux massifs à base de zircone pure pouvant mener à des défaillances catastrophiques. Pour éviter ces inconvénients la zircone est stabilisée chimiquement dans ces deux phases par un dopage avec des métaux tels que Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ce<sup>2+</sup> et Y<sup>3+</sup>. L'incorporation de ces ions dopant qui substituent des ions Zr<sup>4+</sup> dans la zircone entraîne un déficit en charge positive qui est compensé par des lacunes en anions O<sup>2-</sup> afin de maintenir la neutralité électrique. En 1929 Ruff et Ebert [39] avaient montré la possibilité de stabiliser la zircone cubique du point de fusion jusqu'à la température ambiante avec un dopage par les cations Ca<sup>2+</sup>. La stabilisation, qui empêche une transformation en phase monoclinique, peut être totale ou partielle selon le type de dopant utilisé et le taux de dopage. La stabilisation totale d'une phase exige plus de dopant que la stabilisation partielle de cette même phase. Une classification des zircones stabilisées est faite en fonction des phases obtenues.

- FSZ (Fully Stabilized Zirconia) : zirconium contenant uniquement la phase cubique
- TZP (Tetragonal Zirconia Polycristal) : zirconium contenant uniquement la phase tétragonale (quadratique).
- PSZ (Partialy Stabilized Zirconia) : zirconium contenant un mélange des phases cubique et tétragonale.
- Mg-PSZ : zirconium cubique stabilisée par le magnésium.
- 3Y-TZP : zirconium quadratique stabilisée par 3 % molaire d'oxyde d'yttrium Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

L'oxyde de zirconium stabilisé présente un ensemble de propriétés chimiques et mécaniques qui font de lui un candidat de choix pour des applications comme barrière thermique. La proportion optimale en oxyde d'yttrium Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> permettant à une barrière thermique en oxyde de zirconium d'avoir de bonnes propriétés mécaniques et une bonne stabilité thermique est évaluée entre 7 % et 8 % en masse de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (soit 7,6 à 8,6 mol de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [21]. Cependant la zircone partiellement stabilisée sous sa forme quadratique métastable (t') est préférable comme barrière thermique à la zircone complétement stabilisée sous sa forme cubique (c) puisqu'elle offre de meilleures caractéristiques mécaniques. La ténacité à la rupture ou facteur d'intensité de contrainte  $k_{IC}$  (t') = 7,7 MPa.m<sup>1/2</sup> >  $k_{IC}$  (c) = 2,4 MPa.m<sup>1/2</sup> [21]. La figure I. 3 donne le diagramme proposé par Scott [40] des trois phases monoclinique (M), tétragonale ou quadratique (Q) et cubique (C) de l'oxyde de zirconium stabilisé par l'oxyde d'yttrium en fonction de la température.





Figure I- 3 Diagramme de phase binaire du système ZrO<sub>2</sub> – YO<sub>1,5</sub> [40]

Mekala et al [41] ont étudié l'effet du dopage par le métal sodium (Na) et le non-métal bore (B) sur la taille des cristallites, la morphologie, les propriétés optiques et l'activité antibactérienne de l'oxyde de zirconium. Le dopage a provoqué une augmentation de la taille moyenne des nanoparticules (en forme sphérique) de  $ZrO_2$  qui est passée de 6 nm pour l'échantillon non dopé à 8 nm et 13 nm pour les échantillons dopées au B et au Na respectivement.  $ZrO_2$  dopé au Na présentait une faible valeur de bande interdite par rapport aux autres échantillons en raison des lacunes en oxygène présentes dans l'échantillon. Laura Portal [22] a fait une étude de l'évolution de la proportion de phase monoclinique en fonction du taux de dopant  $Y^{3+}$  dans des nanoparticules de  $ZrO_2$  synthétisées par voie benzylique. Ses résultats ont montré que le pourcentage de phase monoclinique décroit avec le taux de dopant alors que le diamètre moyen augmente mais reste toute fois inférieur à 4 nm comme illustré dans le tableau I-3 suivant.

**Tableau I- 3** Évolution du pourcentage massique de phase monoclinique et du diamètre moyen des particules deZrO2 en fonction du pourcentage molaire du dopant Y2O3 [22]

% mol Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Diamètre moyen (nm)	% massique phase monoclinique
0	3,7	44
2	3,7	24
3	3,8	16
4	3,9	14

#### I. 2. 7. 3. Stabilisation par diminution de la taille

La diminution de la taille des particules de zircone jusqu'à des valeurs nanométriques entraîne des changements de ses propriétés du fait des modifications provoquées au niveau structural et électronique. L'un des changements le plus important consiste à une stabilisation des phases cubique et tétragonale. Garvie et Clearfield ont été les pionniers dans l'étude de l'effet de la taille sur la structure des nanoparticules de zircone. Garvie [42] a rapporté qu'une stabilisation de la zircone tétragonale à la température ambiante est possible lorsque les particules ont une taille inférieure à une valeur critique de 30 nm. La stabilisation de cette phase tétragonale s'explique par le fait qu'elle dispose d'une énergie surfacique libre inférieure à celle de la phase monoclinique. La transformation de la phase tétragonale en phase monoclinique s'accompagne d'une augmentation de l'énergie surfacique libre faisant suite à la cassure de certaines liaisons Zr-O. Chraska et al [43] ont trouvé un diamètre critique de 18 nm pour une stabilisation en phase tétragonale des nanoparticules de zircone qu'ils ont synthétisées par projection plasma suivi de précipitation d'une solution de butoxyde de zirconium dissoute dans du butan-1-ol. La stabilité de cette phase serait due selon les auteurs au fait que son énergie de surface soit inférieure à celle de la phase monoclinique d'une part et qu'elle domine l'effet de l'énergie libre d'autres parts.

#### I. 3. Propriétés générales de l'oxyde de zinc

#### I. 3. 1. Propriétés structurales

L'oxyde de zinc ZnO est un matériau semi-conducteur appartenant au groupe II-VI car Zn et O sont classés respectivement dans les groupes deux (II) et six (VI) du tableau de classification périodique des éléments chimiques. Selon les conditions de température et de pression, l'oxyde de zinc présente trois structures cristallines connues, à savoir hexagonale (Würtzite), cubique (Rock Salt), et zinc blende [44].

#### I. 3. 1. 1. Phase Würtzite

La structure de type Würtzite est celle qui est thermodynamiquement plus stable à température ambiante. Il s'agit d'une structure hexagonale compacte appelée aussi zincite avec des paramètres de maille suivants :

a = 3,289 Å et c = 5,307 Å. Le rapport c/a  $\approx$  1,614 est légèrement inférieur à celui de la maille hexagonale idéale où c/a = 1,633.

Pour un cristal de structure Würtzite idéale le rapport c/a et le paramètre  $\mu$  (qui mesure la quantité de déplacement de chaque atome par rapport à son proche voisin suivant le long de l'axe c) sont liés par la relation (Eq. I.3) suivante [45] :

$$\frac{\mu c}{a} = \sqrt{\frac{3}{8}}$$
(Eq. I.3)

Où le rapport  $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}}$  et le paramètre  $\mu = \frac{3}{8}$ 

Les cristaux d'oxyde de zinc s'écartent de cet arrangement idéal ce qui entraine une modification de ces deux valeurs. Cependant, malgré cette modification, les distances tétraédriques sont maintenues constantes dans le réseau et le paramètre  $\mu$  est exprimé par la relation (Eq. I.4) suivante [46], [47] :

$$\mu = \frac{1}{4} + \frac{a^2}{3c^2}$$
(Eq. I.4)

Dans cette structure les atomes de zinc et d'oxygène ont une coordination tétraédrique. Chaque atome de zinc est entouré par quatre atomes d'oxygène disposés aux sommets d'un tétraèdre, et vice versa comme le montre la figure I.4 (c). Expérimentalement, les paramètres de maille a et c de ZnO peuvent être déterminés en utilisant l'équation (Eq. I.5) liant ces paramètres à l'espacement des plans réticulaires. Cette équation est applicable pour une structure cristallographique de type hexagonal :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$$
(Eq. I.5)

Où d<sub>hkl</sub> est la distance interréticulaire (ou espacement des plans réticulaires) et h, k et l sont les indices de Miller dont les valeurs dépendent du plan considéré.

Le zincite est un matériau appartenant au groupe d'espace  $P6_{3}mc$ , il est constitué d'un empilement alternatif des couches d'atomes de zinc avec d'atomes d'oxygène suivant l'axe cristallographique c [44]. Cela donne lieu à une symétrie polaire le long de cet axe hexagonal c. Cette polarité est responsable d'un certain nombre de propriétés du ZnO, parmi lesquelles il y a la croissance cristalline, la polarisation spontanée, la piézoélectricité et la génération de défauts de structure. La coordination tétraédrique est également un indicateur commun de la liaison covalente sp<sup>3</sup>. Cependant, la liaison Zn-O possède aussi un caractère ionique très fort faisant donc du ZnO un semi-conducteur présentant à la fois un caractère covalent et un caractère ionique. En effet son ionicité dans le classement rapporté par Phillips en 1973 est fi = 0,616 [48]. Parmi les terminaisons de faces rencontrées dans les cristaux du ZnO de structure

Würtzite nous avons principalement quatre constituées de deux faces polaires Zn (0001) et O (0001) (orientées sur l'axe c) et deux faces non polaires (1120) et (1010). Les faces non polaires sont formées en brisant le même nombre de liaisons oxygène et zinc et elles contiennent un nombre égal d'ions  $O^{2-}$  et Zn<sup>2+</sup>, tandis que les faces polaires sont terminées par Zn<sup>2+</sup> ou  $O^{2-}$ . Ces dernières ont des structures géométriques et des propriétés différentes [49]. La face à terminaison Zn présente un caractère plus covalent alors que la face à terminaison O possède un caractère plus ionique.

#### I. 3. 1. 2. Phase zinc blende

La structure de type zinc blende présente certaines caractéristiques en commun avec la structure hexagonale. Les connexions des voisins les plus proches sont similaires dans les deux types de structures mais les distances et les angles par rapport aux autres voisins diffèrent. La structure zinc blende dispose de quatre unités asymétriques dans sa maille unitaire tandis que la structure Würtzite en a deux. Également l'oxyde de zinc de phase zinc blende a une ionicité inférieure à celle de la phase Würtzite, ce qui indique que les cristaux de telle structure sont nettement covalents [50]. La structure zinc blende de l'oxyde de zinc peut être stabilisée sous forme de couches minces sur des substrats de structure cubique, elle est illustrée à la figure I.4 (b). Elle est une structure cubique caractérisée par les paramètres cristallographiques suivants : a = b = c = 3,274 Å,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$ , volume de la maille 24,820 Å<sup>3</sup>, groupe d'espace  $F\overline{4}3m$ , d'après le CIF mp-1986, DOI 10.17188/1195051

#### I. 3. 1. 3. Phase Rock Salt

La structure Rock Salt est une phase métastable qui se forme à haute pression environ 9 GPa à 10 GPa [45], [51]. L'obtention de cette phase cubique de groupe d'espace  $Fm\overline{3}m$  à partir de la phase Würtzite s'accompagne d'une augmentation du nombre de coordination des atomes de 4 à 6 [52]. Une diminution de la taille des cristallites jusqu'à une échelle nanométrique peut contribuer à stabiliser cette phase à des pressions plus basses [51].

La structure Rock Salt est une structure cubique à face centrée identique à celle de NaCl (voir figure I.4 (a)) avec les paramètres cristallographiques suivants : a = b = c = 3,068 Å,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$ , volume de la maille 20,421 Å<sup>3</sup>, groupe d'espace  $Fm\overline{3}m$ , d'après le CIF mp-2229, DOI 10.17188/1197511.

La distance séparant les plans réticulaires d'indices (hkl) pour la structure zinc blende et celle Rock Salt est donnée par la relation (Eq. I.6) suivante valable pour une structure cubique :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$
(Eq. I.6)



Figure I- 4 Schémas des trois phases de l'oxyde de zinc [53] : les sphères grises représentent les atomes Zn et les sphères noires les atomes O

Le tableau I.4 fournit un résumé des paramètres cristallographiques des trois phases de l'oxyde de zinc.

Grandeurs	Würtzite	Zinc blende	Rock Salt
Structure cristalline	Hexagonale	Cubique	Cubique
Groupe d'espace	P6 <sub>3</sub> mc	F43m	Fm3m
CIF	mp-2133	mp-1986	mp-2229
	a = b = 3,289 Å	a = b = c = 3,274  Å	a = b = c = 3,068  Å
Paramètres de maille	c = 5,307  Å	$\alpha=\beta=\gamma=90~^\circ$	$\alpha=\beta=\gamma=90~^\circ$
	$\alpha = \beta = 90$ °		
	$\gamma = 120$ °		
	Zn : 4a : 0,3333, 0,6667 0,0005	Zn : 4a : 0, 0, 0	Zn : 4a : 0, 0, 0
	0,6667, 0,3333 0,5005	O:4b:0,75,0,75,0,75	O : 4b : 0,5, 0,5, 0,5
Positions de Wyckoff	O:4b:0,3333,0,66670,3798		
	0,6667, 0,3333 0,8798		
Volume cellule unitaire	49,719 Å <sup>3</sup>	24,820 Å <sup>3</sup>	20,421 Å <sup>3</sup>

Tableau I- 4 Quelques paramètres cristallographiques des trois phases stables de l'oxyde de zinc

#### I. 3. 2. Propriétés chimiques

L'oxyde de zinc, de formule chimique ZnO, a une masse molaire moléculaire de 81,38 g/mol ce qui correspond à la composition centésimale massique suivante Zn : 80,36 % et O : 19,66 %. La densité du ZnO est de 5,6 g.cm<sup>-3</sup> ce qui équivaut environ à 4,2.10<sup>22</sup> molécules de ZnO par cm<sup>3</sup> [54]. A températures ordinaires il se présente sous forme de cristaux blancs qui sont très peu solubles dans l'eau mais ils sont très solubles dans les solutions acides.

L'oxyde de zinc est une espèce amphotère c'est-à-dire qu'il peut se comporter soit comme un acide ou soit comme une base en fonction de la nature du milieu où il se trouve.

 En milieu acide il se comporte comme une base en donnant des ions zinciques Zn<sup>2+</sup> suivant l'équation :

$$ZnO + 2H_3O^+ \rightarrow Zn^{2+} + 3H_2O$$

 En milieu basique il se comporte comme un acide en donnant des ions zincates ZnO<sub>2</sub><sup>2-</sup> ou Zn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup> suivant les équations :

$$ZnO + 2OH^- \rightarrow ZnO_2^{2-} + H_2O$$
  
 $ZnO + 2OH^- + H_2O \rightarrow Zn(OH)_4^{2-}$ 

Cependant l'oxyde de zinc est plus réactif en milieu acide qu'en milieu basique. A des températures élevées (950 °C) l'oxyde de zinc peut être facilement réduit par du carbone activé en donnant du zinc métallique suivant l'équation :

$$ZnO + C \rightarrow Zn + CO$$

Les nanoparticules de ZnO ont aussi la propriété d'assainir les plantes contre des métaux lourds. Des NPs de ZnO ont été utilisées pour diminuer la teneur en Cd (métal lourd toxique) dans le blé tout en améliorant la croissance de la plante et les réactions photosynthétiques et aussi en augmentant la concentration de zinc dans les grains de blé [55]. Elles ont permis d'améliorer les activités des enzymes antioxydants dans la tomate et d'accélérer l'accumulation de proline [56]. Cependant, une forte dose de ZnO réduit la croissance des plantes et la production de biomasse [57]. Une concentration adéquate de NPs est donc nécessaire pour acquérir tous les bénéfices alloués aux attributs agro-économiques escomptés de ces NPs. Du fait de leur activité antimicrobienne et de leur non toxicité, les NPs de ZnO sont de potentiels matériaux largement utilisés dans l'accélération de la germination des graines et de la croissance des plantes ainsi que la protection et l'éradication des maladies des plantes [58]. En effet, dans le sol ou en

solution aqueuse les NPs de ZnO se dissocient en ions  $Zn^{2+}$  qui sont solubles suivant l'équation suivante :

$$ZnO + H_2O \iff Zn^{2+} + 2OH$$

#### I. 3. 3. Propriétés électriques

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur à gap direct dont la structure de bande illustrée par la figure I.5 fait apparaître six bandes  $\Gamma$  tributaires des états 2p de l'oxygène (contenant quatre électrons) et des états 4s du zinc (contenant 2 électrons). En effet, le maximum de la bande de valence (HOMO ou Highest Occupied Molecular Orbital en Anglais) et le minimum de la bande de conduction (LUMO ou Lowest Unoccupied Molecular Orbital) se situent au point  $\Gamma$  de la zone de Brillouin. La largeur de la bande interdite correspondant à la différence d'énergie entre les deux bandes précédentes a une valeur comprise entre 3,1 eV et 3,7 eV [7], [44], [59], [60] selon les conditions de synthèse et les auteurs. Il est important de noter que cette valeur de gap énergétique pour les nanoparticules de ZnO est influencée par des facteurs comme le confinement quantique et la température. En effet, la diminution de taille jusqu'à une échelle nanométrique peut entrainer un élargissement des bandes provoqué par le confinement quantique des nanoparticules, ce qui implique une augmentation de la bande interdite.

La valeur de la bande interdite du ZnO peut être modifiée aussi par une substitution de cations  $Zn^{2+}$  par un autre cation divalent. Par exemple une substitution par Cd<sup>2+</sup> conduit à une réduction de la bande interdite à 3.0 eV pour le composé  $Zn_{0.9}Cd_{0.1}O$  alors qu'une substitution par Mg<sup>2+</sup> dans des couches minces épitaxies conduit à une augmentation la bande interdite à environ 3,90 eV pour le composé Zn<sub>0.67</sub>Mg<sub>0.33</sub>O [61]. En outre, la liaison Zn-O a une ionicité plus faible que celle de la liaison Mg-O. Par conséquent, une forte substitution d'atomes de Zn par des atomes de Mg entraine une augmentation de l'énergie de liaison à l'exciton. Cette dernière pour le ZnO est de 60 meV à la température de 300 K, celle de l'oxyde de magnésium MgO pure (qui est un isolant) est de 80 meV [62]. La grande valeur de cette énergie, comparée à celle des autres semiconducteurs, fait de l'oxyde de zinc un matériau attrayant pour les applications en optoélectronique. En effet, cette valeur est à peu près 2,4 fois plus importante que l'énergie thermique correspondante à la température ambiante qui est de l'ordre de  $k_BT = 25 \text{ meV}$  [63]. Par ailleurs, l'énergie de la bande interdite de ZnO est voisine de celle du nitrure de gallium GaN (3,4 eV) [64] qui est actuellement utilisé dans les dispositifs optoélectroniques ultraviolets (UV). Par contre, l'énergie de liaison de l'exciton à l'état fondamental de ZnO est presque trois fois plus grande que celle de GaN (21 meV) [65]. Par conséquent, une émission excitonique
stimulée même au-dessus de la température ambiante est possible dans ZnO, mais pas dans le cas du GaN.



Figure I- 5 Structure de bande du ZnO [66]

#### I. 3. 4. Propriétés optiques et catalytiques

Les propriétés optiques d'un matériau dépendent de la façon avec laquelle ce matériau interagit avec la lumière. Cette interaction produit différents phénomènes comme l'absorption, l'émission, la transmission. La connaissance de la quantité absorbée ou celle émise comparée à la quantité incidente de lumière sur le matériau permet d'accéder aux propriétés optiques de ce matériau. A titre d'exemple une absorption de la lumière peut entrainer des transitions électroniques, en particulier entre la bande de valence et celle de conduction, permettant ainsi d'accéder au minimum de la différence d'énergie entre ces deux bandes qui correspond à la bande interdite. Cependant il existe un profond besoin d'étudier et de comprendre le changement de propriétés structurales, chimiques et physiques des nanoparticules d'oxyde de zinc comparées au matériau massif. Au cours des dernières décennies, beaucoup de chercheurs ont utilisé d'innombrables techniques d'investigation pour étudier les propriétés optiques du ZnO du moment où l'origine de certaines de ces propriétés est très controversée. La plupart des chercheurs ont conclu que l'origine de ces propriétés optiques est due à la présence de défauts de structure [67]-[69]. Toutefois, des recherches supplémentations sont encore nécessaires pour étudier et comprendre les différents types de défauts (lacunes en oxygène, interstitiels en zinc etc...) qui sont à l'origine de ces comportements optiques remarquables au sein du ZnO. Une

compréhension claire de la luminescence liée aux défauts est importante pour son application potentielle. Le calcul théorique prédit que les lacunes en oxygène sont des donneurs profonds plutôt que superficiels et ont une énergie de formation relativement élevée et indépendante des conditions pauvres ou riches en O [70]. Beaucoup de travaux expérimentaux ont rapporté que la luminescence jaune/orange dans les nanoparticules de ZnO est attribuée aux atomes d'oxygène interstitiels (O<sub>i</sub>) [71]–[73]. Il a été rapporté qu'un recuit à basses températures dans le dioxygène peut augmenter considérablement le pourcentage d'atomes d'oxygène en position interstitielle dans le ZnO [74].

Cependant, d'autres recherches ont attribué ces propriétés de luminescence à la présence d'impuretés dans la structure du ZnO. Lv et al [74] ont montré dans leur étude que la photoluminescence jaune/orange dans les nanoparticules de ZnO synthétisées en solution et soumises à un plasma d'oxygène est plus corrélée à d'autres sources comme les impuretés ou les ligands de surface plutôt qu'à des défauts d'oxygène interstitiels.

Dans le spectre de luminescence de beaucoup d'échantillons de ZnO, une bande verte dont les valeurs d'énergies rapportées s'étendent de 1,9 eV à 2,8 eV est également une des caractéristiques de ce matériau. L'origine de cette bande n'est pas exactement bien comprise dans la mesure où elle a été attribuée à une variété d'impuretés et de défauts différents.

De façon générale, les paramètres qui influencent les propriétés d'émission lumineuse des nanoparticules de ZnO sont les terminaisons du réseau, les défauts de structure en surface, l'arrangement cristallin, les liaisons pendantes et les atomes adsorbés physiquement ou chimiquement [74]. La figure I.6 donne le diagramme de bande d'énergie du ZnO et les niveaux des défauts de structure comme les lacunes en atomes de zinc ( $V_{Zn}$ ) et en atomes d'oxygène ( $V_O$ ), les interstitiels ( $Zn_i$  et  $O_i$ ) et les anti-sites ( $O_{Zn}$ ) ainsi que les différentes transitions associées.

L'oxyde de zinc est également un matériau transparent à la lumière visible (85 % - 95 %) avec un indice de réfraction à l'état massif d'environ 2 [75]. En ce qui concerne les nanoparticules d'oxyde de zinc, leur indice de réfraction et leur coefficient d'absorption dépendent des conditions de synthèse.

Il est reconnu que les nanoparticules de ZnO obtenues par biosynthèse présentent généralement des traces d'impuretés et des états de surface abondants en raison des liaisons pendantes, des défauts ponctuels ou d'espèces adsorbées en surface, qui formeront une énergie dans la bande interdite et contribuerons ainsi à la luminescence visible. Par exemple l'émission d'impuretés liées au lithium est généralement centrée de 550 nm à 600 nm [74].



Figure I- 6 Diagramme de bande d'énergie du ZnO et niveaux des défauts [67]

Les eaux usées provenant des industries contiennent généralement des contaminants résiduels comme les colorants qui ne sont pas facilement biodégradables. Certaines des techniques utilisées pour traiter ces eaux sont l'adsorption et la coagulation chimique qui permettent seulement de faire passer ces colorants d'une phase liquide à une phase solide, ce qui peut entrainer une pollution secondaire. Comme solution alternative, la photocatalyse est un procédé prometteur de dépollution propre des eaux usées par dégradation des polluants qui s'y trouvent. Un catalyseur est une substance qui accélère le processus de transformation chimique d'un corps ou d'un système de plusieurs corps. Un des principes de la photocatalyse repose sur l'irradiation d'un semi-conducteur comme TiO2, ZnO, CdS, ZnS qui provoque le passage d'électrons de la bande de valence à la bande de conduction laissant derrière eux des trous [76]. Les paires électron-trou ainsi photo-générées peuvent interagir séparément avec d'autres molécules comme les polluants. Dans le cas particulier de l'oxyde de zinc, sa large bande interdite, sa stabilité et son non toxicité en font un matériau prometteur pour des activités photocatalytiques. Il ne présente alors aucun danger à être utilisé dans la purification de l'eau. Cependant, plusieurs facteurs influencent l'efficacité de la photodégradation des polluants par le ZnO. Parmi ces facteurs nous avons principalement la concentration de ZnO utilisée, sa structure, le pH de la solution, l'intensité et la longueur d'onde de la radiation utilisée, la concentration du substrat, la température et la nature des polluants à dégrader. C'est pourquoi des progrès sont menés dans le contrôle de la taille et de la forme des particules afin d'aboutir à une géométrie optimale fournissant de meilleures propriétés de surface pour des réactions

spécifiques [77]. Les nanoparticules de ZnO peuvent être utilisées en poudre ou en couche mince.

Dans le mécanisme de la photocatalyse schématisé à la figure I.7, les polluants organiques sont dégradés et transformés souvent en dioxyde de carbone et de l'eau. Le processus est initié par une radiation dont l'énergie est supérieure ou égale à celle de la bande interdite du ZnO créant ainsi des paires électron-trou qui, par interaction avec le dioxygène ou l'eau, produisent des radicaux hydroxydes à la surface de l'échantillon de ZnO. Ces radicaux hydroxydes, grâce à leur fort pouvoir oxydant (E = +3,06 V) [78] assurent la minéralisation c'est-à-dire la dégradation des polluants organiques. Cependant, l'efficacité photocatalytique du ZnO comme la majeure partie des semiconducteurs est atténuée par les recombinaisons rapides entre les électrons et les trous photo-générés. Pour remédier à cela plusieurs méthodes ont été préconisées. Parmi elles nous avons le dopage du ZnO avec des cations métalliques comme Mn<sup>2+</sup> [79], Na<sup>+</sup> [80], Se<sup>2+</sup> [81] parmi tant d'autres. L'ajout du bromure de cétyltriméthylammonium au cours de la synthèse par sol-gel de NPs de ZnO présente aussi l'avantage d'augmenter significativement le taux de séparation des charges photoinduites ce qui améliore la performance photocatalytique des NPs de ZnO pour la décoloration de l'orange de méthyle [82]. L'utilisation de substrat poreux en céramique ou en verre a montré également une très bonne activité photocatalytique du ZnO sur la décoloration de l'orange de méthyle [83]. La dégradation du bleu de méthylène et de l'Eosin Y. par ZnO a été aussi rapporté [76].



Figure I- 7 Principe de la photocatalyse [78]

# I. 4. Propriétés générales de l'oxyde de nickel

# I. 4. 1. Propriétés structurales

Le monoxyde de nickel ou tout simplement l'oxyde de nickel (II) de formule NiO est un important oxyde métallique dont la structure cristallographique est cubique à faces centrées de même type que celle du chlorure de sodium NaCl. Il a une forme minéralogique de type Bunsénite. Dans cette structure cubique communément appelée structure Rock Salt, les ions Ni<sup>2+</sup> et O<sup>2-</sup> occupent les sites octaédriques comme indiquée sur la figure I.8. Le groupe d'espace auquel appartient l'oxyde de nickel est  $Fm\overline{3}m$ . Comme beaucoup d'autres oxydes métalliques binaires, l'oxyde de nickel est souvent non stœchiométrique, cela signifie que le rapport Ni/O n'est pas rigoureusement 1/1. Une des conséquences de ce manque de stœchiométrie au niveau de NiO est le changement de couleur. En effet, le matériau stœchiométrique est de couleur verte alors que celui qui est non stœchiométrique est de couleur noire [84]. Les changements de couleur relatifs à l'oxyde de nickel ont été signalés pour la première fois en 1938 [85], [86]. Un phénomène similaire a été mis aussi en évidence quelques années plus tard sur l'hydroxyde de nickel Ni(OH)<sub>2</sub> [87].

La distance séparant les plans réticulaires d'indices (hkl) est donnée par la relation (Eq. I.6) précédente.



Figure I-8 Structure cristalline de la phase cubique de l'oxyde de nickel

Le tableau I.5 fournit les principales caractéristiques cristallographiques de l'oxyde de nickel.

Grandeurs	NiO
Structure cristalline	Cubique
Groupe d'espace	Fm3m
JC-PDS	00-047-1049
Paramètres de maille	a = b = c = 4,17710  Å
	$\alpha = \beta = \gamma = 90$ °
Positions de Wyckoff	Ni : 4a : 0, 0, 0
	O: $4b$ : $\frac{1}{2}$ , $\frac{1}{2}$ , $\frac{1}{2}$
Volume cellule unitaire	72,88 Å <sup>3</sup>

Tableau I- 5 Quelques paramètres cristallographiques de l'oxyde de nickel de phase cubique

## I. 4. 2. Propriétés magnétiques

Les composés magnétiques sont ceux-là qui sont sensibles à l'application d'un champ magnétique extérieur. Les nanoparticules magnétiques sont généralement constituées de fer, de nickel, de cobalt ou de leurs oxydes comme la magnétite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), l'oxyde de nickel (NiO), la ferrite de cobalt (Fe<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub>), le dioxyde de chrome (CrO<sub>2</sub>) etc...[88]. Parmi eux, l'oxyde de nickel pur présente un ordre antiferromagnétique à l'état massif, avec des plans de spins opposés qui se répètent en alternance dans la direction cristallographique [111]. La structure magnétique des nanoparticules de NiO diffère de celle du matériau massif en raison des effets de taille fine et de la présence des défauts en surface. A l'échelle nanométrique, les particules d'oxyde de nickel présentent des surfaces qui se caractérisent par un désordre des spins. Ce désordre peut entrainer un caractère ferromagnétique ou paramagnétique des surfaces des NPs. Le désordre de surface est plus prononcé dans les nanoparticules de petite taille en raison de la présence de défauts et de liaisons pendantes à la surface [89]. Cet effet de surface a été étudié pour la première fois par L. Néel en 1961, lorsqu'il a déduit que les petites particules d'un antiferromagnétique devraient généralement matériau présenter une sorte de superparamagnétisme et un ferromagnétisme faible [90]. La susceptibilité des NPs de NiO augmente lorsque leur diamètre diminue. Elle peut être exprimée en fonction de celle du NiO massif par la relation (Eq. I.7) suivante qui tient compte des contributions des surfaces [91] :

$$\chi_{total} = \frac{n\mu_0}{3k_BT} \langle \mu_{NP}^2 \rangle + \chi_{bulk}$$
(Eq. I.7)

Où n est le nombre de nanoparticules par gramme,  $\mu_0$  la perméabilité du vide,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $\mu_{NP}$  le moment magnétique par particule et  $\chi_{bulk}$  la susceptibilité du NiO massif (~ 9,7 10<sup>6</sup> emu.g<sup>-1</sup>.Oe<sup>-1</sup> à 295 K) [92]. Cette susceptibilité diminue quand la température augmente et tend vers celle du matériau massif.

La température de Néel est la température à partir de laquelle l'antiferromagnétisme change en paramagnétisme. En dessous de sa température de Néel, ( $T_N = 523$  K), l'oxyde de nickel massif est un matériau qui présente un caractère isolant de Mott et un ordre antiferromagnétique hautement corrélé à sa structure cristalline [93]. L'ordre des spins conduit à un effet de magnétostriction qui s'accompagne d'une légère distorsion cubique à rhomboédrique (groupe d'espace N° 166,  $R\overline{3}m$ ) (à 20 °C, a = 2,9459 Å,  $\alpha = 60^{\circ} 4,2^{\circ}$ ) [94].

Au-delà de sa température de Néel, le NiO, dans sa phase paramagnétique présente une structure cristalline cubique centrosymétrique (groupe d'espace N<sup>0</sup> 225,  $Fm\overline{3}m$ ) avec des ions nickel situés au centre d'octaèdres réguliers. Cependant un dopage avec des ions lithium peut baisser la température de Néel du NiO d'une valeur maximale de 20 ° [95].

### I. 4. 3. Propriétés chimiques

L'oxyde de nickel, de formule chimique NiO, a une masse molaire moléculaire de 74,69 g/mol ce qui correspond à la composition centésimale massique suivante Ni : 78,58 % et O : 21,42 %. A températures ordinaires il se présente sous forme de cristaux verts qui sont insolubles dans l'eau mais ils sont solubles dans les solutions acides. Ces cristaux de forme cubique se transforment en une forme octaédrique noir grisâtre, appelé oxyde noir, lorsqu'elle est fortement enflammée. Cette forme noire qui a un éclat métallique se dissout dans les acides chauds. La densité de l'oxyde de nickel vert est de 6,72 et sa température d'ébullition est de 1955 °C [96].

Beaucoup de sels de nickel peuvent être obtenus en faisant réagir l'oxyde de nickel avec les acides minéraux. Par exemple le sulfate de nickel et le nitrate de nickel peuvent être synthétisés à partir de la réaction entre l'oxyde de nickel noir et les solutions diluées d'acide sulfurique et d'acide nitrique respectivement. Par ailleurs, NiO se combine à haute température (>700 °C) avec l'hydroxyde de sodium ou de potassium pour générer un nickélate de sodium (Na<sub>2</sub>NiO<sub>2</sub>) ou de potassium (K<sub>2</sub>NiO<sub>2</sub>) [96] selon les équations suivantes :

 $NiO + 2NaOH \rightarrow Na_2NiO_2 + H_2O$ 

 $NiO + 2KOH \rightarrow K_2NiO_2 + H_2O$ 

La réduction à haute température de l'oxyde de nickel par le dihydrogène mène à la formation du nickel pur selon l'équation :

$$NiO + H_2 \rightarrow Ni + H_2O$$

L'oxyde de nickel lui-même peut être obtenu par pyrolyse de composés du nickel divalent comme Ni(OH)<sub>2</sub>, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NiCO<sub>3</sub>, etc...[86].

## I. 4. 4. Propriétés électriques

Les atomes de nickel et d'oxygène ont les configurations électroniques suivantes :

Ni :  $1s^22s^22p^63s^23p^63d^84s^2$  c'est-à-dire [Ar] $3d^84s^2$ 

$$O: 1s^22s^22p^4$$

Cependant, à l'état fondamental il est démontré que la structure électronique  $[Ar]3d^94s^1$  correspond à une énergie moyenne inférieure à celle de la configuration  $[Ar]3d^84s^2$  précédemment proposée pour le nickel [97].

La perte des deux électrons 4s<sup>2</sup> conduit à la formation d'ions Ni<sup>2+</sup> de couleur verte.

La bande de conduction du NiO est majoritairement composée des états 3d du nickel de symétrie e<sub>g</sub> par contre la bande de valence est constituée d'un mélange des états 2p de l'oxygène et des états 3d du nickel [98]. Les transitions responsables du gap optique sont des transitions qui s'effectuent entre les états 2p de l'oxygène et les états 3d du nickel suite à des excitations de type transfert de charge.

Un calcul théorique basée sur l'approximation de la densité locale de spin intégrant les interactions de Hubbard (interactions coulombiennes) a permis d'établir un spectre de bande de NiO en accord avec les résultats expérimentaux comme le matérialise la figure I.9.



Figure I- 9 Structure de bande de NiO calculée en LDA + U pour U = 5 eV pour différentes directions de haute symétrie de la zone de Brillouin [98]

NB : LDA = local density approximation ou Approximation de la densité locale.

# I. 4. 5. Propriétés optiques et catalytiques

L'oxyde de nickel est un semi-conducteur de type p avec une large bande interdite comprise entre 3,6 eV et 4,3 eV [4], [5]. Il est transparent aux rayons ultraviolet, visible et proche infrarouge [6]. Son indice de réfraction est de 2,33.

A température ambiante la résistivité de l'oxyde de nickel peut atteindre  $10^{13} \Omega$ .cm [99].

Les propriétés électroniques du NiO sont modifiées par la présence de défauts de structure et/ou la non-stœchiométrie [4]. A titre d'exemple, la présence d'oxygène en position interstitielle dans les cristallites de NiO provoque une non stœchiométrie dans laquelle l'état d'oxydation du nickel est supérieur à +2. Dans le NiO non stœchiométrique il y a la coexistence des ions Ni<sup>2+</sup> et Ni<sup>3+</sup> pour compenser l'excès d'oxygène et assurer la neutralité électrique du matériau. Ces défauts structuraux participent aux propriétés de conduction du NiO.

Deux types de défauts structuraux peuvent exister dans les matériaux nanostructurés : les défauts Schottky qui signifient que certains atomes n'existent pas aux positions où ils devraient être ; et les défauts Frenkel qui signifient que certains atomes quittent leur position idéale et occupent des positions interstitielles. Le pure NiO stœchiométrique est de couleur verte. Cependant durant sa synthèse en présence de dioxygène, l'oxyde de nickel présente toujours un excès d'oxygène. Ce manque de stœchiométrie entraine une coloration noire ou grise des cristaux de NiO.

L'oxyde de nickel, comme la plupart des semiconducteurs à grande bande interdite possède des atouts pour des applications en catalyse. Il peut être utilisé seul ou dans un dopage ou en jonction avec d'autres composés.

Des nanostructures de NiO obtenues par décomposition thermique de Ni(OH)2 ont montré un caractère photocatalytique efficace pour la dégradation de la Rhodamine B (C<sub>28</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl) [100] qui est un colorant organique fluorescent. L'oxyde de nickel étant un semi-conducteur de type p, son activité photocatalytique sera beaucoup plus améliorée lorsqu'il est associé avec un autre semi-conducteur de type n comme TiO<sub>2</sub> ou ZnO sous forme de jonction p-n. En effet, la création d'un champ électrique à l'interface des deux matériaux empêchera la recombinaison des paires électron/trou en déplaçant les électrons photogénérés vers la bande de valence du NiO (semi-conducteur de type p) et les trous vers la bande de valence de TiO<sub>2</sub> (semi-conducteur de type n). A titre d'exemples, l'activité photocatalytique de l'oxyde de nickel sur support d'oxyde de titane mésoporeux synthétisé par un procédé sol-gel a été étudiée par Streethawong et al [101]. Leurs résultats ont montré une bonne activité photocatalytique de production de dihydrogène à partir d'une solution aqueuse de méthanol due à la modification significative des caractéristiques physiques du photocatalyseur [101]. De même, des nanocomposites cœur/coquille TiO<sub>2</sub>/NiO synthétisées par revêtement séquentiel de TiO<sub>2</sub> et de NiO sur des nanosphères de SiO<sub>2</sub> par une combinaison des techniques sol-gel et hydrothermale suivies de calcination se sont montrés très efficaces à la dégradation de la rhodamine B mais aussi à la production de dihydrogène [102]. Par ailleurs, Hameed et al [103] ont étudié la photodécoloration de deux colorants structurellement différents, l'orange de méthyle et le bleu de méthylène par des nanocomposites NiO-ZnO synthétisés par des techniques de coprécipitation. Leurs résultats ont révélé une activité appréciable pour la décoloration des colorants qui est corrélée à la variation de la taille des cristallites des nanocomposites. Cette étude a prouvé que le couplage mutuel de deux ou plusieurs semi-conducteurs compatibles, non seulement réduit les défauts associés au composant actif, mais améliore l'efficacité du composant moins actif en inhibant la recombinaison des porteurs de charge. Cela entraîne une amélioration des propriétés photocatalytiques du composite par rapport à ses composants individuels, c'est-à-dire NiO et ZnO [103]. De la même façon, la réalisation d'une hétérojonction NiO/ZnO fortement et étroitement connectée aux interfaces suite à une oxydation à haute température permet d'améliorer les performances photocatalytiques du composite [104]. L'activité photocatalytique de NiO peut être améliorée lorsqu'il est associé à d'autres structures comme les pérovskites. Par exemple la décomposition photocatalytique de l'eau en H2 et O2 est nettement améliorée par incorporation de NiO dans du pérovskite SrTiO<sub>3</sub> (titanate de strontium) [105]. Un effet similaire sur la photodécomposition de l'eau est obtenu lorsque NiO est aussi incorporé dans la poudre de K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> (hexaniobate de potassium) [106]. La présence de micro ou nanopores est aussi souhaitée pour les applications photocatalytiques des matériaux. L'un des défis actuels de la recherche est la mise sur pied de photocatalyseurs bon marchés, stables, durables, performants et pouvant fonctionner dans une large plage de la lumière solaire [107], [108].

# I. 5. Applications des nanoparticules de ZrO<sub>2</sub>, ZnO et NiO

# I. 5. 1. Applications des nanoparticules de ZrO<sub>2</sub>

L'utilisation de la zircone comme catalyseur peut se faire soit avec le matériau seul ou en combinaison avec d'autres composés. Ces applications sont prometteuses dans la mesure où la zircone, au-delà de sa stabilité thermique, présente à la fois des propriétés acido-basiques. Les formes cristallographiques les plus utilisées en catalyse sont la phase monoclinique et celle tétragonale. Comparée avec SiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la zircone possède néanmoins une surface spécifique faible. La valeur de cette dernière dépend entre autre de la température de calcination, elle est entre 40 m<sup>2</sup>/g et 100 m<sup>2</sup>/g pour une température de calcination de 600 °C [109].

Karunakaran et al [110] ont rapporté l'activité photocatalytique des NPs d'oxyde de zirconium sur l'oxydation de l'aniline en azobenzène sous illumination solaire et en radiation UV. Dans les deux cas, la photocatalyse se produit dans les solvants protiques et aprotiques et varie, entre autre, en fonction de la concentration de l'aniline, de la quantité de ZrO<sub>2</sub>, du débit d'air...La présence de certains composés donneurs d'électrons comme la triphénylphosphine, la diphénylamine et l'hydroquinone permet d'améliorer l'activité photocatalytique dans la mesure où ils favorisent le piégeage des trous et par conséquent ralentissent les recombinaisons des paires électron-trou photogénérées. Les auteurs ont également montré qu'avec une radiation UV de longueur d'onde 254 nm, l'oxyde de zirconium catalyse mieux cette réaction d'oxydation que d'autres composés utilisables comme TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZnO, CdO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CdS et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Des nanoparticules de ZrO<sub>2</sub> obtenues à partir d'extrait de feuilles de Ficus benghalensis ont montré une efficacité sur la photodégradation du bleu de méthylène et de l'orange de méthyle d'environ 91 % et 69 % respectivement [16]. Ces nanoparticules, de forme sphérique présentent une surface spécifique de 88 m<sup>2</sup>/g. Pareillement, Venkata Reddy et al [111] ont rapporté une activité photocatalytique accrue de nanoparticules de zircone tétragonale pures préparées par méthode hydrothermale sur la dégradation de l'orange de méthyle (99 % en 50 minutes). Des nanocristaux de ZrO2 synthétisés par méthode hydrothermale assistée par la Llysine ont montré une bonne activité photocatalytique sur la dégradation de la Rhodamine B avec une efficacité de dégradation de 63,9 % pendant 5 h en solution aqueuse très acide [112]. Cette voie de synthèse a produit des particules presque dispersées de façon homogène avec des tailles moyennes inférieures à 10 nm. En association avec d'autres composés, Letaief et al [113] ont rapporté l'activité catalytique d'un nanocomposite obtenu en recouvrant par des nanoparticules de ZrO<sub>2</sub>, les surfaces externes de la sépiolite (un minéral argileux de texture fibreuse). Ce nanocomposite a permis d'accélérer les réactions de condensation de type

knœvenagel entre le malonitrile avec des aldéhydes aromatiques (benzaldéhyde, paranitrobenzaldéhyde et parahydroxybenzaldéhyde) dans des conditions sans solvant. En effet ce nanocomposite ainsi fabriqué possède beaucoup plus de surfaces catalytiquement actives que la sépiolite ou la zircone seules.

Pour pallier à la recombinaison rapide des électrons et des trous qui limite l'efficacité photocatalytique de la zircone, de nombreux chercheurs ont fait recours aux dopants métalliques ou non métalliques. Lopez et al. [114] ont étudié l'amélioration de l'activité photocatalytique de  $ZrO_2$  dopée avec  $Mn^{2+}$  par méthode sol-gel sur la dégradation de l'acide 2,4-dichlorophénoxiacétique et du 2,4,6-trichlorophénol. Gurushantha et al. [115] quant à eux, ont utilisé un procédé de synthèse biologique à partir des feuilles de Phyllanhus acidius comme biomasse et de  $ZrO(NO_3)_2$  et  $Fe(NO_3)_3$  comme précurseurs pour améliorer significativement l'activité photocatalytique des nanoparticules cubiques de  $ZrO_2$  dopées avec les ions ferriques  $Fe^{3+}$ .

Les aspects tels que la stabilisation de la phase tétragonale, l'amélioration des caractéristiques de frittage, l'augmentation de la surface spécifique ou la modification des propriétés mécaniques sont particulièrement utiles pour une utilisation optimales des nanoparticules de zircone. La zircone stabilisée présente une conductivité ionique élevée et une conductivité électrique faible ce qui fait d'elle un matériau céramique très utilisé en tant que capteur d'oxygène et membrane de pile à combustible. En effet la zircone stabilisée permet aux ions oxygène de se déplacer librement à travers la structure cristalline à des températures élevées [39].

Lorsqu'il est transparent, l'oxyde de zirconium surnommé « le faux diamant » est utilisé en joaillerie dans la confection de bijoux de haute qualité. Dans le domaine optique elle est utilisée comme filtre optique, comme miroirs lasers. Dans le domaine médicinal la dureté et la biocompatibilité de la zircone permettent son utilisation comme implants dentaires, comme prothèses de genoux, de main, de hanches et d'épaules. Dans l'industrie céramique la zircone est utilisée comme isolant et comme revêtement protecteur du fait de son caractère réfractaire. En raison de sa dureté, elle est utilisée dans la fabrication de couteaux, de roulement à bille et d'instruments de coupe fonctionnant à haute température. Une des applications les plus importantes de la zircone est son utilisation comme barrières thermiques sous forme de revêtements céramiques isolants présentant une grande résistance aux hautes températures. Ces barrières permettent d'améliorer, dans un réacteur, le rendement thermodynamique qui est étroitement lié à la température des gaz produits.

# I. 5. 2. Applications des nanoparticules de ZnO

#### - Application liées à leurs propriétés photocatalytiques

Les nanoparticules d'oxyde de zinc sont largement utilisées dans le domaine de la photocatalyse à l'image d'autres semiconducteurs comme TiO<sub>2</sub>. Son avantage réside d'une part par sa large bande interdite (3,37 eV) et sa stabilité et d'autre part par son non toxicité et son accessibilité. Le ZnO présente aussi d'autres avantages par rapport au TiO<sub>2</sub> comme son coût de production et la capacité à absorber une plus grande fraction de la lumière solaire. Liang et al. [116] ont rapporté que le coût de production du ZnO est le ¼ de celui des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> et d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en se basant sur la cotation du marché chinois. L'activité photocatalytique dépend de certaines propriétés telles que les dimensions des particules, leur morphologie, leur surface spécifique. Ces propriétés dépendent des conditions de synthèse. Parmi les méthodes de synthèse, celles qui se font en solution comme la biosynthèse présentent l'avantage de pouvoir contrôler la taille des nanoparticules en contrôlant les paramètres expérimentaux comme la température, la concentration des précurseurs, la durée etc...

Le ZnO peut être utilisé pour accélérer la réaction de décomposition de l'eau pour donner du H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> en présence d'une illumination UV.

Comme cela a été indiqué précédemment, l'une des limites de l'utilisation d'un semiconducteur isolé en photocatalyse est le taux de recombinaison rapide des paires électron-trou photogénérées. De plus, la forte bande interdite du ZnO affecte sa performance de conversion de l'énergie solaire. Le ZnO pure n'est actif que dans la région ultraviolette (UV), qui représente environ 5 % de l'énergie totale du spectre solaire [117]. Par conséquent, des efforts intenses ont été faits pour améliorer les propriétés d'absorption du ZnO en réduisant l'énergie de bande interdite et en inhibant la recombinaison des paires électron-trou photogénérées. Le dopage et l'association avec un autre semi-conducteur sont des palliatifs préconisés par beaucoup de chercheurs pour arriver à cette fin. Cela permet d'augmenter la durée de vie des porteurs de charges par transfert d'électrons entre les bandes de conduction des nanocomposites conduisant ainsi à un plus grand nombre d'électrons et de trous impliqués dans les réactions de photodégradation [118]. C'est ainsi que des nanocomposites comme TiO<sub>2</sub>/ZnO, SnO<sub>2</sub>/ZnO, SnO<sub>2</sub>/ZnO/TiO<sub>2</sub> et Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO ont été étudiés pour diverses applications photocatalytiques [118]–[122].

L'incorporation de métaux nobles Au et Ag à la surface du ZnO synthétisé sous forme de feuillet a permis d'améliorer considérablement le comportement catalytique du matériau [123]. Un résultat similaire a été rapporté dans le cas où Au est uniformément dispersé sur des

nanoparticules de ZnO sphériques entraînant une efficace dégradation du bleu de méthylène et de l'acide salicylique [117]. Du ZnO recouvert avec une coquille de ZnS fournit un nanocomposite cœur-coquille ZnO@ZnS très efficace pour la dégradation du colorant Rose Bengale à un pH = 4 [124]. Par ailleurs, un traitement de l'oxyde de zinc à haute température favorise la création des lacunes d'oxygène qui peuvent être considérées comme un type d'auto dopage qui préserve la structure cristalline du matériau. Ces lacunes d'oxygène contribuent à l'amélioration des propriétés photocatalytiques du ZnO en servant de sites d'absorption où de transfert de charge vers les espèces adsorbées. Leur présence en surface est alors un atout pour des applications photocatalytiques. Néanmoins, il existe une concentration optimale de ces défauts pour obtenir une efficacité photocatalytique élevée d'où la nécessité de les contrôler [125].

## - Application liées à leurs propriétés optiques et électriques

L'oxyde de zinc, en tant que semi-conducteur transparent de type n avec une bande interdite de 3,37 eV et une énergie d'excitation de 60 meV, est un candidat potentiel pour des applications optiques. Ses propriétés sont similaires à celles du GaN qui se trouve être le semi-conducteur le plus utilisé en optoélectronique après le silicium. Pour certaines applications le ZnO et le GaN présentent beaucoup plus d'avantages que le silicium en raison de leurs bandes interdites directes et étroites [126]. Le ZnO peut être utilisé seul ou en association avec d'autres semiconducteurs ou en dopage. En effet, le dopage permet d'élargir le domaine d'absorption du ZnO dans le spectre ultraviolet et visible. Cela permet son utilisation dans les cellules solaires entre autres.

En électronique l'oxyde de zinc a longuement été utilisé dans la fabrication de varistances ou résistor à résistance variable de caractéristique courant-tension de haute non linéarité [127], [128]. Ces types de dispositifs sont utilisés pour contrôler la tension dans le but de protéger certains appareils sensibles et/ou coûteux. Leur efficacité est améliorée lorsque le ZnO est en mixture avec une quantité modérée d'autres oxydes comme les oxydes de bismuth (Bi), de manganèse (Mn) et de chrome (Cr) [54], [129].

Du fait aussi de sa capacité à absorber les rayons ultraviolets, l'oxyde de zinc est utilisé comme couche protectrice contre ces rayons. Cela, additionné à sa biocompatibilité et à son non toxicité justifie son utilisation dans la composition des crèmes solaires pour prévenir la peau des dommages [130], [131].

Les défauts ponctuels ont un effet important sur les applications électroniques et optoélectroniques des matériaux semi-conducteurs. Ils peuvent être introduits à des concentrations très importantes suite à une irradiation du matériau par un rayonnement constitué d'électrons, de protons ou de rayons gamma. Le ZnO présente l'avantage de résister à de tels rayonnements de haute énergie (quelques MeV) comparé aux autres semiconducteurs comme GaN [132], [133]. Ce qui le rend potentiellement utile pour des applications dans des environnements à haute irradiation. Il a été démontré que les défauts induits dans le ZnO par irradiation peuvent se rétablir complètement après un recuit [132].

- Application liées à leurs propriétés antibactériennes

L'oxyde de zinc a la capacité de tuer divers types de microbes. Il s'est montré efficace contre des micro-organismes comme Escherichia coli, Staphylococcus aureus, Pseudomonas aeruginosa, Candida albicans et Aspergillus brasiliensis [134]. Cela justifie son utilisation dans plusieurs produits pharmaceutiques et cosmétiques. Des crèmes à base de ZnO sont utilisées dans le traitement de l'acné chez les adolescents, de l'érythème fessier chez les nourrissons et des brûleurs mineurs [135].

En solution, l'efficacité et l'efficience de l'activité antimicrobienne des nanoparticules de ZnO sont liées à la production d'ions zinc  $Zn^{2+}$  suite à la dissociation des particules. Cette dissociation dépend à la fois des propriétés physicochimiques intrinsèques du matériau (par exemple, la taille des particules, la surface spécifique, la composition chimique, etc.) et des paramètres environnementaux comme le pH, la température etc...[136]. Ce processus de dissolution implique généralement les réactions suivantes [137] :

 $ZnO(s) + H_2O(l) \leftrightarrow Zn(OH)_2(s)$ 

 $Zn(OH)_2(s) \leftrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2OH^{-}(aq)$ 

Le pH du milieu réactionnel joue un rôle crucial dans la dissociation du ZnO en ions  $Zn^{2+}$  par conséquent sur l'efficacité antimicrobienne des NPs de ZnO. La concentration maximale en ions  $Zn^{2+}$  augmente près de 100 fois lorsque le pH du milieu diminue de 9 à 7 [136]. La taille des particules est aussi un autre facteur très important dans l'efficacité antimicrobienne des oxydes métalliques. En effet, des particules de taille plus faibles sont plus aptes à pénétrer les membranes cellulaires et par conséquent à entrainer leur dégradation ou à inhiber la croissance bactérienne. La cytotoxicité des NPs de ZnO est basée sur la capacité de produire des ions  $Zn^{2+}$  à l'intérieure d'une cellule provoquant un déséquilibre de l'activité protéique qui finit par tuer la cellule hôte [138].

Administration de médicaments

L'un des principaux défis de l'administration de médicaments consiste à transporter le médicament à l'endroit voulu dans le corps tout en minimisant ainsi les effets secondaires sur

les organes non malades. Cela est particulièrement difficile dans le traitement du cancer où la tumeur peut être localisée sous forme de métastases distinctes dans divers organes [139].

Les nanoparticules se sont révélées utiles dans l'administration ciblée de médicaments, la biodisponibilité et la stabilité des médicaments. L'avantage de l'utilisation des NPs est leurs propriétés de surface et leur petite taille, ce qui aide les composés pharmacologiquement actifs à pénétrer dans tous les compartiments cellulaires du corps humain à une vitesse optimale. D'autres avantages des NPs par rapport aux systèmes classiques d'administration de médicaments sont le ciblage et la biodistribution spécifiques, la biocompatibilité et la sécurité mais aussi la capacité à adsorber et à transporter d'autres composés [139]. Parmi ces nanoparticules, l'oxyde de zinc, avec sa biocompatibilité, sa sélectivité élevée sa cytotoxicité et sa synthèse facile, en est un candidat prometteur. En effet, à titre d'exemple, des nanoparticules de ZnO biosynthétisées à partir d'une souche Rhodococcus pyridivorans NT2 non pathogène, ont montré une cytotoxicité in vitro contre les cellules de carcinome du côlon HT-29 (cellule cancéreuse du côlon). Elles pourraient ainsi être utilisées comme véhicule d'administration de médicaments anticancéreux [140].

De façon générale, les nanoparticules ZnO sont actuellement utilisées dans divers produits tels que les plastiques, la céramique, le verre, le ciment, le caoutchouc, les lubrifiants, les peintures, les pigments, les aliments (source de nutriments Zn), les piles, etc...

# I. 5. 3. Applications des nanoparticules de NiO

- Application du NiO dans les dispositifs de stockage d'énergie, supercondensateurs, batteries En raison de ses propriétés supérieures telles que sa capacité théorique élevée (718 mAh g<sup>-1</sup>), sa masse volumique (6,81 g cm<sup>-3</sup>) plus grande que celle du graphite (2,268 g cm<sup>-3</sup>), sa nontoxicité, son faible coût de production, son bon comportement pseudo-capacitif, l'oxyde de nickel a fait l'objet d'études approfondies en tant que matériau d'électrode prometteur [141]– [143]. Sous forme de poudre ou en couches minces, NiO a été largement utilisé comme matériaux d'électrode pour les batteries lithium-ion et les piles à combustion [144], [145], les capteurs de gaz [146], les supercondensateurs électrochimiques [147], les cellules solaires [148], etc...

Des nanoparticules d'oxyde de nickel de taille comprise entre 50 nm et 60 nm ont présenté de bonnes performances électrochimiques en tant que matériau d'anode pour les batteries lithiumion [141]. L'amélioration des performances électrochimiques a été attribuée à la grande surface spécifique, au bon contact électrique entre les particules et à la diffusion plus facile des ions lithium. Toutefois, les potentialités d'applications pratiques du NiO peuvent être améliorées par association avec un autre composé ou par dopage. C'est ainsi que les composites oxydes métallique@carbone sont utilisés pour augmenter non seulement l'utilisation des matériaux actifs, mais pour améliorer également la conductivité électrique et la résistance mécanique des matériaux composites. L'auto-assemblage de nanoparticules de NiO hautement dispersées incorporées dans du carbone mésoporeux donne naissance à un nanocomposite d'une capacité spécifique élevée (880,2 F.g<sup>-1</sup>) [149]. De même, une incorporation de 1 % de Li comme dopant dans la structure des NPs de NiO entraine une amélioration de la conductance du NiO [150]. Dans une autre étude, une enveloppe cœur-coquille Ni-NiO obtenue par électrodéposition de nickel sur des billes en polystyrène suivi d'un recuit thermique a montré un bon comportement comme pseudo-condensateur avec une capacité spécifique d'environ 96  $\mp$  32 F.g<sup>-1</sup> [151]. Farrukh Iqbal Dar et al [152] ont synthétisé aussi des nanotubes d'oxyde de nickel par oxydation de nanotubes de nickel obtenus par anodisation sur de l'alumine. La capacité spécifique du matériau est de 2.093 F.g<sup>-1</sup>, la plus élevée jamais obtenue pour NiO, se rapprochant de la capacité théorique de ce matériau (2584 F.g<sup>-1</sup> sous 0,5 V [153]). La haute performance de ce composé est apparentée à la structure tubulaire combinant des tailles de grains appropriées avec une grande surface spécifique. Cependant, lorsque la durée de calcination passe de 25 min à 300 min, les nanotubes sont transformés en nanorods et leur capacité spécifique diminue à 797  $F.g^{-1}.$ 

Toujours sur le plan énergétique, NiO peut être utilisé comme couche tampon anodique (couche de transport de trous) dans les cellules solaires photovoltaïques organiques en servant de contact ohmique à l'interface polymère/métal [154], [155]. Une couche mince en NiO d' épaisseur 2 nm a permis d'atteindre une performance optimale d'une cellule solaire de 7,92 mA.cm<sup>-2</sup> cinq fois plus importante que celle de la cellule témoin sans NiO [154].

- Applications liées aux propriétés magnétiques

Récemment, en spintronique, l'oxyde de nickel participe à la fabrication de capteurs de champs magnétique ou mémoires magnétiques non volatiles. Il est utilisé aussi en couche mince dans des dispositifs de transistor à effet vanne de spin qui permet d'étudier le transport d'électrons dans des multicouches magnétiques.

### I. 6. Conclusion

Ce chapitre comporte Les propriétés physico-chimiques des trois oxydes ZrO<sub>2</sub>, ZnO et NiO suivies des potentielles applications dans la vie courante, sanctionnées par les récents travaux

de recherches. Les matériaux nanostructurés en particulier et les oxydes des métaux de transition ont considérablement participé au développement de la nanoscience et de la nanotechnologie. Leur élaboration, à partir de techniques viables, non couteuses et sécures, continue de susciter l'engouement des chercheurs. Ainsi un intérêt tout particulier est réservé à celle-ci par voie biosynthétique utilisant les extraits aqueux de plante comme source de molécules bioactives.

**CHAPITRE II** 

GENERALITES SUR LE MORINGA

# CHAPITRE II : Généralités sur le Moringa

# **II. 1. Introduction**

Le *Moringa*, un petit genre, comprend des arbres et des arbustes dont la croissance est très rapide. Son origine se trouve en pays asiatiques et africains, sa culture est pratiquée actuellement dans plusieurs parties du monde entier, y compris au Sénégal en raison de ses nombreuses vertus [156]. Dans ce chapitre nous allons aborder d'abord les différentes espèces de *Moringa* répertoriées et leur origine géographique. Ensuite nous allons citer certaines molécules bioactives présentent dans les fleurs, les graines et les feuilles de *Moringa oleiféra*. Et enfin nous donnerons quelques applications de ces arbres dans la vie courante comme en médecine, l'alimentation, la cosmétique et le traitement de l'eau.

# II. 2. Différentes espèces de Moringa

Une dizaine d'espèces de *Moringa* a été rapportée dans la littérature; 12 à 14 espèces selon les auteurs [157], [158] appartiennent toutes à la même famille Moringaceae et elles peuvent être subdivisées en trois principales catégories comme si bien illustré au tableau II. 1. L'espèce la plus répandue et la plus cultivée est *Moringa oleiféra* suivie par *Moringa sténopétalla* [159]. Le *Moringa* a différentes appellations propres aux régions géographiques dans lesquelles il pousse. Au Sénégal par exemple, il est nommé nébédaye et en France néverdier. Ces noms qui dérivent de l'expression anglaise « never die » signifiant « ne meurt jamais » font allusion à la capacité de cet arbre et de ses branches à se reverdir après un desséchement prolongé. Ceci grâce à ses racines tubéreuses qui lui permettent de se passer de l'eau pendant plusieurs mois. Parmi les treize espèces de *Moringa oleiféra, Moringa concanensis, Moringa pérégrina* et *Moringa sténopétalla* [160].

Espèces	Pays d'origine	Morphologie	Caractéristiques	
Moringa arboréa	Kenya	Arbuste	Pousse en milieu très aride, fleurs	
		tubéreux	rose-clair et rouge foncée	
Moringa	Kenya, Somalie	Arbuste	Pousse en milieu assez humide, 1,5	
borziana		tubéreux	m à 3 m de hauteur, fleurs verte	
			crème à jaunes	
Moringa	Inde, Pakistan	Arbre élancé	Pousse dans les forêts sèches	
concanensis				
Moringa	Madagascar	Arbre bouteille	Pousse dans les forêts humides	
drouhardii				
Moringa	Madagascar		Peut atteindre 20 m de haut, grosses	
hildébrandtii		Arbre bouteille	feuilles, fleurs blanchâtres en large	
			panicule	
Moringa	Ethiopie, Kenya,	Arbuste	Arbre à gros tronc, fleurs rouges	
longituba	Somalie	tubéreux	brillantes	
Moringa oleiféra	Inde		Peut atteindre 10 m de haut, fleurs	
		Arbre bouteille	blanc jaunâtre, feuilles tripennées	
			d'apparence plumeuses	
Moringa	Angola, Namibie	Arbre élancé	Pousse en milieu très sec, tronc épais,	
ovalifolia			écorce blanc	
Moringa	Ethiopie,		Taille petite, racine tubérisée, feuilles	
pérégrina	Djibouti, Israël	Arbre élancé	bleutées, fleurs zygomorphes blanc-	
			rosé ou jaune-clair	
Moringa	Somalie	Arbuste	Plante tubéreuse, feuilles tripennées,	
pygmaea		tubéreux	fleurs jaunes	
Moringa rivae	Ethiopie, Kenya	Arbuste	Pousse en milieu humide, plante	
		tubéreux	tubéreuse	
Moringa	Ethiopie, Kenya,	Arbuste	Plante à gros feuillage, fleurs très	
ruspoliana	Somalie	tubéreux	larges	
Moringa	Ethiopie, Kenya,		Plante tubéreuse à tronc blanc, plus	
sténopétalla	Somalie	Arbre bouteille	de sucre au niveau de ses feuilles que	
			les autres	

Tableau II-1 Différentes espèces de Moringa [157]

### II. 3. Principales molécules bioactives dans le Moringa oleiféra

Dans les espèces de *Moringa* nous retrouvons plusieurs types de molécules phytochimiques tels que les alcaloïdes, les saponines, les tanins, les stéroïdes, les acides phénoliques, les glucosinolates, les flavonoïdes et les terpènes.

Cette diversité dans la composition de ces plantes justifie leur utilisation dans beaucoup de domaines surtout pharmaceutique, nutritionnel et chimique. De 1983 à mars 2017, environ 110 composés ont été identifiés dans les différentes parties des plantes de *Moringa* [160]. Sans mois négliger les autres parties de la plante, nous allons lister quelques-uns de ces composés qui ont été identifiés au niveau des fleurs, des graines et des feuilles.

## II. 3. 1. Composition dans les fleurs

Un certain nombre d'analyses qualitatives de divers extraits de fleurs de *Moringa oleiféra* y ont confirmé la présence de saponines, tanins, alcaloïdes, flavonoïdes, stéroïdes, glycosides, terpénoïdes, phénols [161], [162]. Cependant, il existe de légères différences dans les résultats rapportés dues probablement aux protocoles expérimentaux suivis pour la préparation et l'extraction des échantillons [163]. La plupart des auteurs ont d'abord séché à l'air des fleurs fraîchement cueillies, puis les ont réduit en poudre ensuite les ont macéré dés fois avec un soxhlet extracteur (par soxhlation) et enfin ont utilisé de l'eau distillée, du méthanol, de l'acétane, de l'acétate d'éthyle, du chloroforme, de l'hexane, etc...comme solvant d'extraction. Le rendement de l'extraction en fonction du solvant utilisé suit dans la majeur partie l'ordre suivant Eau > Méthanol > Éthanol > Acétone > Acétate d'éthyle > Hexane. Cependant, Kalappurayil et al [163] racontent que le méthanol s'est avéré être le solvant permettant d'obtenir les plus grandes fractions de molécules bioactives. Généralement la composition des extraits des plantes en molécules bioactives dépend de plusieurs paramètres comme la situation géographique de l'arbre, son âge, la période de récolte, le protocole d'extraction parmi tant d'autres [164].

Une analyse quantitative effectuée sur des fleurs sèches de *Moringa oleiféra* par Sánchez-Machado et al [158] a révélé la composition massique suivante : protéines 18,92 %, cendres 9,68 %, lipides 2,91 %, fibres alimentaires 32,45 % et glucides non structuraux 36,04 %. Dans leur procédure, des feuilles et des fleurs de *Moringa* ont été cueillies à partir de six différentes plantes et séchées dans un oven à 60 °C pendant 8 h. la proportion de protéine a été calculée en utilisant la méthode de Kjeldahl qui consiste à multiplier la quantité d'azote par un facteur de 6,25 [158]. La teneur totale en antioxydants des fleurs est également plus élevée que d'autres parties de la plante [165]. Dans les fleurs on retrouve tous les 20 principaux acides aminés. La teneur en vitamine C dans les fleurs qui s'élève entre 77,502 à 224,672 mg/100 g s'est avérée plus élevée par rapport aux autres parties de la plante [166].

Des outils analytiques de plus en plus modernes sont utilisés pour déterminer la composition phytochimique des extraits naturels issus des plantes.

C'est ainsi que, par la méthode de la Chromatographie en phase Gazeuse couplée à une spectrométrie de masse (SM-GC), 26 composés ont été identifiés dans un extrait de fleurs avec le méthanol dans lesquels l'oléate d'éthyle, l'acide quinique et le cis-9-hexadécénal sont les principaux constituants [167].

Pino [168] a étudié les composés volatils des fleurs de *Moringa oleiféra* en utilisant une technique de chromatographie en phase gazeuse capillaire/spectrométrie de masse. 74 composés ont été identifiés, représentant 99,8 % de la composition totale. La fraction volatile était caractérisée par des composés aliphatiques (34,2 %), des composés azotés (16,6 %), des monoterpènes oxygénés (16,0 %), des hydrocarbures monoterpéniques (15,7 %) et des sesquiterpènes oxygénés (13,3 %). Les principaux composants étaient le (E) -nérolidol (13,3 %), l' $\alpha$ -terpinéol (7,8 %) et l'isothiocyanate de benzyle (6,4 %) [168].

Amaglo et al [169] ont étudié les principaux composés phytochimiques et leur teneur dans les différentes parties du *Moringa oleiféra*. Les échantillons initialement séchés dans un oven électrique à 45 °C pendant 72 h ont été ensuite lyophilisés. Leur analyse par spectroscopie de masse HPLC-DAD-électrospray ont montré la présence de 22 composés dans les fleurs de Moringa oleiféra à savoir des glucosinolates tels que le glucosinolate de benzyle, le glucosinolate de 4-hydroxybenzyle, le 4-O- ( $\alpha$  -L-rhamnopyranosyloxy) glucosinolate de benzyle; des composés phénoliques tels que l'acide 5-caféoylquinique, l'acide 3-caféoylquinique; des flavonoïdes tels que la quercétine 3-O-rutinoside, la quercétine 3-O-glucoside, la quercétine 3-O-(6"-malonyl glucoside) et Isorhamnetin 3-O- (6-malonyl glucoside) [169].

## II. 3. 2. Composition dans les graines

Plusieurs études conduites sur les graines de *Moringa oleiféra* ont montré la présence de beaucoup de molécules bioactives (voir tableau II. 2). Les graines de *Moringa oleiféra* contiennent en masse environ 22 % à 40 % d'huile jaune pâle [170]. Cette huile contient une composition en acides gras similaire à celle de l'huile d'olive.

Composés phytochimiques	Solvant d'extraction	Références
O-éthyl-4-(α-L-rhamnosyloxy) carbamate de benzyle		
4-(α-L-rhamnosyloxy) isothiocyanate de benzyle		
Niazimicine		
Niazirine	éthanol	[171]
β-sitostérol		
glycérol-1-(9-octadécanoate)		
3-O-(6'-O-oleyol- β-D-glycopyranosiyl)- β-sitostérol		
β-sitostérol-3-O- β-D-glucopyranoside		
4-(α-L-rhamnosyloxy) phénylacétonitrile	eau ou éthanol	[171], [172]
4-(β-D-glucopyranosyl-1-4-α-L-rhamnopyranosyl)-	méthanol	[173]
benzylthiocarboxamide		
4-(α-L-rhamnosyloxy) glucosinolate de benzyle	méthanol	[174]
Moringyne	éthanol	[175]
Mono-palmitoc		
Di-oléique triglycéride	benzène	[176], [177]
Acide oléique		
Acide palmitique		
Acide stéarique	hexane	[178]
Acide béhénique		
Acide arachidique		
Acide gallique	méthanol	[179]
Quercétine		
Acide chlorogénique		
Acide férullique	eau	[180]
Kaempférol		
Vanilline		

## Tableau II-2 Quelques-unes des molécules isolées des graines de Moringa oleiféra

En utilisant l'éthanol comme solvant, Guevara et al [171] ont isolé le composé O-éthyl-4-( $\alpha$ -L-rhamnosyloxy) carbamate de benzyle des graines de Moringa oleiféra en même temps que sept autres composés à savoir : 4-( $\alpha$ -L-rhamnosyloxy) isothiocyanate de benzyle, niazimicine, niazirine,  $\beta$ -sitostérol, glycérol-1-(9-octadécanoate), 3-O-(6'-O-oleyol- $\beta$ -D-glycopyranosyl)-

β-sitostérol et β-sitostérol-3-O- β-D-glucopyranoside. Une étude similaire conduite par Ragasa et al [181] menée sur des extraits des graines de *Moringa oleiféra* avec l'éthanol comme solvant a montré une différence dans la composition des graines immatures, des graines matures et des graines sèches. Leur résultats a montré que 4-(4'-O-acétyl-α-L-rhamnosyloxy) isothiocyanate de benzyle et 4-(α-L-rhamnosyloxy) isothiocyanate de benzyle sont majoritaires dans les graines immatures alors que pour les graines sèches les constituants principaux sont l'acide oléique et l'oléine. Une étude a montré que le taux d'acide aminés ainsi que celui des acides gras essentiels peuvent être améliorés par fermentation des graines de *Moringa oleiféra* [182].

#### II. 3. 3. Composition dans les feuilles

Les feuilles de Moringa oleiféra constituent une des parties les plus abondantes et les plus utilisées de la plante. Beaucoup d'études ont été menées sur les feuilles de Moringa afin de déterminer leur composition qualitative ainsi que quantitative en molécules phytochimiques. A titre d'exemples Manguro et Lemmen [183] ont étudié les composés phénoliques qui se trouvent dans les feuilles de Moringa oleiféra à partir d'une extraction par le méthanol. L'analyse phytochimique de ce colorant leur a permis d'isoler cinq glycosides flavonols caractérisés comme kaemférides, à savoir, 3-O-(2",3"-diacétylglucoside) kaempféride, 3-O-(2"-O-galloylrhamnoside) kaempféride, 3-O-(2"-O-galloylrhamnoside)-7-O-α-rhamnoside et 3-O-[ $\beta$ -glucosyl-1(1 $\rightarrow$ 2)]-[ $\alpha$ -rhanosyl-(1 $\rightarrow$ 6)]-O- $\beta$ -glucoside-7-O- $\alpha$ -rhamnoside kaempféride. En même temps que ces composés, d'autres aussi étaient identifiés dans les mêmes extraits des feuilles de Moringa oleiféra : acide 4-O-β-glucoside benzoïque, acide 4-O- $\alpha$ -rhamnosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -glucoside benzoïque et 4-O- $\beta$ -glucoside benzaldéhyde. D'autres composés connus au paravent ont été caractérisés dans les mêmes extraits méthanoliques des feuilles de *Moringa oleiféra* comme le 3-O- $\alpha$ -rhamnoside kaempférol, le kaempférol, l'acide syringique, l'acide gallique, la rutine et le 3-O-β-glucoside de quercétol. Sur le même ordre d'idée Leone et al [184] ont effectué une caractérisation nutritionnelle et un profilage phénolique des feuilles de Moringa oleiféra cultivées au Tchad. Leur étude a révélé une certaine dépendance de la composition nutritionnelle et phénolique du Moringa en fonction de la localité. Toutes fois les différentes feuilles sont caractérisées par une présence d'un très grand taux de protéines, de sels minéraux et de β-carotène. Par ailleurs, l'utilisation des feuilles de Moringa comme antioxydant se justifie par la mise en évidence et en grande quantité des flavonoïdes qui sont les principaux phénoliques. Comme exemples, 3-O-glucoside quercétine,

3-O-(6"-malonyl)glucoside quercétine, 3-O-(X"-malonyl)glucoside quercétine, 3-O-

glucoside kaempférol et 3-O-malonylglucoside kaempférol ont bien été identifiés dans tous les échantillons.

Beaucoup de rapports ont mentionné la présence de vitamine C, de vitamine A, de calcium, de potassium, de magnésium et des principaux acides aminés dans les feuilles de *Moringa oleiféra* [185]–[187].

## II. 4. Quelques applications du Moringa oleiféra

Le Moringa oleiféra est un arbre dont les vertus ne sont plus à démontrer du moment où son utilisation remonte dans l'antiquité. Les espèces du *Moringa* ont une très grande variété d'utilisations dans la médecine, l'alimentation, le cosmétique, la purification de l'eau pour ne citer que cela.

### II. 4. 1. Applications médicales

Dans le domaine médical, un certain nombre de propriétés thérapeutiques ont été attribuées à diverses parties de cet arbre surnommé "arbre miracle", notamment le traitement du diabète, de l'ascite, des rhumatismes ainsi que son utilisation comme stimulant cardiaque et circulatoire permettant ainsi une régulation de la tension artérielle [178]. Il a été rapporté que plusieurs de ses parties présentaient des effets antimoraux, antipyrétiques, antiépileptiques, anti-inflammatoires et antiulcéreux. Les feuilles sont utilisées dans les médicaments et les remèdes traditionnels [177], [188], [189]. Les graines de cet arbre, avec leur goût acide et amère ont des propriétés antipyrétiques c'est-à-dire qu'elles sont utilisées comme remède pour soulager la douleur et faire baisser la fièvre. Une activité anti-inflammatoire efficace des extraits éthanoliques des graines a aussi été démontrée par certains auteurs [171].

Siddhuraju et Becker [188] ont rapporté les propriétés antioxydant de différents extraits aqueux, méthanoliques et éthanoliques de feuilles de *Moringa* provenant de plusieurs localités. Leur étude a montré que les feuilles de *Moringa* contiennent des composés phénoliques dont l'extraction avec du méthanol ou de l'éthanol permet d'avoir un pouvoir antioxydant comparable à celui des antioxydants synthétiques comme l'hydroxyanisole butylé (HAB ou BHA en anglais) et l'hydroxytoluène butylé (HTB ou BHT en anglais). Ces propriétés antioxydant des extraits méthanoliques, éthanoliques et aqueuses des feuilles de *Moringa* ont été mises en évidence dans la réduction du ferricyanure de potassium, l'inhibition de l'oxydation de l'acide linoléique [188]. L'extrait de l'huile tirée des graines par un mélange d'égal volume de chloroforme et de méthanol a aussi montré une activité

antioxydant sur une fraiche huile de tournesol illuminée par une radiation UV plus élevée que celle de l'hydroxytoluène butylé et l'alpha-tocophérol (principale constituant de la vitamine E) [190]. Caceres et al [191] ont fait l'investigation in vitro des activités antimicrobiennes des extraits provenant des feuilles, des graines, de l'écorce et des racines de *Moringa* contre les bactéries, les levures, les dermatophytes et les helminthes pathogènes pour l'homme. Leurs travaux ont montré que des extraits aqueux des feuilles et des graines inhibent la croissance de Pseudomonas aéruginosa et celle de Staphylococcus aureus. Cependant des températures d'extraction supérieures à 56 °C réduisaient cette activité [191]. Toujours en tant que remède, une consommation journalière régulière de poudre des feuilles de *Moringa* fait baisser le taux de sucre dans le sang des diabétiques qui sont atteints d'une hyperglycémie. Les nombreux avantages et utilisations du *Moringa* dans le domaine thérapeutique réconforte l'idée défendue depuis l'antiquité par Hippocrate selon qui « c'est la nature qui guérit les malades ».

### **II. 4. 2. Applications alimentaires**

Dans le domaine alimentaire, les feuilles et les fleurs sont utilisées dans la préparation de beaucoup de repas dans presque tous les pays ou cet arbre est produit. A titre d'exemples, les femmes philippines consomment des feuilles de *Moringa* mélangées à des soupes de poulets ou de crustacés pour améliorer la production de lait maternel [188]. Au Sénégal, particulièrement en milieu sérère les feuilles de *Moringa oleiféra* sont utilisées dans la préparation de la sauce accompagnant le couscous mais également dans la préparation du riz au poisson. Sur le plan économique, la commercialisation des différentes parties de la plante tant au niveau national qu'à l'exportation est devenue une source de revenus pour une bonne tranche de la population. Certains produits dérivés de cette plante comme l'huile tirée des graines, la poudre des feuilles sont de plus en plus exportés vers les pays européens.

Les feuilles et les fleurs de *Moringa* sont extrêmement riches en vitamines A, C, E, en minéraux (potassium, calcium, magnésium, fer) et en protéines. Ces deux parties à elles seules constituent une source immense de nutriments expliquant l'incorporation du Moringa dans les programmes de lutte contre la faim dans le monde. En effet il est établi qu'à masses égales, les feuilles fraiches de *Moringa* ont un apport en protéines supérieur aux yaourts, un apport en calcium supérieur au lait, un apport en potassium supérieur aux bananes, un apport en vitamine A supérieur aux carottes, un apport en vitamine C supérieur aux oranges [192]. Cependant, comme tout excès est nuisible, une consommation abusive de la poudre des feuilles de *Moringa* peut avoir des effets néfastes sur la digestion car elle contient beaucoup de fibres. Donc le mieux

c'est d'en faire une consommation modérée et régulière afin de bénéficier des bienfaits de cette plante.

#### II. 4. 3. Applications cosmétiques

Dans le domaine cosmétique, diverses parties de la plante ont été utilisées pour les soins de la peau et des cheveux. En effet l'huile tirée des graines de *Moringa oleiféra* appelée Behen est réputée être un très bon antioxydant, ce qui justifie son utilisation pour lutter contre le vieillissement de la peau mais également pour lutter contre les radiations [193]. Grâce à sa composition très riche en acides gras insaturés et en antioxydants, cette huile est un produit naturel idéal utilisé pour hydrater profondément les cheveux. Le beurre de *Moringa*, un produit solide dérivé de l'huile des graines, est utilisé dans la composition de crèmes pour bébé en tant qu'agent adoucissant [193]. Cette huile peut servir également de matériau destiné au massage. Par ailleurs, cette huile a la capacité de brûler sans dégager beaucoup de fumée, ce qui explique son utilisation dans l'éclairage. Elle contient également plusieurs acides aminés comme l'acide stéarique, l'acide oléique, l'acide palmitique, l'acide gallique. En un mot tous les acides aminés présents dans l'huile d'olive sont également présents dans l'huile des grains de *Moringa* oleiféra à l'exception de l'acide linoléique. C'est pourquoi, au même titre que l'huile d'olive, elle est utilisée dans la fabrication de savons. Cette huile présente aussi beaucoup de vertus thérapeutiques et culinaires expliquant son utilisation en coiffure et comme vinaigrette.

La présence de certains composés dans de nombreuses espèces végétales leur permet de jouer un rôle très important dans la santé humaine. C'est le cas par exemple des glucosinolates et des produits d'hydrolyse dérivés des glucosinolates tels que les isothiocyanates et les nitriles générés lors de leur cuisson [174]. La plupart des activités biologiques de ces espèces végétales est due à leur teneur élevée en flavonoïdes, glucosides et glucosinolates [160]. Beaucoup de leurs activités biologiques telles que les effets antidiabétiques, anticancéreux, antiinflammatoires ont été rapportés par plusieurs auteurs [194], [195].

# II. 4. 4. Applications dans la purification de l'eau

L'eau est une ressource naturelle incontournable à la vie des végétaux et surtout des animaux. La purification de l'eau est devenue pour l'humanité un défi de tous les jours. C'est ainsi que les chercheurs tentent de mettre au point des techniques de purification viables, durables et à moindre coûts. D'où l'intérêt de lorgner du côté des ressources naturelles en général et des végétaux en particulier. C'est dans ce contexte que le *Moringa oleiféra* s'est révélé être un candidat de choix pour parvenir à de telles fins. Outre ses nombreuses applications nutritionnelles, cosmétiques et thérapeutiques dont quelques-unes sont développées précédemment, le *Moringa oleiféra* sert aussi à la purification des eaux usées. Les graines de *Moringa* ont été depuis lors efficaces dans la purification des eaux. En effet, il a été démontré que ces graines contiennent des protéines qui, une fois dissoutes dans l'eau, peuvent se lier avec les impuretés, surtout celles chargées négativement et entrainer leur coagulation par formation de flocs très compacts et faciliter ainsi leur séparation de l'eau. En plus de l'élimination de ces particules solides, les protéinés issues du *Moringa oleiféra* peuvent entraîner la diminution de la turbidité de l'eau, sa dureté totale, son acidité et sa teneur en chlore [196].

Suhartini et al [197] ont rapporté l'utilisation d'un système de filtration en deux compartiments : l'un contenant des fibres de coco et l'autre du sable ajouté de poudre de graines de *Moringa oleiféra* comme agent coagulant naturel. Leur étude a montré que l'utilisation de cette poudre a contribué fortement à l'amélioration de la qualité des eaux usées d'amidon de topioca [197]. Des résultats similaires ont aussi été constatés dans une autre étude sur le traitement des eaux usées de blanchisserie [198]. Les graines de *Moringa oleiféra* agissent comme un coagulant naturel, floculant, absorbant pour le traitement de l'eau potable. Elles réduisent la dureté totale de l'eau, sa turbidité, son acidité, son alcalinité et son taux de chlorure après le traitement. Elles agissent également comme un antimicrobien naturel actif contre les micro-organismes présents dans l'eau potable et diminue le nombre de bactéries [196]. Des études ont montré que la poudre des graines de *Moringa* peut éliminer entre 81 % et 100 % des bactéries [199] en fonction du niveau de pollution de l'eau considérée.

#### **II. 5. Conclusion**

Ce chapitre met en exergue l'importance du *Moringa oleiféra* vu ses nombreuses utilisations dans les domaines médical, alimentaire, cosmétique mais également dans la purification de l'eau. Ces pratiques sont liées surtout à la présence de molécules bioactives dans les fleurs, les graines et les feuilles de *Moringa oleiféra*. Une autre utilisation de cet arbre, reste la biosynthèse de nanoparticules, qui fera l'objet des prochains chapitres.

**CHAPITRE III** 

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES DE SYNTHÈSE

# CHAPITRE III : Techniques expérimentales de synthèse

## **III. 1. Introduction**

Différentes techniques de synthèse permettent d'obtenir des nanoparticules. Elles peuvent être classées en deux processus inverses : la méthode ascendante et celle descendante. Dans la méthode ascendante dite « Bottom-up » les nanoparticules sont obtenues à partir d'un assemblage d'atomes ou de molécules. Comme exemples nous pouvons citer les méthodes solgel, co-précipitation, hydrothermale, biosynthèse qui sont également des méthodes chimiques. Par contre dans le processus descendant ou « top-down » les nanoparticules sont obtenues à partir de la décomposition d'un matériau massif. Comme illustrations nous avons l'ablation laser pulsée, la pulvérisation cathodique ou sputtering qui sont également des méthodes physiques de synthèse.

Dans ce chapitre nous nous focaliserons sur les méthodes chimiques comme la biosynthèse, la méthode sol-gel et la méthode hydrothermale. Un accent particulier sera fait sur l'étude de la zircone par rapport aux deux autres oxydes NiO et ZnO.

#### III. 2. Biosynthèse

La biosynthèse a été intensivement utilisée durant ces dix dernières années du fait des avantages qu'elle offre au monde de la recherche scientifique. Les techniques classiques de synthèse utilisent généralement des produits chimiques dangereux et toxiques avec des procédures longues et couteuses. La biosynthèse quant à elle présente l'avantage de s'affranchir de ces produits toxiques en plus de la disponibilité et de l'abondance de la biomasse qu'elle utilise.

Les nanoparticules peuvent être synthétisées à partir d'une grande variété d'entités biologiques telles que les champignons [200]–[202], les algues [203], les bactéries [204], [205], les virus [206] et les plantes [207].

Chacune de ces entités biologiques possède des propriétés spécifiques responsables de sa capacité à être utiliser efficacement pour la synthèse des nanoparticules métalliques et particulièrement des oxydes métalliques [208]. Cette synthèse peut être considérée comme une approche ascendante dans laquelle la formation de nanoparticules se déroule suivant des réactions d'oxydation et/ou de réduction d'ions métalliques par l'intermédiaire de molécules actives comme les enzymes, les sucres et les protéines sécrétées par les entités biologiques [209].

### III. 2. 1. Biosynthèse à partir des champignons

Vipul Bansal et al [200] sont les premiers à utiliser l'action d'un champignon (Fusarium oxysporum) sur le précurseur K<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub> pour synthétiser des nanoparticules d'oxyde de zirconium à température ambiante. Ce champignon, en tant qu'agent phytopathogène, a la particularité de sécréter des protéines cationiques capables d'hydrolyser des complexes métalliques comme les ions  $ZrF_6^{2-}$  de manière extracellulaire à température ambiante. Le produit obtenu, calciné à 300 °C pendant 3 h a révélé une agglomération de nanoparticules de ZrO<sub>2</sub> de structure monoclinique avec un faible pourcentage de phase tétragonale. Les champignons ont été également utilisés dans la synthèse verte de l'oxyde de zinc. Le Periconium sp, un champignon à croissance rapide a été utilisé dans la synthèse par procédé sol-gel du ZnO dont la taille moyenne des cristallites est de 40 nm [210]. Le processus de réduction des ions métalliques est rendu possible grâce aux molécules d'acides aminés présentes dans les chaînes protéiques extracellulaires des champignons [211]. Ce processus peut impliquer aussi des enzymes sécrétés par les champignons [212]. Cette implication a été démontrée dans la biosynthèse de nanoparticules d'oxyde de nickel de taille d'environ 5,89 nm à partir des filaments d'Aspergillus aculeatus [213]. De même, la biomasse morte du champignon Hypocrea lixii s'est avérée très efficace dans la synthèse extra et intracellulaire de nanoparticules sphériques de NiO avec des tailles moyennes de 3,8 nm et 1,25 nm respectivement [214]. Atalay et al [215] ont produit des microtubes poreux d'oxyde de nickel nanostructurés par précipitation chimique sur des champignons Cladosporium cladosporioides. Ces derniers, avec leur structure tubulaire permettent facilement l'obtention de NiO sous forme de microtubes.

#### III. 2. 2. Biosynthèse à partir des algues

En ce qui concerne les algues qui sont de microorganismes qui se développent en milieu aquatique, elles ont la capacité d'accumuler des métaux lourds mais peuvent également servir d'agents oxydant/réducteur lors d'une synthèse biologique de nanoparticules. Elles jouent un rôle crucial en tant que producteur d'oxygène et source de nourriture pour beaucoup d'êtres vivants marins. En effet elles sont riches en vitamines, en sels minéraux, en protéines etc...[212]. Cette richesse justifie leur utilisation en biosynthèse de nanoparticules métalliques. Kumaresan et al [216] ont utilisé *Sargassum wightii*, une algue brune marine, comme agent stabilisant et réducteur, pour synthétiser des nanoparticules de zircone de structure tétragonale avec des grains de taille 4,8 nm.

Une synthèse extracellulaire de nanoparticules d'oxyde de zinc de taille 16 nm a été rapportée aussi par Nagarajan et al [217] à partir d'une algue brune *Sargassum myriocystum*. Les nanoparticules ainsi obtenues ont montré une bonne activité antibactérienne contre les bactéries à Gram positif de même que celles à Gram négatif. Des nanostructures poreuses de ZnO ont été synthétisées à travers une algue rouge *Gracilaria gracilis*. Les nanoparticules de forme sphérique disposent des tailles comprises entre 18 nm et 50 nm [218]. Pareillement une macroalgue brune Sargasum muticum a servi à la synthèse de pures ZnO hexagonales avec une taille moyenne variant entre 30 nm et 57 nm [219].

Cependant les champignons, les algues et les bactéries contiennent souvent des toxines. Leur manipulation requière des mesures de sécurité pour éviter une intoxication. Les plantes sont alors une option plus appropriée en raison de leur disponibilité à grande échelle, de leur manipulation facile et en milieu aseptique et de leur synthèse rapide.

#### III. 2. 3. Biosynthèse à partir des plantes

Il est bien connu que les extraits de plantes ont le fort potentiel d'accumuler et de réduire les ions métalliques grâce aux substances bioactives qu'ils contiennent. La diversité en terme de composition et de concentration de ces molécules bioactives entre différentes plantes ainsi que leur mode d'interaction avec des ions métalliques constituent des facteurs contribuant fortement à la diversité des propriétés physiques (taille, forme, bande d'énergie etc...) des nanoparticules produites [220].

Plusieurs synthèses de nanoparticules d'oxydes métalliques à partir des extraits de plantes, ont été rapportées dans la littérature. A titre d'exemples des nanoparticules d'oxyde de zinc ZnO ont été synthétisées avec succès à partir de différents extraits de plantes dans le groupe de recherche du Professeur Maaza comme *Moringa oleiféra* [221], *Adansonia digitata* [222], *Acalypha indica* [223], *Aspalathus linearis* [224], *Punica granatum* [225], *Sageretia thea* [226]. D'autres nanoparticules d'oxyde métallique ont été aussi synthétisées comme l'oxyde de nickel NiO à partir d'*Agathosma betulina* [227], l'oxyde de cadmium CdO à partir *d'Agatosma betulina* [228] et des fleurs *d'Hibiscus sabdariffa* [19], l'oxyde de ruthénium RuO à partir d'*Aspalathus linearis* [229], l'oxyde de cobalt Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> à partir de *Sageretia thea* [230].

Dans le cas particulier de l'oxyde de zirconium, les tubercules de curcuma longa ont été, d'après la littérature, les premiers extraits de plantes utilisés pour leur biosynthèse par Sathishkumar et al [231]. Le procédé hydrolytique qu'ils ont utilisé à partir de l'hexafluorozirconate de potassium  $K_2ZrF_6$  a conduit à la formation de chaînes linéaires de nanoparticules de  $ZrO_2$  dont la taille moyenne est comprise entre 41 nm et 45 nm.

S. Shanthi et al [232] ont rapporté une synthèse verte de NPS de ZrO<sub>2</sub> à partir des solutions aqueuses extraites de feuilles d'*Acalypha indica*. Les solutions extraites de feuilles d'*Acalypha indica* qui ont servi d'agent réducteur ont été mélangées au précurseur ZrOCl<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O. Après plusieurs jours, des particules se sont formées et une évaporation à 200 °C pendant 2 h a permis aux auteurs de récupérer ces NPs de ZrO<sub>2</sub> de phase monoclinique avec des tailles respectives de 58 nm (pour l'échantillon 1) et de 72 nm (pour l'échantillon 2).

Addul Jalill [233] et al ont rapporté la synthèse de nanoparticules d'oxyde de zirconium à partir de trois extraits naturels : deux fruits à savoir *Capsicum annum L* (poivre) et *Lycopersicon esculentum* (tomate) et des feuilles d'*Allium cepa* (oignons), suivant deux méthodes de synthèse en utilisant de la zircone massives. Leurs résultats ont montré que toutes les particules cristallines sont de forme baddeleyite avec des tailles comprises entre 80 nm et 105 nm selon la méthode et la biomasse utilisées. La caractérisation des propriétés optiques des nanoparticules synthétisées a révélé que la largeur de la bande interdite est comprise entre 3,4 eV et 5,3 eV. Contrairement à la zircone massive ces NPs obtenues par biosynthèse, au même titre que celles obtenues par d'autres méthodes standards, ont montré une activité antibactérienne efficace contre Escherichia coli et Staphylococcus aureus de même qu'une bonne activité antifongique sur l'inhibition de *Fusarium graminearum* et *Fusarium moniliforme*. En effet les NPs, du fait de leur faible taille et de leur très grand rapport surface/volume peuvent interagir étroitement avec les membranes bactériennes et entrainer ainsi leur mort par destruction des membranes cytoplasmiques [234].

Gowri et al [235] ont pu obtenir des nanoparticules de ZrO<sub>2</sub> de phase tétragonale à partir d'un extrait naturel de feuilles d'*Aloe vera*. L'hydroxyde de zirconium est obtenu après réaction entre le précurseur ZrOCl<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O et la solution extraite des feuilles d'*Aloe vera*. Sa calcination à 500 °C fournit des nanoparticules de ZrO<sub>2</sub> quasi sphériques de taille légèrement supérieure à 50 nm, avec une bande interdite de 5,42 eV et sont réparties de façon homogène sans agglomération. Leur bonne activité antibactérienne et antifongique testée sur le coton pourrait faire d'elles de bons candidats pour le traitement des textiles de façon générale.

Majedi et al [236] ont utilisé un jus de citron et de l'acétate de zirconium pour synthétiser et stabiliser des nanoparticules d'oxyde de zirconium de structure cubique via un processus Pechini. Cette technique de synthèse sol-gel de type Pechini est basée sur le principe selon lequel certains acides  $\alpha$ -hydroxycarboxyliques comme l'acide citrique peuvent former dans un premier temps des chélates avec des ions métalliques. Ces chélates forment ensuite des polyesters en subissant une réaction de polycondensation avec un polyalcool tel que l'éthylène glycol. La calcination à 750 °C de ces polymères, au sein duquel les ions zirconium sont bien

stabilisés, leur a permis d'obtenir facilement des nanoparticules cubiques d'oxyde de zirconium. L'ajout de sucrose dans le jus de citron permet de diminuer l'agglomération des nanoparticules ainsi synthétisées. Cette même technique a permis à Davar et al [237] d'obtenir de la pure zircone tétragonale à partir de l'acéthylacétonato de zirconium, de l'acide citrique et de l'éthylène glycol à une température de calcination de 490 °C. Cependant un mélange d'une phase tétragonale et de celle monoclinique s'est formé à des températures de calcination de 540 °C et de 650 °C avec des particules de taille de grains respectives de 16,7 nm et 27,5 nm contre 13,4 nm pour la pure phase tétragonale.

La bio activité des nanomatériaux dépend en grande partie de leur nature, de leur taille, de leur forme et de leur cristallinité. La biosynthèse est une technique prometteuse permettant d'obtenir des oxydes métalliques remplissant ces critères. A titre d'exemple, des nanoparticules d'oxyde de zirconium synthétisées à partir d'un extrait de feuilles d'Eucalyptus globulus et de ZrOCl<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O comme précurseur, ont montré une bonne activité antioxydant en inhibant près de 85,6 % des radicaux libres libérés par la molécule de DPPH (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl) de même qu'une cytotoxicité contre le carcinome du côlon humain (HCT-116) et le carcinome pulmonaire humain (A-549) [238]. En effet ces nanoparticules obtenues par biosynthèse étaient de forme sphérique avec des tailles comprises entre 9 nm et 11 nm et étaient composées des phases monoclinique et cubique. R Vennila et al [239] ont préparé des nanoparticules de monoxyde de zirconium ZrO de structure tétragonale à partir d'un mélange d'éthanol et d'une solution extraite d'une poudre de feuilles de Gloria Superba. Les résultats ont révélé des cristallites de taille moyenne 28,66 nm avec une contrainte de réseau moyenne de 3,4163. La taille moyenne des particules est de 11,625 nm. Les NPS synthétisées ont été utilisées comme photoanode d'une cellule solaire. Sur la même lancée Saraswathi et Santhakumar [240] ont reporté la biosynthèse de ZrO à partir des feuilles de Lagerstroemia speciosa et de nitrate de zirconium Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> comme précurseur. Les nanoparticules de structure tétragonale avec une taille moyenne de 56,8 nm ont montré de bonnes activités photocatalytique ainsi que cytotoxique.

En dehors de la synthèse d'oxydes métalliques purs, la biosynthèse permet aussi d'obtenir des oxydes binaires, ternuèuaires... C'est ainsi que le dopage de l'oxyde de zirconium de phase cubique par les ions ferriques  $Fe^{3+}$  a été bien réussi par Gurushantha et al [115] à partir d'une biosynthèse utilisant des feuilles de *Phyllanhus acidius* comme biomasse et du ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et  $Fe(NO_3)_3$  comme précurseurs. L'efficacité photcatalytique de ce matériau sur la décomposition de l'acide orange 7 sous irradiation UV et en lumière solaire a été mise en évidence. Les propriétés structurales, morphologiques, optiques ainsi que l'activité photocatalytique du
matériau sont influencées par la concentration du dopant. Récemment, Matinise et al [241] ont rapporté la biosynthèse du nanocomposite ZnZrO<sub>3</sub> à partir d'extrait de feuilles de *Moringa oleiféra*. Cet oxyde binaire de structure cubique à faces centrées s'est révélé être un bon candidat pour des applications électrochimiques.

#### III. 3. Méthode Sol-gel

Sol-gel est une expression qui vient de la contraction des mots solidification et gélification. C'est une méthode de synthèse qui se fait en phase liquide et à des températures relativement basses (température ambiante ou proche). Dans cette technique autrefois appelée « chimie douce », une succession de réactions d'hydrolyse et de condensation d'alcoxydes métalliques ou de sels métalliques en solution fournit dans un premier temps une dispersion de particules colloïdales appelée « sol ». Un sol est défini comme étant une dispersion stable de particules solides dans un solvant liquide. Une polymérisation (condensation) progressive de ces particules en solution donne ensuite un réseau bien structuré et rigide appelé « gel » dans lequel des interactions de type Van der Waals assurent la cohésion. Le passage du sol au gel s'accompagne d'une augmentation de la viscosité du mélange réactionnel. Les molécules du solvant sont généralement emprisonnées au niveau des pores du gel qui se présente sous forme de réseau réticulé. Ce dernier peut être constitué soit de particules colloïdales ou de macromolécules, le gel correspondant est alors dit respectivement colloïdal ou polymérique. Dans le cas où le solvant est de l'eau nous parlerons alors d'un aquagel ou hydrogel et dans le cas où c'est l'alcool nous perlerons d'alcogel. Le procédé sol-gel permet de synthétiser divers matériaux comme les verres et les céramiques de même que les composés hybrides organominéraux. Les principaux paramètres qui gouvernent la cinétique de formation du gel et ses propriétés physico-chimiques sont la température, la nature du solvant, le type et la concentration du précurseur et le pH du sol [21].

Les oxydes métalliques M(OR)<sub>n</sub> (où M est un métal de valence n et R un groupe alkyle) utilisés comme précurseurs dans le procédé sol-gel d'élaboration de réseaux d'oxydes métalliques subissent une polymérisation qui se déroule en deux étapes : une hydrolyse et une condensation. L'hydrolyse est un processus au cours duquel le(s) groupement(s) alcoxy lié(s) au métal est (sont) substitué(s) par un (des) groupement(s) hydroxy. Le produit ainsi formé en solution est un hydroxyalcoxyde appelé sol.

 $M(OR)_n + xH_2O \rightarrow [M(OR)_{n-x}(OH)_x] + xROH$ 

Cas particulier où x = 1 et n = 1

$$M-OR + H_2O \rightarrow M-OH + R-OH$$

La condensation est le processus de formation de réseaux macromoléculaires M-O-M suite à une élimination de molécules d'eau ou d'alcool. Un pont oxo (–O–) assure la liaison entre les atomes métalliques.

M-OH + M-OY  $\rightarrow$  M-O-M + Y-OH Y = H pour l'eau ou R pour l'alcool).

Une étape de séchage consistant à évaporer le solvant en dehors du réseau permet d'obtenir un matériau dense sous forme de poudre, de couche mince ou de fibres. Cette évaporation à température et pression faibles conduit à la formation d'un produit généralement amorphe appelé xérogel dont la calcination à haute température permet d'obtenir l'oxyde métallique souhaité. Cependant il existe une autre technique de séchage appelé séchage supercritique dont l'objectif est de vaincre les tensions de surfaces qui sont à l'origine de l'effondrement de la structure du gel. Elle se fait à température élevée et sous forte pression lorsque la phase liquide et celle gazeuse ne forment qu'une seule phase appelée fluide supercritique au-delà du point critique. Le produit obtenu par ce procédé est un aérogel c'est-à-dire un gel dans lequel le liquide est remplacé par du gaz.

#### III. 4. Méthode hydrothermale

La synthèse hydrothermale est un procédé de fabrication de matériaux allant de la température ambiante aux solutions à haute température (supérieure à 100 °C) sous des pressions supérieures à 1 atm [242]. Les conditions de température et de pression permettent de contrôler la cristallinité et la morphologie des matériaux synthétisés. Cette méthode hydrothermale présente l'avantage de pouvoir générer des nanoparticules qui ne sont pas stables à des températures élevées. Elle permet aussi de produire des composés purs à température faible. Plusieurs types de réactions comme l'hydrolyse, la précipitation, l'oxydation peuvent être réalisés suivant un procédé hydrothermal.

Behbahani et al [243] ont pu obtenir des nanoparticules de  $ZrO_2$  de taille comprise entre 15 nm et 30 nm à partir d'un traitement hydrothermal en milieu alcalin basique de la zircone monoclinique à l'état massif. Les poudres obtenues ne sont constituées que de 28 % de phase monoclinique contre 72 % de phase tétragonale et/ou cubique. Un procédé similaire a permis à Kanade et al [244] d'obtenir des NPs de  $ZrO_2$  en phase monoclinique avec des tailles comprises entre 24 nm et 36 nm avec une bande interdite de 5,3 eV légèrement supérieure à celle de la zircone massive initiale (5,2 eV).

Rajababu Chintaparty et N. Ramamanohar Reddy [245] ont étudié l'effet des précurseurs ZrOCl<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O et ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O sur les propriétés optiques et diélectriques de ZrO<sub>2</sub> en poudre

préparé par méthode hydrothermale. Leur étude a révélé que ZrOCl<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O était le meilleur précurseur donnant une constante diélectrique plus élevée. Les cristaux formés de phase monoclinique pure, ont une bande interdite de 3,4 eV (avec le précurseur ZrOCl<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O) et 5,8 eV (avec le précurseur ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O).

Jangra et al [246] ont étudié les propriétés physiques et l'activité antimicrobienne des nanoparticules de ZrO<sub>2</sub> synthétisées suivant un processus hydrothermal utilisant comme précurseur ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.xH<sub>2</sub>O mixé avec l'hydroxyde de sodium NaOH. Ces nanoparticules ainsi synthétisées ont montré une bonne activité antimicrobienne contre Escherichia coli (qui est une bactérie à gram négatif) mais n'ont pas d'effet sur Staphylococcus aureus (qui est une bactérie à gram positif). Ce résultat pourrait être attribué à la différence, en termes de charge de surface et de groupements chimiques présents au sein de ces deux familles de bactéries.

#### III. 5. Conclusion

Ce chapitre a fait l'économie des techniques expérimentales de synthèse des nanoparticules dans le cas général et des oxydes métalliques ZrO<sub>2</sub>, NiO et ZnO dans le cas particulier. Les techniques de biosynthèse, sol-gel et hydrothermal sont développées. Les propriétés physicochimiques des nanoparticules de ZrO<sub>2</sub> ainsi que leurs applications sont gouvernées par les conditions expérimentales de dépôt. **CHAPITRE IV** 

## **TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION**

### **CHAPITRE IV : Techniques de caractérisation**

#### **IV. 1. Introduction**

Ce chapitre décrit les détails des différentes techniques de caractérisation qui ont été utilisées pour venir à bout des propriétés physico-chimiques des différents échantillons préparés lors de notre étude. Toutes ces techniques sont basées sur l'interaction de l'échantillon à étudier avec un faisceau lumineux pour certaines ou un faisceau d'électrons pour les autres. Parmi les thématiques abordées pour chaque technique figurent particulièrement le principe de la technique et le dispositif expérimental.

#### IV. 2. Diffraction des rayons X (DRX)

#### IV. 2. 1. Principe

Le principe général de la DRX consiste à bombarder l'échantillon d'étude avec un faisceau monochromatique de rayons X et à faire une analyse angulaire de l'intensité des rayons-X diffusés à partir d'un plan donné.

Les atomes constituants l'échantillon interagissent avec les rayons X incidents et diffusent d'autres dans toutes les directions de l'espace. La détection et la mesure de l'intensité des rayons X diffusés selon l'orientation dans l'espace donne un cliché de diffraction, appelé diffractogramme. Selon la méthode de Bragg-Brentano le diffractogramme se présente sous la forme d'un diagramme représentant l'intensité des rayons X diffractés en fonction de l'angle de détection 20. L'analyse du diagramme de diffraction permet d'obtenir beaucoup d'informations.

- La position des pics permet d'identifier les phases et d'obtenir les paramètres du réseau cristallin (distances interréticulaires, angles, paramètres de maille)
- L'intensité des pics permet d'accéder à la nature et à la position des atomes en liaisons dans le cristal, de connaître les orientations cristallines préférentielles et les ordres atomiques
- Le profil des pics permet d'évaluer la quantité de films épitaxiés, la taille moyenne des cristallites et les contraintes résiduelles

#### IV. 2. 2. Dispositif expérimental



Figure IV- 1 Photographie du dispositif expérimental de la diffraction des rayons X

# IV. 2. 3. Détermination des distances interréticulaires et des paramètres de maille

La connaissance des angles de diffraction correspondant aux pics permet d'accéder aisément aux distances interréticulaires et de mettre en évidence les orientations cristallines préférentielles.

La distance interréticulaire est obtenue par application de la loi de Bragg définie par l'équation Eq IV.1 suivante ;

$$n \lambda = 2 d_{(hkl)} \sin \theta \qquad (Eq. IV.1)$$

- d<sub>(hkl)</sub> est la distance interréticulaire c'est-à-dire la distance entre deux plans cristallographiques.
- θ est l'angle de Bragg, c'est la moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur. Il correspond à l'angle complémentaire de l'angle d'incidence en optique géométrique.
- n est l'ordre de diffraction
- $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X. (0,1 nm  $\leq \lambda_{RX} \leq 10$  nm)

Pour n = 1 et connaissant  $\theta$  et  $\lambda$  qui sont des paramètres expérimentaux, on peut calculer la distance interréticulaire à partir de la relation :

$$d_{(hkl)} = \frac{\lambda}{2sin\theta}$$
 (Eq. IV.2)

La figure IV. 2 suivante donne le schéma du principe permettant d'établir la loi de Bragg. La longueur d'onde du faisceau incident doit être de l'ordre de grandeur des distances interréticulaires du matériau étudié. Quand la différence de marche entre des rayons diffractés par les plans d'atomes est un nombre entier de fois la longueur d'onde, il y a alors interférence constructive. Ce qui permet de déduire l'équation (Eq. IV. 2).

Une « réflexion hkl » ne peut être observée que si le plan réticulaire correspondant fait avec le rayon incident monochromatique un angle de Bragg bien précis.



Figure IV-2 Schéma du principe de la loi de Bragg

Dans un diffractomètre qui utilise le montage de Bragg-Brentano, le détecteur est placé de telle sorte qu'il recueille les rayons difractés dans une direction faisant un angle 20 par rapport à celle des rayons incidents. Le faisceau des rayons X est émis par un tube qui est limité par une fente de divergence permettant de contrôler la surface irradiée de l'échantillon situé au centre du goniomètre.

Durant ce travail la radiation X utilisée est la raie  $K_{\alpha 1}$  d'une anticathode en cuivre ( $\lambda_{CuK\alpha 1} =$  1,54056 Å) équipée d'un filtre de nickel afin d'éliminer la raie  $K_{\beta}$  du cuivre. Le faisceau diffracté par l'échantillon est focalisé par une fente réceptrice placée devant le détecteur. Les rayons X collectés par le détecteur sont convertis en impulsions électriques.

#### IV. 2. 4. Détermination de la taille des cristallites

Dans le diagramme de diffraction, l'absence de pics montre que le composé étudié est amorphe. L'apparition d'un pic unique est une caractéristique typique d'un matériau monocristallin, par contre dans le cas d'un matériau polycristallin la figure de diffraction présente plusieurs pics correspondant chacun à un plan cristallographique. La connaissance de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction permet de déterminer la taille des cristallites. On utilise l'équation (Eq IV.3) correspondant à la formule de Debye Scherrer :

$$D = \frac{0.94 \lambda}{\Delta \cos \theta}$$
 (Eq. IV.3)

Où D est la taille des cristallites en Å.

 $\Delta$  est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian, en Anglais on l'appelle Full Width at Half Maximum (FWHM).

 $\theta$  est l'angle de Bragg. Il est obtenu à partir de la position du maximum d'intensité des pics.

#### IV. 3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie dans le cas général est une technique d'analyse utilisée pour visualiser des structures qui ne sont pas observables à l'œil nu. Son principal objectif est de former une image de la zone observée. Les techniques de microscopie permettent de visualiser les structures présentes soient dans un échantillon ou à sa surface en fonction du type de technique utilisée et des caractéristiques de l'échantillon.

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou Scanning Electron Microscopy (SEM) en Anglais est une technique d'analyse permettant d'obtenir une image en haute résolution d'un échantillon analysé. Cette image est formée de manière séquentielle par balayage de la surface de l'échantillon par un faisceau d'électrons.

#### IV. 3. 1. Principe

Le principe de fonctionnement de la microscopie électronique à balayage consiste à balayer une zone d'un échantillon par un faisceau d'électrons. Ces derniers interagissent avec les atomes de l'échantillon en produisant un rayonnement dont la détection et l'analyse de son intensité en chaque point de l'échantillon permet d'obtenir une image de la zone balayée. Le rayonnement émis est constitué de plusieurs particules dont l'analyse permet de déterminer entre autres la morphologie de surface de l'échantillon, son organisation structurelle et sa composition chimique.

Parmi les particules qui composent le rayonnement émis par les atomes de l'échantillon nous avons principalement des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés, des électrons Auger et des rayons X.

#### IV. 3. 2. Dispositif expérimental



**Figure IV- 3** Représentation graphique du dispositif de la microscopie électronique à balayage couplée à un spectromètre de rayons X à dispersion d'énergie

#### IV. 3. 3. Analyse des données

Les images obtenues par la microscopie électronique à balayage permettent entre autres de déterminer la morphologie de surface des échantillons à analyser, l'agglomération des particules, leur forme géométrique, la présence ou non de cavités au sein de l'échantillon. Par ailleurs, avec l'utilisation de logiciel de traitement d'images comme ImageJ, nous pouvons accéder à la distribution des particules selon leur taille au sein de l'échantillon. En faisant un mapping nous pouvons mettre en évidence la distribution des éléments chimiques dans le composé à analyser. Toutes ces informations permettent d'anticiper sur les potentielles applications du matériau ainsi synthétisé.

Au microscope électronique à balayage peut être couplé un spectromètre de rayons X à dispersion d'énergie ou Energy dispersive spectroscopy (EDS) en Anglais permettant de déterminer la composition qualitative et quantitative des éléments chimiques présents dans une portion bien définie de l'échantillon à analyser.

#### IV. 4. Microscopie électronique en transmission (MET)

#### IV. 4. 1. Principe

La microscopie électronique en transmission (MET) ou Transmission Electron Microscopy (TEM) en Anglais est une technique de microscopie permettant d'obtenir une image très détaillée d'un échantillon. Comme la MEB (Microscopie Electronique à Balayage), la MET est basée sur le principe d'interaction entre un faisceau d'électrons et l'échantillon à analyser. Cependant la MET donne une résolution qui peut atteindre 0,08 nm, meilleure que celle de la MEB qui se situe entre 0,4 nm et 20 nm. En plus de l'excellente résolution de l'image, la MET permet aussi de caractériser une phase cristalline et une orientation cristallographique.

Le principe de la MET consiste à produire des électrons, les accélérer puis les focaliser sur l'échantillon. Ces électrons de haute énergie interagissent avec les atomes de l'échantillon en produisant entre autres un rayonnement transmis dont la détection et l'analyse permet d'obtenir une image de la partie irradiée. L'épaisseur de l'échantillon doit être très faible (de l'ordre de100 nm) pour une bonne traversée du faisceau électronique.

#### IV. 4. 2. Dispositif expérimental

Un microscope électronique en transmission est composé principalement des parties suivantes :

- Un canon à électrons dans lequel les électrons sont d'abord produits par une source constituée soit d'un filament chauffé soit d'un canon à émission de champ puis accélérés par une tension d'une centaine de kilovolts.
- Un système condenseur et diaphragmes constitué d'un ensemble de lentilles électromagnétiques utilisées pour focaliser le faisceau électronique.
- Une platine porte objet.
- Un système de détection d'électrons constitué d'un écran fluorescent émettant de la lumière dans la gamme jaune-verte sous l'impact des électrons. Le signal est transformé en image contrastée.
- Un système de pompage permettant de créer un vide poussé dans toute la colonne y compris le canon à électrons et la chambre contenant l'échantillon. Le niveau de vide nécessaire dépend de la nature du canon à électrons et surtout de l'énergie des électrons.



**Figure IV- 4** Représentation graphique de la colonne d'un microscope électronique en transmission en mode diffraction (à gauche) et en mode image (à droite) [247]

#### IV. 4. 3. Préparation des échantillons

La préparation des échantillons est une des étapes les plus importantes pour la réussite d'une analyse de microscopie électronique. Dans le cas de la MET l'ensemble des contraintes sur les dimensions et la conductivité imposées à l'échantillon nécessite une bonne préparation en amont. En effet l'échantillon, en plus d'être transparent aux électrons doit être conducteur pour empêcher l'accumulation de charge négative locale due aux électrons incidents et doit aussi pouvoir résister aux conditions de vide dans la chambre. Les procédés de préparation des échantillons dépendent des objectifs visés par l'analyse MET mais aussi de la nature chimique de l'échantillon (organique, inorganique) et ne doivent pas altérer la structure du matériau.

#### IV. 4. 4. Analyse des données

Comme dans le cas de la MEB, l'image obtenue par la MET permet d'accéder à certaines propriétés de l'échantillon à analyser telles que la morphologie des grains, leur taille, leur distribution, leur agglomération, les défauts, les joints de grains, les précipités, les fautes d'empilement etc...

# IV. 5. Spectroscopie Ultraviolette-Visible-Proche infrarouge (UV-Vis-IR)

#### IV. 5. 1. Principe

La spectroscopie UV-Vis-IR est une technique mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (100 nm – 400 nm), du visible (400 nm – 750 nm) et du proche infrarouge (750 nm – 1400 nm). Les molécules, ions ou complexes soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueur d'onde subissent une ou plusieurs transitions électroniques. Le principe de cette méthode consiste à irradier l'échantillon à analyser par un rayonnement monochromatique puis à déterminer la proportion absorbée, transmise, réfléchie ou diffusée. Pour cela on utilise une source polychromatique placée devant un prisme qui va décomposer le rayonnement polychromatique émis par la source. En orientant correctement le système diaphragme-échantillon-monochromateur (voir figure IV. 5), l'échantillon sera irradié du rayonnement transmis après traversée de l'échantillon, notée I et la compare avec l'intensité I<sub>0</sub> de la même lumière passant dans la référence (le solvant par exemple dans le cas des solutions). La détermination des propriétés optiques se fait en utilisant la réflectance, la transmittance ou l'absorbance.

La transmittance T est définie par :  $T = I/I_0$ . On l'exprime en pourcentage.

L'absorbance A se calcule par :  $A = log(I_0/I) = -log(T)$ . C'est une grandeur positive.

L'équation (Eq IV.4) exprime la loi de Berr-Lambert :

$$A = \varepsilon_{\lambda} l.c = \log(I_0/I)$$
 (Eq. IV.4)

A = absorbance (sans unité)

 $\varepsilon_{\lambda}$  = coefficient d'absorption molaire ou d'extinction molaire (L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>). Il dépend de la longueur d'onde  $\lambda$ , de la nature de la solution et de la température.

c = concentration molaire (mol.L<sup>-1</sup>)

l = longueur de la cuve (cm) ou trajet lumineux dans la solution.

#### IV. 5. 2. Dispositif expérimental

Le dispositif utilisé pour faire nos mesures est constitué d'un spectrophotomètre de type Carry 5000 équipé d'une sphère d'intégration délivrant une radiation monochromatique dans la gamme de longueurs d'onde 200 nm -2500 nm et d'un ordinateur de contrôle des paramètres de mesure et de traitement du signal (voir photographie de la figure IV. 5).



**Figure IV- 5** Représentation graphique du principe de la spectroscopie ultra violette-visible-proche infrarouge (à gauche) et photographie du dispositif (à droite)

#### IV. 5. 3. Détermination de la largeur de la bande interdite

L'énergie de la bande interdite peut se calculer de deux façons :

en utilisant la courbe de la réflectance en fonction de la longueur d'onde. Par extrapolation de la partie linéaire de la courbe à l'axe des abscisses on trouve la longueur d'onde d'absorption λ. La valeur de la bande interdite est alors obtenue en appliquant l'équation de Planck définie par la relation (Eq IV.5):

$$E_{g} = \frac{hc}{\lambda}$$
 (Eq. IV.5)

Où h =  $6,62.10^{-34}$  J.s est la constante de Planck, c =  $3.10^8$  m.s<sup>-1</sup> est la célérité de la lumière et  $\lambda$  est la longueur d'onde trouvée par extrapolation de la partie linéaire de la courbe, E<sub>g</sub> est en joules (J).

en utilisant la méthode de Tauc consistant à tracer le graphe (αhυ)<sup>n</sup> en fonction de l'énergie hυ, puis à faire une extrapolation de la partie linéaire de la courbe. De façon générale l'énergie de la bande d'énergie interdite est liée au coefficient d'absorption suivant l'équation (Eq IV.6) suivante :

$$(\alpha h \upsilon)^n = A (h \upsilon - E_g)$$
 (Eq. IV.6)

Où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption du composé, hv est l'énergie du photon (en eV), A est une constante qui caractérise le degré de désordre dans la structure du composé,  $E_g$  est la largeur de la bande interdite (en eV), n est une constante qui dépend de la nature de la transition électronique. Par exemple n = 2 (pour les transitions directes permises), 2/3 (pour les transitions directes interdites), 1/2 (pour les transitions indirectes permises), 1/3 (pour les transitions indirectes interdites) [248]. Dans le cas des nanoparticules d'oxyde de nickel, d'oxyde de zinc

et d'oxyde de zirconium qui sont des semiconducteurs à gap direct n = 2. Ici aussi l'énergie de la bande interdite est obtenue par extrapolation de la partie linéaire de la courbe  $(\alpha h \upsilon)^2$  en fonction de l'énergie hu sur l'axe des énergies ; on trouve directement  $E_g$  en eV.

#### IV. 6. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une méthode non destructive d'observation et de caractérisation de la composition moléculaire et de la structure externe d'un matériau. Cette technique exploite le phénomène physique selon lequel un milieu modifie légèrement la fréquence de la lumière y circulant. Elle est basée sur la détection des photons diffusés inélastiquement suite à l'interaction de l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique. La spectroscopie Raman permet de connaitre les états transitoires de vibrations et de rotations d'une molécule excitée par une source lumineuse monochromatique du type laser. C'est une technique complémentaire à la Spectroscopie Infrarouge.

Dans le cadre de la Spectroscopie Raman on s'intéresse aux énergies de vibration et de rotation très faibles en comparaison à celle des photons incidents.

#### IV. 6. 1. Principe

Le principe de la spectroscopie Raman consiste à envoyer un faisceau de lumière monochromatique sur l'échantillon puis à étudier la lumière diffusée en mesurant son intensité. Le faisceau de lumière monochromatique incident est produit par un laser à une fréquence  $V_0$ , une longueur d'onde  $\lambda_0$  et une énergie  $E_0$ .

Les photons incidents sont en grande partie transmis, réfléchis ou absorbés et une fraction bien plus faible est diffusée :

- une partie de la lumière est diffusée à la même fréquence  $V_0$  que la radiation incidente, c'est la diffusion Rayleigh (diffusion élastique),

- une partie infime des photons incidents est diffusée avec changement de fréquence : c'est la diffusion Raman (diffusion inélastique) : elle représente environ 1 photon Raman pour 10<sup>8</sup> photons incidents.

La diffusion Raman correspond à l'interaction de la polarisabilité de la molécule avec la radiation incidente, entraînant un moment dipolaire induit dans la molécule et l'émission d'un photon Raman à la fréquence  $V_p$ .

Considérons un mécanisme de diffusion entre deux niveaux séparés par une énergie hV :

 Si la fréquence V<sub>0</sub> - V du photon diffusé est inférieure à celle du photon incident (V<sub>0</sub>), il y a gain d'énergie vibrationnelle pour la molécule (et perte d'énergie pour le photon) : on parle de raie Stokes.

Le photon diffusé possède moins d'énergie que le photon incident. Ce dernier a cédé à la molécule au repos une quantité d'énergie correspondant à l'énergie de vibration nécessaire à la transition de l'état fondamental  $E_0$  ( $V_0 = 0$ ) à l'état excité  $E_1$  (V = 1).

Si au contraire le photon émis est diffusé à une fréquence V<sub>0</sub> + V, il y a perte d'énergie vibrationnelle pour la molécule (et gain d'énergie pour le photon) : on parle de raie anti-Stokes.

Le photon diffusé a plus d'énergie que le photon incident. La molécule dans un état excité a cédé au photon incident une quantité d'énergie correspondant à l'énergie de vibration lors de la transition de l'état excité  $E_1$  (V = 1) à l'état fondamental  $E_0$  (V<sub>0</sub> = 0).

#### IV. 6. 2. Dispositif expérimental

- Source laser

Le laser fournit une radiation monochromatique de fréquence stable et connue. Il existe des sources laser dans l'ultraviolet (UV), le visible et le proche infra-rouge (NIR) selon la nature de l'échantillon à analyser et le but de l'analyse (lasers UV, vert 532 nm, rouge 630 nm et IR 800-2000 nm).

Un pré-monochromateur ou filtre interférentiel situé juste après le laser élimine les raies parasites se trouvant au voisinage de la raie laser excitatrice. Le faisceau passe ensuite par un polariseur placé à l'entrée du microscope, fixant la polarisation incidente.

- microscope

Le microscope focalise le spot laser incident sur la surface de l'échantillon, via l'objectif approprié, puis dirige les photons diffusés vers le spectromètre. Un analyseur permet de fixer la polarisation de l'onde diffusée.

- filtre de réjection

Le processus Raman étant peu intense, un filtre holographique de type « notch » ou « edge » est utilisé pour séparer le signal d'intérêt du signal Rayleigh beaucoup plus intense.

- monochromateur

Les photons diffusés entrent dans le monochromateur par une fente (ou trou confocal) permettant de localiser spatialement la lumière. Chaque radiation est ensuite focalisée par une lentille sur le détecteur.

- Détecteur

Deux types de détecteurs sont généralement utilisés :

Détecteur CCD (Charge Coupled Device) : il s'agit d'un détecteur multicanal permettant de recueillir simultanément des informations spatiales et spectrales concernant l'échantillon analysé. Son domaine spectral est compris entre 400 nm et 1mm (voir figure IV. 6).

Détecteur InGaAs (monocanal) : il s'agit d'un détecteur spécialement conçu pour l'IR. Il présente un rapport signal/bruit meilleur qu'un détecteur CCD, mais une résolution moindre.



Figure IV- 6 Représentation graphique du principe de la spectroscopie Raman (à gauche) et photographie du dispositif (à droite)

#### **IV. 6. 3. Applications**

Tous les matériaux peuvent être analysés par spectroscopie Raman, quel que soit l'état sous lequel ils se présentent (solide, liquide ou gazeux) et sans préparation préalable particulière. Les informations tirées d'un spectre Raman sont multiples :

- la position des raies renseigne sur les espèces chimiques en présence dans l'échantillon,
- la largeur des pics à mi-hauteur fournie des informations sur la structure de l'échantillon,
- l'intensité d'un pic peut être reliée à la concentration de l'espèce,
- le déplacement des pics est fonction de l'état de contrainte et/ou de la température.

Exemples d'application :

- détermination de la nature chimique d'une espèce (acquisition d'un spectre de surface),

- étude de la répartition de différents composés (cartographie Raman en 2D ou 3D),
- étude de la diffusion d'un produit (profil),
- détermination du degré de cristallinité,
- analyse de contraintes...

#### **IV. 7. Spectroscopie de Photoluminescence**

La photoluminescence (PL) peut être définie comme étant l'émission de lumière par tout objet matériel après absorption de photons. Elle est en quelque sorte une sous partie de la luminescence dans laquelle un ou des électrons d'un atome est (sont) excité(s) vers des niveaux d'énergie supérieurs suite à l'absorption de photons. Des photons de même énergie ou d'énergies différentes de celle du photon incident sont réémis suivant des processus radiatifs et non radiatifs. Le phénomène de luminescence n'est observé que si un matériau bien donné est exposé à une radiation efficace c'est-à-dire lorsque ce matériau absorbe de l'énergie suffisante à partir d'une source externe.

La spectroscopie de photoluminescence est une technique performante de plus en plus utilisée pour la caractérisation des propriétés optiques et électriques de nouveaux matériaux synthétisés par les chercheurs en complément de la spectroscopie UV-Visible-NIR. Cette utilisation progressive est due à la très grande sensibilité de cette technique à détecter des défauts de structure au niveau des solides. Les nombreuses possibilités d'explorer les propriétés optiques des matériaux solides font que la photoluminescence est aujourd'hui considérée comme un puissant outil de recherche dans l'étude des mécanismes de production de lumière [249]. Audelà de la détection des défauts de structure et des niveaux d'impuretés, la photoluminescence permet aussi de déterminer l'énergie de la bande interdite, les mécanismes de recombinaison, la demi-vie des matériaux excités dans leur bande de conduction, la qualité d'un matériau et les structures moléculaires [30].

#### IV. 7. 1. Principe

Le principe de la photoluminescence consiste à envoyer un faisceau de lumière monochromatique sur l'échantillon à analyser. Ce faisceau incident de longueur d'onde d'excitation bien fixée entraîne une excitation des atomes de l'échantillon qui, au cours de leur désexcitation émettent de la lumière. Un spectroscope muni d'un détecteur permet de mesurer l'intensité de la lumière émise en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Le spectre de photoluminescence peut être enregistré en émission ou en absorption selon la nature de l'étude.

#### IV. 7. 2. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental de la spectroscopie de photoluminescence est constitué d'une source laser produisant la longueur d'onde d'excitation, d'un spectroscope permettant de mesurer l'intensité de la fluorescence, d'un ordinateur servant à collecter les données expérimentales. Une photographie du dispositif est indiquée par la figure IV. 7.



Figure IV- 7 Photographie du dispositif de la spectroscopie de Photoluminescence

#### IV. 8. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

#### IV. 8. 1. Principe

La spectroscopie infrarouge est une technique analytique utilisée dans l'investigation de la structure des composés moléculaires et la composition des mélanges moléculaires. Son principe repose sur l'interaction entre un faisceau lumineux dans la gamme infrarouge avec les atomes du composé à analyser. La gamme de fréquences  $4000 \text{ cm}^{-1} - 400 \text{ cm}^{-1}$  est celle utilisée pour la caractérisation de nos échantillons car elle contient l'essentiel des modes de vibrations moléculaires.

Un faisceau lumineux est focalisé sur l'échantillon à analyser, une partie de ce faisceau lumineux est absorbée et une autre est transmise par l'échantillon. Cette dernière est dépourvue de certaines fréquences correspondant à celles des modes de vibrations des liaisons chimiques entre les atomes présents dans l'échantillon. L'analyse par un détecteur de la fraction transmise permet d'accéder aux différents modes de vibration des groupements présents dans l'échantillon. Les fréquences absorbées par l'échantillon dépendent de plusieurs paramètres parmi lesquels on peut noter le type de liaison (les fréquences de vibration sont d'autant plus élevées que la liaison est forte), la nature des atomes impliqués dans la liaison (plus les atomes sont lourds, plus les fréquences de vibration sont faibles), la température, la délocalisation des électrons.

Traditionnellement le spectre IR est présenté en transmittance c'est-à-dire le pourcentage de l'intensité lumineuse transmise par l'échantillon en fonction du nombre d'onde (ou fréquence).

Cependant, ce spectre peut être diviser en deux parties : de 4000 cm<sup>-1</sup> à 1500 cm<sup>-1</sup> correspondant à la zone de vibration des groupes fonctionnels et de 1500 cm<sup>-1</sup> à 400 cm<sup>-1</sup> correspondant à la zone appelée empreinte digitale de la molécule. Les fréquences de vibration dans la zone dite d'empreinte digitale sont spécifiques pour chaque molécule. Dans le spectre IR l'ensemble des bandes d'absorption permet d'identifier les groupes fonctionnels présents dans un échantillon analysé et par conséquent d'accéder à la structure moléculaire des composés chimiques qui s'y trouvent. Cette technique peut être utilisée pour caractériser différents types d'échantillons à savoir des poudres, des sels, des liquides, des couches minces.

Un groupe fonctionnel va absorber une radiation incidente si et seulement si cette radiation coïncide avec une de ses fréquences de vibration à savoir d'élongation, de fléchissement (flexion) ou de vacillement.

#### IV. 8. 2. Dispositif expérimental

L'équipement utilisé pour la spectroscopie FTIR est constitué principalement d'un dispositif de compression pour faire les pastilles, d'une source de radiations IR comme le carbure de silicium chauffé à environ 1200 K, d'un détecteur fonctionnant à température ambiante, d'un ordinateur pour le contrôle des paramètres expérimentaux et l'enregistrement des données (voir figure IV. 8).



Figure IV- 8 Photographie du dispositif de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

#### IV. 8. 3. Analyse des données

L'exploitation des spectres IR se fait en s'intéressant principalement à certaines grandeurs comme la position des pics d'absorption, leur largeur et leur intensité.

L'intensité d'une bande d'absorption dépend de la variation du moment dipolaire de la liaison et du nombre de liaisons spécifiques présents. Le moment dipolaire résulte de deux choses : la longueur de la liaison et la différence d'électronégativité entre les deux atomes liés. Plus la différence d'électronégativité est grande, plus l'absorption est intense. En plus, l'intensité d'un pic associé à une liaison est d'autant plus importante que le nombre de liaisons du même type est élevé dans la molécule.

Dans la partie du spectre correspondant aux groupes fonctionnels, certaines vibrations sont triviales. Par exemples la vibration d'étirement de la liaison O-H des alcools se reconnait facilement par une bande large et intense localisée aux environs de 3400 cm<sup>-1</sup>. L'intensité de cette bande augmente quand la concentration de la solution en groupements O-H augmente ce qui correspond à un nombre important de liaisons hydrogène. Du moment où il est très facile de faire vibrer les liaisons hydrogène, peu d'énergie est nécessaire et les pics apparaissent larges. La vibration C-H des alcynes terminaux est aussi caractérisée par un pic large autour de 3300 cm<sup>-1</sup>. A des fréquences beaucoup plus élevées autour de 3600 cm<sup>-1</sup>, peuvent être identifiées les vibrations N-H correspondant aux amines et aux amides. Dans l'intervalle de fréquences 3100 cm<sup>-1</sup> – 2700 cm<sup>-1</sup>, peuvent être localisées les pics d'absorption correspondant aux vibrations d'étirement de la liaison C-H des alcanes, des aryles, des vinyles, des aldéhydes et des acides carboxyliques. La liaison C-H sp<sup>3</sup> des alcanes se situe à une fréquence légèrement inférieure à 3000 cm<sup>-1</sup> alors celle sp<sup>2</sup> des alcènes se situe à une fréquence un peu plus élevé que 3000 cm<sup>-1</sup>.

La présence d'une fonction aldéhyde peut se reconnaître facilement par deux pics intenses à 2700 cm<sup>-1</sup> et à 2900 cm<sup>-1</sup>. Les pics d'absorption de la triple liaison C=C des alcynes et celle des nitriles se localisent dans la zone de fréquences 2300 cm<sup>-1</sup> – 2100 cm<sup>-1</sup>. Les pics de la liaison carbonyle C=O des aldéhydes, des cétones, des acides carboxyliques, des amides et des esters se localisent dans l'intervalle de fréquences 1900 cm<sup>-1</sup> – 1650 cm<sup>-1</sup>. Ici il est important de mentionner qu'en cas de conjugaison au sein du groupe carbonyle, le pic peut être décalé de 20 cm<sup>-1</sup> à 40 cm<sup>-1</sup> vers les fréquences inférieures. Enfin dans la zone de fréquences 1680 cm<sup>-1</sup> – 1450 cm<sup>-1</sup> sont localisés les pics d'absorption provoqués par les liaisons carbone – carbone des cycles aromatiques et par celles C=C des alcènes. Particulièrement, le cycle benzénique entraine deux pics d'absorption dont l'un se situe à 1600 cm<sup>-1</sup> et l'autre à 1500 cm<sup>-1</sup>.

#### **IV. 9. Conclusion**

Ce chapitre nous a permis de rappeler les principes de fonctionnement des différentes techniques de caractérisation de nos échantillons. Les mesures effectuées grâce à ces techniques ont permis d'accéder aux propriétés structurales, optiques, électriques et morphologiques des matériaux synthétisés. En effet, les spectroscopies d'absorption permettent, entre autres, de faire une analyse qualitative et quantitative des espèces chimiques présentes dans les échantillons et d'identifier les types de liaisons. Les procédures expérimentales et la présentation des résultats enregistrés feront l'objet du prochain chapitre.

### **CHAPITRE V**

## ÉTUDE EXPÉRIMENTALE RÉSULTATS ET DISCUSSION

#### CHAPITRE V: Etudes expérimentales, résultats et discussion

#### V. 1. Introduction

Ce chapitre peut être subdivisé en trois parties :

Une première partie qui décrit la procédure expérimentale utilisée qui part de la préparation des colorants à la caractérisation des propriétés physiques de trois oxydes NiO, ZnO et ZrO<sub>2</sub> en passant par un procédé de biosynthèse.

Une deuxième partie où il s'agit d'une étude comparative entre les propriétés de chaque oxyde par rapport aux trois parties du *Moringa oleiféra* (les fleurs, les graines et les feuilles) utilisées lors de la biosynthèse.

Une troisième partie fait état des propriétés de chaque oxyde synthétisé à partir des feuilles en fonction de la température de calcination.

#### V. 2. Détails expérimentaux

#### V. 2. 1. Préparation des colorants

Les fleurs, les graines et les feuilles de Moringa oleiféra ont été cueillies au mois de Janvier sur le même arbre situé dans une maison à Bambey Sérère un des villages de la commune de Ngongom, département de Bambey, région de Diourbel. Ces trois échantillons ont été séchés à l'air libre sous le soleil. Les feuilles et les fleurs sèches ont été utilisées sans aucune autre transformation tandis que les graines sont décortiquées et réduites en poudre grâce à un petit mortier et un pilon. Pour la préparation des différentes solutions, la même procédure d'extraction est suivie. Une masse de 9 g de feuilles, de fleurs ou de poudre de graines est introduite dans 300 ml d'eau distillée contenue dans un bécher de 400 mL. Le mélange est chauffé à 50 °C pendant 2 h de temps sous une forte agitation magnétique afin d'extraire le maximum de molécules bioactives. Après ces 2 h de cuisson, le mélange est refroidi à l'air libre puis filtré à deux reprises par l'intermédiaire d'un papier filtre de type Labotec Filter Paper Grade 1 Diameter 90 nm (LTFP-1-090) dont les pores ont un diamètre de 90 nm afin d'obtenir une solution limpide. La mesure du pH des trois solutions a donné les valeurs suivantes 5,06 pour celle de l'extrait des fleurs, 5,73 pour celle des graines et 5,50 pour celle des feuilles. Les solutions ainsi préparées ont été directement utilisées pour la synthèse sans aucune conservation préalable.

#### V. 2. 2. Biosynthèse des nanoparticules

Pour la synthèse des oxydes NiO, ZnO et ZrO<sub>2</sub> les précurseurs utilisés sont le nitrate de nickel hexahydraté Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, le nitrate de zinc hexahydraté Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O et l'oxynitrate de zirconium (IV) octahydraté ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O respectivement. Ces trois précurseurs ayant une pureté supérieure ou égale à 98 % ont été utilisés sans aucun autre traitement. La même procédure a été suivie pour les différentes synthèses consistant à dissoudre une masse de 4,5 g d'un précurseur dans 150 mL d'une solution de colorant. Le mélange, contenu dans un erlenmeyer est chauffé à 80 °C pendant 2 h en étant soumis à une constante agitation magnétique. Le pH du mélange est mesuré avant le chauffage et juste après refroidissement du mélange chauffé dans les conditions ambiantes. Les solutions refroidies, au sein desquelles commencent à apparaitre des précipités, sont séchées dans un oven électrique à 100 °C.

Dans le cas de l'oxyde de zinc, un solide gris expansé parsemé de plusieurs pores est obtenu. Ces pores indiquent l'échappement de gaz pendant le séchage qui, lorsqu'il est poursuivi mène à la formation d'une poudre fine grisâtre. En ce qui concerne l'oxyde de nickel un solide compact de couleur noire modérément expansé et parsemé de lobes est obtenu. Par contre dans le cas de l'oxyde de zirconium le solide obtenu se présente sous forme de feuillets marron brillants. Les étapes des synthèses sont schématisées à la figure V. 1.

Après leur séchage, les échantillons d'oxydes de zinc et de nickel sont calcinés dans un four à 500 °C pendant 2 h. L'échantillon d'oxyde de zirconium est calciné quant à lui à 700 °C pendant la même durée. Le tube en verre de ce four est configuré de telle sorte que l'air entre dans l'une des extrémités ouverte, traverse l'échantillon à calciner pour ensuite sortir par l'autre extrémité reliée à une pompe aspirante qui évacue tous les gaz qui s'échappent du tube (figure V. 2). Il est important de noter que l'échantillon est introduit dans le four qui est à la température de calcination voulue et est automatiquement ressorti du four après y avoir séjourné pendant 2 h d'horloge pour être refroidi à la température ambiante. Les volumes des produits obtenus, comparés aux échantillons avant calcination ont augmentés. Cette augmentation de volume est beaucoup plus importante dans le cas de l'oxyde de zinc puis dans celui de nickel et moins dans celui du zirconium. Les poudres obtenues dans le cas des oxydes de zinc et de zirconium sont de couleur blanchâtre alors que pour le cas de l'oxyde de nickel le produit obtenu est de couleur noirâtre. Les propriétés physiques des différents échantillons synthétisés sont déterminées par le biais de diverses techniques de caractérisation.



Figure V- 1 Représentation schématique des différentes étapes de la biosynthèse des nanoparticules de NiO à partir des fleurs, des graines et des feuilles de *Moringa oleiféra* 



Figure V-2 Représentation photographique du four utilisé pour la calcination

#### V. 2. 3. Caractérisation des échantillons

La première technique utilisée pour déterminer les propriétés structurales de nos échantillons est la diffraction des rayons X. Cette technique nous permet dans un premier temps de savoir si le produit escompté est réellement formé, et dans un deuxième temps de constater sa pureté à la limite de la résolution du diffractomètre. Cette caractérisation est faite par l'intermédiaire d'un diffractomètre de type Bruker AXS D8 Advance utilisé en configuration  $\theta/2\theta$  pour des angles 2 $\theta$  variant de 20° à 80° avec un pas de 0,034° et utilisant une radiation K<sub>a1</sub> du cuivre de longueur d'onde  $\lambda_{CuKa1} = 1,54056$  Å. L'étude des propriétés vibrationnelles des fonctions chimiques présentes dans les différents échantillons a été conduite à l'aide d'un spectromètre infrarouge de type Thermo-Nicolet 8700 utilisé dans la gamme de fréquences 4000 cm<sup>-1</sup> – 400 cm<sup>-1</sup>. Nous avons utilisé le bromure de potassium (KBr) comme référence ce qui donne initialement le background. L'échantillon à caractériser est mélangé d'abord avec environ 1% de KBr puis l'ensemble est broyé dans un petit mortier de telle sorte que l'on obtienne une poudre très fine et homogène. Cette poudre est compressée sous pression réduite pour qu'elle donne une fine pastille transparente. Les spectres de diffuse réflectance des poudres ont été obtenus grâce à un spectromètre de marque Carry 5000 UV-Visible-NIR équipé d'une sphère d'intégration. Les propriétés de photoluminescence quant à elles ont été investiguées à la température ambiante en utilisant des sources laser de longueurs d'onde d'excitation 240 nm et 325 nm.

L'étude des propriétés morphologiques des oxydes de nickel et de zinc a été conduite grâce à un microscope électronique à balayage de type Zeiss Ultra plus 55 (Oxford LEO 1445) opérant à une tension accélératrice de 2,0 kV. Celui qui a été utilisé pour les caractérisations morphologiques et élémentaires de l'oxyde de zirconium est un FEI Nova NanoSEM 230 couplé avec un EDS. En plus un microscope électronique en transmission de type JEOL JEM-2100F opérant à 200 kV a été utilisé pour compléter les études morphologiques des échantillons d'oxyde de nickel.

#### V. 3. Résultats et discussion

# V. 3. 1 Résultats des synthèses avec les fleurs, les graines et les feuilles de *Moringa oleiféra*

#### V. 3. 1. 1. Résultats du NiO

Dans cette partie nous reportons la biosynthèse de nanoparticules d'oxyde de nickel à partir d'extraits naturels issus des fleurs (NiO@fleurs), des graines (NiO@graines) et des feuilles (NiO@feuilles) de *Moringa oleiféra*. Cette étude a montré que ces trois parties de la plante fournissent des nanoparticules de NiO avec des propriétés structurales de même qu'optiques similaires avec des morphologies relativement différentes.

En effet, les analyses par diffraction des rayons X ont montré la formation de nanoparticules de structure cubique avec des tailles de cristallite de 20 nm pour NiO@fleurs, 22 nm pour NiO@graines et 21 nm pour NiO@feuilles. La largeur de la bande interdite, déduite à partir des analyses des données de la spectroscopie UV-Visible est estimée à 3,42 eV pour chacun des trois échantillons. Ce résultat est confirmé par la présence d'une bande d'absorption dans le domaine des radiations UV et centrée à 362 nm (3,42 eV) au niveau des trois spectres de photoluminescence. En plus, de larges bandes d'absorption situées dans le visible et centrées autour de 432 nm sont observées dans les spectres de photoluminescence indiquant ainsi la présence de défauts de structure à la surface des nanoparticules synthétisées. En ce qui concerne les propriétés morphologiques, la microscopie électronique à balayage a révélé dans les trois cas des nanoparticules agglomérées. Cependant, les nanoparticules NiO@fleurs sont plus agglomérées et plus compactes comparées aux autres avec des formes sphériques et une distribution non uniforme. En plus, elles présentent une surface plus lisse. Dans le cas de NiO@graines, les particules sont hautement coalescentes en donnant naissance à d'autres particules plus grosses alors que dans le cas de NiO@feuilles les nanoparticules forment de microcavités irrégulièrement interconnectées avec aussi la présence de très petits grains réparties de façon plus homogène. Ces morphologies sont confirmées par la microscopie électronique en transmission qui montre entre autres le caractère sphérique et la dimension nanométrique des particules synthétisées.

#### V. 3. 1. 1. 1. Résultats de la DRX

La figure V. 3 représente les spectres de diffraction des nanoparticules de NiO synthétisées à partir des extraits naturels de *Moringa oleiféra* et calcinées à 500 °C pendant 2 h. Les échantillons, avant calcination dont les spectres ne sont pas représentés ici, étaient amorphes.

Dans les spectres DRX des échantillons calcinés apparaissent des pics de diffraction aux positions  $2\theta = 37,3^{\circ}$ ,  $43,3^{\circ}$ ,  $62,9^{\circ}$  et  $75,4^{\circ}$  correspondant respectivement aux plans de diffraction (111), (200), (220) et (311) de la structure cubique à faces centrées du NiO de groupe d'espace  $Fm\overline{3}m$  (fichier JCPDS 00-047-1049). L'étroitesse des pics indique un haut degré de cristallinité des nanoparticules synthétisées. Les valeurs des paramètres de structure déduites de l'exploitation de ces spectres sont résumées dans les tableaux V. 1, V. 2 et V. 3. Nous pouvons constater que le rapport  $\Delta d/d_{bulk}$  (où  $\Delta d = d_{exp} - d_{bulk}$ ) de NiO@fleurs et NiO@feuilles sont positifs ce qui suggère que les plans réticulaires sont sous élongation comparés à ceux de l'oxyde de nickel massif. En ce qui concerne NiO@graines, son plan (111) est soumis à une compression comparé à celui du matériau massif comme le témoigne son rapport  $\Delta d/d_{bulk}$  qui est négatif, contrairement aux plans (200) et (220) qui sont soumis à une élongation. Cependant cette élongation est beaucoup plus accentuée au sein de NiO@feuilles qu'au sein des autres échantillons. Le paramètre de maille calculé à partir de la relation (Eq. I.6) est sensiblement le même. Mais il faut noter que sa plus grande valeur (4,180 Å) a été trouvée au sein de l'échantillon synthétisé avec les feuilles.



Figure V- 3 Spectres DRX des nanoparticules de NiO synthétisées à partir des fleurs, des graines et des feuilles de *Moringa oleiféra* et calcinées à 500 °C pendant 2 h

Les tailles moyennes de cristallite calculées à partir de l'équation de Scherer sont de 20 nm, 22 nm et 21 nm respectivement pour NiO@fleurs, NiO@graines et NiO@feuilles. Ces résultats sont en parfait accord avec ceux rapportés par Thema et al [227] de même que Sone et al [12].

Afin d'estimer la contribution de la taille et des microcontraintes sur l'élargissement des pics de diffraction, nous avons calculé la densité de dislocation ( $\delta$ ) et les microcontraintes ( $\epsilon$ ) à partir des équations (Eq. V. 1) et (Eq. V. 2) [250], [251].

Densité de dislocation : 
$$\delta = \frac{1}{D^2}$$
 (Eq. V. 1)

Microcontraintes: 
$$\varepsilon = \frac{\beta \cos(\theta)}{4}$$
 (Eq. V. 2)

Relations dans lesquelles D indique la taille des cristallites (nm),  $\beta$  est la largeur à mi-hauteur du pic (rad) et  $\theta$  est l'angle de diffraction (rad).

Il est rapporté que dans les matériaux nanostructurés, la densité de dislocation de même que les microcontraintes augmentent généralement lorsque la taille des particules diminue [252]. Nous constatons, au niveau du tableau V. 4, que les nanoparticules de NiO synthétisées avec les fleurs de *Moringa oleiféra* sont soumises à la plus forte densité de dislocation mais aussi de microcontraintes du moment où elles correspondent aux tailles de cristallite les plus faibles. La densité de dislocation dépend également de la pureté du matériau et de la température de calcination. En effet, de hautes températures de calcination et une haute pureté entrainent une baisse de la densité de dislocation [253].

Tableau V-1 Paramètres cristallographiques des nanoparticules de NiO synthétisées avec les fleurs de Moringaoleiféra et calcinées à 500 °C pendant 2 h

Hk1	d <sub>bulk</sub> (Å)	d <sub>exp</sub> (Å)	$\Delta d/d_{bulk}$ (%)	Taille des cristallites D (nm)	Paramètre de maille a (Å)	Contraintes ε (10-3)	Densité de dislocation δ (10 <sup>14</sup> lines/m <sup>2</sup> )
111	2,410	2,4117	0,0705	21	4,177	1,758	23,58
200	2,085	2,0864	0,0671	18	4,173	2,011	30,85
220	1,475	1,4754	0,0271	21	4,173	1,718	22,51

Tableau V- 2 Paramètres cristallographiques des nanoparticules de NiO synthétisées avec les graines deMoringa oleiféra et calcinées à 500 °C pendant 2 h

Hkl	d <sub>bulk</sub> (Å)	d <sub>exp</sub> (Å)	$\Delta d/d_{bulk}$ (%)	Taille des cristallites D (nm)	Paramètre de maille a (Å)	Contraintes ε (10 <sup>-3</sup> )	Densité de dislocation δ (10 <sup>14</sup> lines/m <sup>2</sup> )
111	2,410	2,4088	-0,0497	27	4,172	1,337	13,63
200	2,085	2,0864	0,0671	18	4,173	2,011	30,85
220	1,475	1,4754	0,0271	21	4,173	1,718	22,51

Hkl	d <sub>bulk</sub> (Å)	d <sub>exp</sub> (Å)	$\Delta d/d_{bulk}$ (%)	Taille des cristallites D (nm)	Paramètre de maille a (Å)	Contraintes ε (10-3)	Densité de dislocation δ (10 <sup>14</sup> lines/m <sup>2</sup> )
111	2,410	2,4137	0,1535	23	4,181	1,579	19,03
200	2,085	2,0897	0,2254	22	4,179	1,619	20,01
220	1,475	1,4777	0,1830	19	4,180	1,896	27,41

Tableau V- 3 Paramètres cristallographiques des nanoparticules de NiO synthétisées avec les feuilles deMoringa oleiféra et calcinées à 500 °C pendant 2 h

 Tableau V- 4 Comparaison des paramètres cristallographiques de NiO trouvés dans ce travail avec d'autres travaux rapportés

	Paramètre de maille	Taille des cristallites	Densité de	Contrainte	Références
Echantillon	<b>(</b> a <b>)</b> (Å)	$\langle D \rangle$ (nm)	dislocation	$\bar{\varepsilon}$ (×10 <sup>-3</sup> )	
			$\overline{\delta}$ (×10 <sup>14</sup> lines/m <sup>2</sup> )		
NiO@fleurs	4,174	20	25,65	1,829	Ce travail
NiO@graines	4,173	22	22,33	1,688	Ce travail
NiO@feuilles	4,180	21	22,15	1,698	Ce travail
NiO@Azadirachta indica	4,169	22	10,05-29,66	0,480	[254]
NiO@Agathosma betulima	4,172	15,23-23,15	-	-	[227]
NiO@Callistemon viminalis	4,177	21	-	-	[12]

#### V. 3. 1. 1. 2. Résultats MEB et MET

Les résultats de la microscopie électronique à balayage en faible grossissement  $(1\mu m)$  et en fort grossissement (200 nm) des trois échantillons d'oxyde de nickel sont représentés à la figure V. 4. Tous ces spectres montrent que les particules sont agglomérées mais avec des morphologies différentes selon la nature de l'extrait utilisé pendant la synthèse. En effet, avec les fleurs (figure V. 4 (a, b)), les nanoparticules obtenues sont non uniformément distribuées avec des nanograins de forme sphérique qui sont plats et plus compacts comparés aux autres. Les surfaces des nanoparticules sont aussi beaucoup plus lisses. Un agrandissement plus important révèle la présence de microcavités avec des diamètres variables. Par ailleurs, l'analyse de la morphologie des nanoparticules de NiO synthétisées par les graines (figure V. 4 (c, d)) montre des particules fortement coalescentes donnant ainsi naissance à de nanograins de grosses tailles comparés aux autres. Par contre, l'étude morphologique des nanoparticules de NiO obtenues avec les feuilles (figure V. 4 (e, f)) révèle des nanograins beaucoup plus petits parsemés de microcavités irrégulièrement interconnectées. Les tailles des particules déterminées à partir du logiciel imageJ sont dans l'intervalle 10 nm - 91 nm pour NiO@fleurs, 18 nm - 99 nm pour NiO@graines et 12 nm - 46 nm pour NiO@feuilles. Un traitement à l'aide d'une fonction Gaussienne des histogrammes de distribution des tailles des particules a fourni les tailles moyennes de particules suivantes ; 34 nm pour NiO@fleurs, 37 nm pour NiO@graines et 24

nm pour NiO@feuilles comme il est indiqué à la figure V. 4 (g, h, i). Ces résultats confirment que les particules ainsi synthétisées sont à l'échelle nanométrique en conformité avec ceux trouvés dans l'étude par DRX.



Figure V- 4 Images MEB et histogrammes de distribution de taille des nanoparticules de NiO synthétisées à partir des fleurs, des graines et des feuilles de *Moringa oleiféra* et calcinées à 500 °C pendant 2 h : (a, b, g) NiO@fleurs, (c, d, h) NiO@graines, (e, f, i) NiO@feuilles

Les résultats de la microscopie électronique en transmission indiqués à la figure V. 5 sont conformes à ceux de la microscopie électronique à balayage. En effet, ces spectres révèlent non seulement des particules sphériques et agglomérées mais indiquent également la présence de grains de taille voisine de 350 nm au niveau de l'échantillon synthétisé avec les graines de *Moringa oleiféra* justifiant ainsi la forte coalescence de ces nanoparticules. Cependant l'agglomération est beaucoup plus perceptible au niveau de NiO@fleurs qu'avec les autres comme le témoigne leur structure compacte observée en microscopie électronique à balayage.



Figure V- 5 Images MET des nanoparticules de NiO synthétisées à partir des fleurs, des graines et des feuilles de *Moringa oleiféra* et calcinées à 500 °C pendant 2 h : (a, b,) NiO@fleurs, (c, d) NiO@graines, (e, f) NiO@feuilles

#### V. 3. 1. 1. 3. Résultats de la spectroscopie Raman

L'oxyde de nickel qui appartient au groupe d'espace  $Fm\overline{3}m$  présente plusieurs modes Raman actifs au-delà de 400 cm<sup>-1</sup> dans les conditions ambiantes. Ses bandes de vibration dérivent des modes suivants [94], [227] :

- un phonon (1P) : TO et LO aux environ de 570 cm<sup>-1</sup>
- deux phonons (2P) : 2TO à 730 cm<sup>-1</sup>, TO + LO à 906 cm<sup>-1</sup> et 2LO à 1090 cm<sup>-1</sup>
- deux magnons (2M) à 1500 cm<sup>-1</sup>
- quatre magnons (4M) entre 2640 cm<sup>-1</sup> et 2800 cm<sup>-1</sup>

La figure V. 6 donne les spectres Raman des nanoparticules de NiO synthétisées à partir des fleurs, des graines et des feuilles de Moringa oleiféra dans le domaine spectral 0 cm<sup>-1</sup> à 2000 cm<sup>-1</sup>. Dans ces spectres, des pics intenses correspondant au mode de vibration un phonon (1P) sont observés entre 490 cm<sup>-1</sup> et 504 cm<sup>-1</sup> pour les différents échantillons. Ils caractérisent les modes de vibration du réseau des liaisons Ni-O [255]. D'autres pics moins intenses qui sont apparus à 1044 cm<sup>-1</sup> au niveau des trois spectres sont attribués au mode deux phonons (2LO). Ces fréquences de vibrations sont en concordance avec les résultats rapportés dans la littérature [256], [257]. Cependant le pic correspondant au mode de diffusion deux magnons qui devrait apparaître aux alentours de 1500 cm<sup>-1</sup> n'a pas été observé ici comme c'est le cas dans beaucoup d'autres études [5], [94], [227], [257]. Il est rapporté que l'intensité de ce pic est très faible pour être détectée lors de mesures à température ambiante sur des poudres avec des particules de taille inférieure à 100 nm [227]. Ce phénomène peut se justifier par le fait qu'à l'échelle nanométrique l'oxyde de nickel perd ses propriétés antiferromagnétiques au profit de celles paramagnétiques [94]. L'absence de cette diffusion 2M lors d'une excitation ultraviolette ( $\lambda =$ 325 nm) d'un monocristal de NiO présentant un plan de croissance cristalline orienté suivant la direction [111] a permis à Aytan et al [5] de déterminer les coefficients de couplage spin-phonon pour les modes TO et LO dans NiO. Les valeurs de ces coefficients trouvées et confirmées par un calcul DFT sont respectivement - 7,9 cm<sup>-1</sup> et 14,1 cm<sup>-1</sup>. Ils ont par ailleurs étudié la dépendance en fonction de la température, les modes 2LO et 2TO dans une plage de températures inférieure à 700 K afin d'éviter des changements irréversibles de la structure du matériau. Cependant leur étude a aussi montré que le pic correspondant à la diffusion 2M dans le spectre Raman est plus intense que ceux des autres modes lors d'une excitation du matériau par une radiation bleue ( $\lambda = 488$  nm).



Figure V- 6 Spectres Raman des nanoparticules de NiO synthétisées à partir des fleurs, des graines et des feuilles de *Moringa oleiféra* et calcinées à 500 °C pendant 2 h

#### V. 3. 1. 1. 4. Résultats de la spectroscopie infrarouge

La figure V. 7 (a) fournit les spectres infrarouges des trois échantillons non calcinés de NiO synthétisés avec les fleurs, les graines et les feuilles de Moringa oleiféra et la figure V. 7 (b) fournit ceux des échantillons calcinés à 500 °C pendant 2 h. Dans ces spectres enrégistrés sur l'intervalle de fréquences  $4000 \text{ cm}^{-1} - 400 \text{ cm}^{-1}$  nous constatons des bandes très larges apparues dans la plage 3050 cm<sup>-1</sup> - 3450 cm<sup>-1</sup> et centrées autour de 3432 cm<sup>-1</sup> correspondant aux vibrations d'étirement de la liaison O-H. A 1635 cm<sup>-1</sup> est observé le mode de vibration de flexion des molécules d'eau. L'intensité de ces bandes diminue fortement au niveau des échantillons calcinés à 500 °C du fait de la déshydration des composés et de la transformation des groupements OH en oxide [258]. La bande d'absorption qui apparaît à 1380 cm<sup>-1</sup> aussi bien pour les échantillons calcinés que pour les échantillons non calcinés peut être attribuée à la présence de groupes carbonate  $CO_3^{2-}$  [259], [260]. Le pic observé à 1493 cm<sup>-1</sup> peut être attribué aux mode de vibration des liaisons carbone-carbone des cycles aromatiques [261], [262]. Les pics d'absorption apparus à 1096 cm<sup>-1</sup> correspondent aux modes de vibration des groupes C-O provenant des extraits des plantes. Les bandes d'absorption observées pour tous les échantillons dans la plage de fréquences 420 cm<sup>-1</sup> – 940 cm<sup>-1</sup> située dans la zone d'empreinte digitale des molécules confirment la formation de nanoparticules de NiO [263]. En effet, le mode de vibration d'étirement de la liaison Ni-O est attribué aux bandes apparues aux faibles fréquences au tour de 437 cm<sup>-1</sup> pour l'ensemble des échantillons calcinés à 500 °C [12].



**Figure V- 7** Spectres FTIR des nanoparticules de NiO synthétisées à partir des fleurs, des graines et des feuilles de Moringa oleiféra : (a) échantillons non calcinés et (b) échantillons calcinées à 500 °C pendant 2 h

#### V. 3. 1. 1. 5. Résultats des spectroscopies UV-visible et PL

La figure V. 8 montre les spectres de diffuse réflectance des nanoparticules de NiO synthétisées avec les fleurs, les graines et les feuilles de Moringa oleiféra et calcinées à 500 °C pendant 2 h. Ces spectres montrent une réflectance faible inférieure à 12 % aussi bien dans le domaine de l'ultraviolet que dans celui du visible. La bande interdite des différents échantillons est estimée à partir de la fonction de Kubelka-Munk donnée par l'équation (Eq. V. 3) suivante :

$$(\alpha h \upsilon)^2 = A (h \upsilon - E_g)$$
(Eq. V. 3)

Où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption du NiO, hv est l'énergie du photon incident (en eV), A est une constante qui caractérise le degré de désordre dans la structure du composé,  $E_g$  est l'énergie de la bande interdite (en eV). A partir des représentations graphiques des courbes  $(\alpha hv)^2$  en fonction de l'énergie du photon incident hv voir figure V. 9 nous pouvons déterminer les bandes interdites par extrapolation des parties linéaires des courbes sur l'axe des énergies. C'est ainsi que la même valeur 3,42 eV a été trouvée pour l'ensemble des trois échantillons. Nous pouvons alors en déduire que l'énergie de la bande interdite ne dépend pas de la nature de la partie de *Moringa oleiféra* utilisée pour la biosynthèse des nanoparticules de NiO. Cette valeur est légèrement inférieure à celle de 3,75 eV trouvée par Bashir et al [264] qui ont utilisé un extrait de graines de Persea americana pour synthétiser des nanoparticules de NiO. Cependant nous notons une certaine diminution de cette énergie comparée à celle du NiO massif (3,62 eV) [265] qui pourrait se justifier par la présence de défauts de structure [40].



Figure V- 8 Spectres UV-Visible des nanoparticules de NiO synthétisées à partir des fleurs, des graines et des feuilles de *Moringa oleiféra* et calcinées à 500 °C pendant 2 h



Figure V- 9 Largeur de bande interdite des nanoparticules de NiO synthétisées à partir des fleurs, des graines et des feuilles de *Moringa oleiféra* et calcinées à 500 °C pendant 2 h
Dans le prolongement de l'analyse de réflectance diffuse, des études de photoluminescence à température ambiante ont été menées sur les échantillons afin de sonder la nature des défauts structuraux et la densité des lacunes. La figure V. 10 montre les spectres de photoluminescence des échantillons de NiO sur l'intervalle de longueurs d'onde 300 nm – 800 nm. Ces spectres font apparaître de minces et faibles bandes d'émission dans le domaine UV et centrées à 362 nm sur l'ensemble des échantillons. Ces émissions sont de type radiatif et correspondent à la recombinaison entre les électrons excités dans la bande de conduction avec les trous dans la bande de valence. L'énergie associée à ces transitions, calculée à partir de l'équation de Planck (Eq. IV.5), s'élève à 3,42 eV est en parfait accord avec la bande interdite trouvée à partir des résultats de la spectroscopie UV-Visible. En outre, dans le domaine du visible, des bandes très larges centrées autour de 432 nm (2,87 eV) sont observées pour tous les échantillons. Ces intenses émissions sont originaires des défauts de structures à la surface ou en volume des échantillons créés par les vacances en atomes d'oxygène ou par les atomes de nickel en position interstitielle [227], [266]. Cependant il est observé que l'intensité de la luminescence de l'échantillon de NiO@feuilles est supérieure à celles des autres. Cette disparité pourrait être due à la différence des densités de défauts dans les nanoparticules synthétisées.



Figure V- 10 Spectres PL des nanoparticules de NiO synthétisées à partir des fleurs, des graines et des feuilles de *Moringa oleiféra* et calcinées à 500 °C pendant 2 h

#### V. 3. 1. 2. Résultats du ZnO

Dans cette partie nous reportons la biosynthèse de nanoparticules d'oxyde de zinc à partir d'extraits naturels issus des fleurs, des graines et des feuilles de Moringa oleiféra. Cette étude a montré que les molécules bioactives contenues dans ces extraits naturels de Moringa oleiféra actent comme agents oxydants/réducteurs et stabilisateurs du nitrate de zinc hydraté utilisé comme précurseur. A notre connaissance, ce genre d'étude associant différentes parties de la même plante de Moringa oleiféra dans la biosynthèse de l'oxyde de zinc est une première. Les propriétés structurales, optiques et morphologiques du ZnO-NPs obtenues par l'extrait des feuilles sont légèrement différentes de celles des autres obtenues par les graines et les fleurs. En effet, les tailles moyennes des cristallites déduites des analyses par DRX sont de 13,2 nm, 13,9 nm et 10,8 nm pour ZnO-NPs synthétisées respectivement à partir des fleurs, des graines et des feuilles au moment où leurs bandes interdites calculées à partir de la méthode de Tauc sont 3,22 eV, 3,25 eV et 3,30 eV. Les analyses de photoluminescence montrent des bandes très larges dans le domaine du visible et centrées à 450 nm pour tous les échantillons. La microscopie électronique à balayage a révélé des nanoparticules sphériques hautement agglomérées voir coalescentes avec des surfaces plus ou moins lisses parsemées de microcavités de différentes formes et diamètres. Une anisotropie de forme est notée au sein de l'échantillon synthétisé avec les graines où coexistent des particules sphériques et des feuillets.

## V. 3. 1. 2. 1. Résultats de la DRX

La figure V. 11 représente les spectres de DRX des différentes nanoparticules de ZnO obtenues après calcination à 500 °C pendant 2 h des échantillons séchés à 100 °C. Les huit pics apparus dans chaque spectre sont alloués à la structure de type Würtzite de l'oxyde de zinc pur (JCPDF n° 00-036-1451). L'étroitesse des pics observés témoigne un haut degré de cristallinité des nanoparticules synthétisées.



Figure V- 11 Spectres DRX des nanoparticules de ZnO synthétisées à partir des fleurs, des graines et des feuilles de *Moringa oleiféra* et calcinées à 500 °C pendant 2 h

Le tableau V. 5 donne les plans réticulaires (hkl), les angles de Bragg correspondants, la distance interréticulaire, la largeur à mi-hauteur des pics et le diamètre des nanoparticules. Les tableaux V. 6 et V. 7 donnent ces mêmes paramètres dans les cas des graines et des feuilles respectivement. En termes de propriétés structurales, les fleurs, les graines et les feuilles de Moringa oleiféra donnent des résultats similaires au niveau de certains paramètres du ZnO mais on note de petites différences au niveau d'autres. A titre d'exemples, le rapport  $\Delta d/d_{bulk}$  (où  $\Delta d$  $= d_{exp} - d_{bulk}$ ) est négatif pour le plan (002) des trois échantillons suggérant une contraction suivant la direction cristallographique c comparé au ZnO massif. Par contre, ce rapport est positif pour les plans (100), (101), (102), (110) ce qui indique des conditions d'élongation à travers ces directions. Les paramètres de maille a et c de même que leur rapport c/a sont sensiblement les mêmes pour tous les échantillons et leurs valeurs sont en parfaite concordance avec celles du ZnO massif comme ainsi indiquées sur le tableau V. 8. Cependant, les tailles moyennes des cristallites, calculées à partir de l'équation de Debye Scherrer ont pour valeur 13,2 nm, 13,9 nm et 10,8 nm pour ZnO synthétisés par les fleurs, les graines et les feuilles respectivement. Les nanoparticules d'oxyde de zinc obtenues à partir des feuilles de Moringa oleiféra présentent la taille de cristallite la plus faible. Cela pourrait être dû à l'effet du pH. En effet la solution extraite des feuilles de Moringa oleiféra avait le pH le plus élevé comparé aux autres solutions extraites. Le pH fait partie des grandeurs qui affectent la structure des nanoparticules lors d'une synthèse : généralement une augmentation du pH entraine une diminution de tailles de cristallite [267], [268]. Le type de molécules bioactives et leurs concentrations dans la solution extraite pourraient aussi influencer le processus de coalescence des nanoparticules lors de leur formation et par conséquent les tailles des nanograins.

 

 Tableau V- 5 Paramètres cristallographiques des nanoparticules de ZnO synthétisées avec les fleurs de Moringa oleiféra et calcinées à 500 °C pendant 2 h

hkl	$\theta_{bulk}(rad)$	$\theta_{exp}(rad)$	$d_{hkl(bulk)}(\text{\AA})$	$d_{hkl(exp)}(\text{\AA})$	$\Delta d/d_{hkl(bulk)}$	FWHM (rad)	$\langle D \rangle$ (nm)
(100)	0,2772	0,2766	2,8143	2,8206	0,0019	0,0070	21,50
(002)	0,3003	0,3006	2,6033	2,6015	- 0,0006	0,0099	15,31
(101)	0,3163	0,3161	2,4759	2,4779	0,0004	0,0128	11,90
(102)	0,4148	0,4141	1,9111	1,9144	0,0018	0,0227	6,968
(110)	0,4939	0,4937	1,6247	1,5602	0,0004	0,0243	6,767
(103)	0,5485	0,5489	1,4771	1,4763	- 0,0005	0,0104	16,32
(112)	0,5930	0,5927	1,3781	1,3789	- 0,00001	0,0131	13,33
(201)	0,6030	0,6031	1,3582	1,3580	- 0,0001	0,0128	13,74

Tableau V- 6 Paramètres cristallographiques des nanoparticules de ZnO synthétisées avec les graines deMoringa oleiféra et calcinées à 500 °C pendant 2 h

hkl	$\theta_{bulk}(rad)$	$\theta_{exp}(rad)$	$d_{hkl(bulk)}(\text{\AA})$	$d_{hkl(exp)}(\text{Å})$	$\Delta d/d_{hkl(bulk)}$	FWHM (rad)	$\langle D \rangle$ (nm)
(100)	0,2772	0,2767	2,8143	2,8196	0,0019	0,0153	22,25
(002)	0,3003	0,3006	2,6033	2,6015	- 0,0007	0,0183	19,19
(101)	0,3163	0,3156	2,4759	2,4817	0,0023	0,0165	21,74
(102)	0,4148	0,4144	1,9111	1,9131	0,0010	0,0166	9,530
(110)	0,4939	0,4935	1,6247	1,6261	0,0009	0,0162	10,15
(103)	0,5485	0,5483	1,4771	1,4778	0,0005	0,0183	9,272
(112)	0,5930	0,5954	1,3781	1,3734	- 0,0034	0,0317	5,517

 

 Tableau V- 7 Paramètres cristallographiques des nanoparticules de ZnO synthétisées avec les feuilles de Moringa oleiféra et calcinées à 500 °C pendant 2 h

hkl	$\theta_{bulk}(rad)$	$\theta_{exp}(rad)$	$d_{hkl(bulk)}(\text{\AA})$	$d_{hkl(exp)}(\text{\AA})$	$\Delta d/d_{hkl(bulk)}$	FWHM (rad)	$\langle D \rangle$ (nm)
(100)	0,2772	0,2766	2,8143	2,8206	0,0022	0,0145	10,38
(002)	0,3003	0,3006	2,6033	2,6015	- 0,0007	0,0158	9,595
(101)	0,3163	0,3156	2,4759	2,4817	0,0023	0,0161	9,4618
(102)	0,4148	0,4144	1,9111	1,9131	0,0010	0,0178	8,888
(110)	0,4939	0,4935	1,6247	1,6260	0,0008	0,0163	7,557
(103)	0,5485	0,5488	1,4771	1,4766	- 0,0003	0,0186	9,126
(112)	0,5930	0,5927	1,3781	1,3789	0,0006	0,0175	9,977
(201)	0,6030	0,6023	1,3582	1,3596	0,0010	0,0162	10,85

Paramètres de maille	$\langle a \rangle$ (Å)	$\langle c \rangle$ (Å)	<sup>c</sup> / <sub>a</sub>
ZnO@fleurs	3,522	5,2445	1,613
ZnO@graines	3,2438	5,2184	1,608
ZnO@feuilles	3,2530	5,2317	1,608
ZnO massif	3,2498	5,2066	1,602

Tableau V-8 Paramètres de maille des nanoparticules de ZnO calcinées à 500 °C pendant 2 h

## V. 3. 1. 2. 2. Résultats MEB

La figure V. 12 représente les images de la microscopie électronique à balayage en faible grossissement (1 $\mu$ m) et en fort grossissement (200 nm) des trois échantillons d'oxyde de zinc calcinés à 500 °C pendant 2 h. Ces résultats montrent que la morphologie des nanoparticules synthétisées dépend de la nature de la solution extraite utilisée lors de la biosynthèse. Nous pouvons remarquer à travers ces images que ZnO issus des fleurs (figure V. 12 (a, b)) présentent des surfaces beaucoup plus lisses que celles des autres échantillons. Quant aux ZnO issus des graines (figure V. 12 (c, d)) et ceux issus des feuilles (figure V. 12 (e, f)) leurs surfaces sont plus rugueuses. Ces analyses par MEB ont montré aussi un caractère poreux de tous les échantillons qui est provoqué par l'échappement de gaz lors de la calcination dans le four à 500 °C et/ou pendant le séchage dans l'oven à 100 °C. Comme cela a été signalé dans la procédure de biosynthèse des nanoparticules de ZnO, le séchage a entrainé une explosion des échantillons en faisant apparaitre des cavités déjà visible à l'œil nu. Cependant ces cavités, de formes circulaires, elliptiques ou quelconques apparues dans les échantillons calcinés, sont beaucoup plus nombreuses et plus larges dans les échantillons issus des fleurs et des feuilles avec des diamètres variant de moins d'un dixième de micromètre à plus de 4 µm. A l'intérieur des grandes cavités se trouvent aussi plusieurs autres ouvertures plus profondes et orientées presque dans toutes les directions. Pour l'échantillon de ZnO@graines, où le diamètre maximal des cavités n'excède pas 2 µm, les petites cavités sont interconnectées. Pour les échantillons de ZnO issus des fleurs et des feuilles, les nanoparticules sont quasi-sphériques. Certaines de ces particules sont agglomérées et d'autres sont même coalescentes fournissant des grains de plus grosse taille. En ce qui concerne ZnO issus des graines, en plus des nanoparticules sphériques, nous observons la présence de feuillets (ou paillettes) dont certains plongent dans l'échantillon de façon perpendiculaire à la surface. Cette anisotropie de forme pourrait s'expliquer par le mécanisme de croissance préférentielle et rapide de ZnO suivant la direction c [269].



Figure V- 12 Images MEB des nanoparticules de ZnO synthétisées à partir des fleurs, des graines et des feuilles de *Moringa oleiféra* et calcinées à 500 °C pendant 2 h : (a, b) ZnO@fleurs, (c, d) ZnO@graines, (e, f) ZnO@feuilles

V. 3. 1. 2. 3. Résultats de la spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouges des nanoparticules de ZnO non calcinées (figure V. 13 (a)) et de celles calcinées à 500 °C pendant 2 h (figure V. 13 (b)) sont réprésentés dans la gamme de fréquences 400 cm<sup>-1</sup> – 4000 cm<sup>-1</sup>. Aux hautes fréquences, nous pouvons distinguer, pour les échantillons non calcinés, des bandes très larges s'étendant de 3665 cm<sup>-1</sup> à 3019 cm<sup>-1</sup> correspondant aux modes de vibrations d'étirement de la liaison O-H indiquant la présence de fonctions alcools et de molécules d'eau dans ces échantillons. L'intensité de ces bandes décroit fortement pour les échantillons calcinés en laissant la place à deux bandes apparues à 3665 cm<sup>-1</sup> et à 2970 cm<sup>-1</sup>. Les pics apparus autour de 2893 cm<sup>-1</sup>, 2327 cm<sup>-1</sup> et de 2210 cm<sup>-1</sup> peuvent être attribués aux modes de vibrations des groupes fonctionnels C-H des aldéhydes, des aryles et du carbone

tétragonal qui proviendraient des solutions extraites de Moringa oleifera [221]. Quand aux pics apparus à 1635 cm<sup>-1</sup> dans le spectre des échantillons non calcinés ils indiquent la présence des groupements O-H des molécules d'eau [270], [271]. Les pics observés à 1384 cm<sup>-1</sup> et 1390 cm<sup>-1</sup> <sup>1</sup>.correspondent aux modes de vibrations d'étirement des liaisons C-O [272]. Les pics apparus à 1114 cm<sup>-1</sup> et à 1063 cm<sup>-1</sup> respectivement au niveau des spectres des échantillons non calcinés et de ceux calcinés correspondent aux vibrationsde de la liaison C-F et celles des groupements carbonates CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> [273], [274] provenant des colorants de Moringa oleiféra. Aux faibles fréquences, ils apparaissent à 487 cm<sup>-1</sup> et à 880 cm<sup>-1</sup> sur l'ensemble des spectres des échantillons calcinés des pics indiquant les modes de vibration d'étirement de la liaison Zn-O. Ces résultats sont en accord avec les travaux rapportés dans la littérature à l'image de ceux de Matinise et al [221] qui ont aussi synthétisé du ZnO à partir d'extrait des feuilles de Moringa oleiféra où la vibration d'étirement de la liaison Zn-O est observée à 481 cm<sup>-1</sup>. C'est le cas aussi de Khalil et al [226] qui ont rapporté une fréquence de 490 cm<sup>-1</sup> pour du ZnO obtenu en utilisant des feuilles de Sageretia thea. Dans le cas des échantillons non calcinés ces pics sont observés à 453 cm<sup>-1</sup> et à 610 cm<sup>-1</sup> particulièrement pour celui synthétisé avec les graines. Ces résultats de la spectroscopie IR démontrent l'implication des molécules bioactives contenues dans les colorants à la stabilisation des nanoparticules de ZnO synthétisées.



**Figure V- 13** Spectres FTIR des nanoparticules de ZnO synthétisées à partir des fleurs, des graines et des feuilles de *Moringa oleiféra* : (a) échantillons non calcinés et (b) échantillons calcinés à 500 °C pendant 2 h

V. 3. 1. 2. 4. Résultats des spectroscopies UV-visible et PL

La figure V. 14 représente les spectres de diffuse réflectance des nanoparticules de ZnO synthétisés à partir des extraits des fleurs, des graines et des feuilles de *Moringa oleiféra* qui sont calcinés à 500 °C pendant 2 h. A partir de ces spectres on peut constater des ressemblances

dans les propriétés d'absorption des trois échantillons étudiés. Cependant de légères différences sont notées sur les valeurs des bandes interdites et des maxima des pourcentages de réflectance. En effet, les valeurs des énergies de bande interdite et du maximum de réflectance sont respectivement 3,22 eV et 82 % pour ZnO synthétisé par les fleurs, 3,24 eV et 88 % pour celui issu des graines et 3,30 eV et 83 % pour celui issu des feuilles. Les valeurs de bande interdite ont été obtenues par la méthode de Tauc comme indiquée sur la figure V. 15. Ces résultats attestent une certaine dépendance des propriétés optiques des nanoparticules synthétisées en fonction de la nature et de la composition de la solution extraite utilisée. Les valeurs de bande d'énergie trouvées sont conformes à celles rapportées dans la littérature [275], [276]. Toute fois les résultats trouvés dans les cas des synthèses faites avec les fleurs et les graines fournissent des nanoparticules avec des bandes gaps légèrement plus petites que celle du ZnO massif (3,3 eV). Cette différence serait due à la présence de défauts de structure. Afin d'étudier la nature et la densité de ces défauts de structure la spectroscopie de photoluminescence a été adoptée.



Figure V- 14 Spectres UV-Visible des nanoparticules de ZnO synthétisées à partir des fleurs, des graines et des feuilles de *Moringa oleiféra* et calcinées à 500 °C pendant 2 h



Figure V- 15 Largeur de bande interdite des nanoparticules de ZnO synthétisées à partir des fleurs, des graines et des feuilles de *Moringa oleiféra* et calcinées à 500 °C pendant 2 h

Les spectres de photoluminescence des différents échantillons de ZnO synthétisés à partir des fleurs, des graines et des feuilles de *Moringa oleiféra* après calcination à 500 °C pendant 2 h sont représentés par la figure V. 16. Ces spectres sont obtenus à température ambiante suite à une excitation des échantillons avec une radiation de longueur d'onde  $\lambda_{ext}$  = 325 nm provenant d'une source laser à He-Cd. Nous pouvons noter une similitude entre les courbes en termes d'intensité de luminescence de même qu'au niveau des positions des pics. Ces spectres font apparaître des émissions dans le domaine de l'UV qui se localisent aux environs de 388 nm correspondant à une énergie de 3,2 eV. Ces émissions excitoniques sont dues aux recombinaisons libres entre les électrons excités dans la bande de conduction et les trous créés dans la bande de valence. Cette énergie est en parfait accord avec les valeurs de bande interdite trouvées dans l'étude spectroscopique de diffuse réflectance. Par ailleurs, de larges bandes d'émission allant de 350 nm à 550 nm sont présentes sur l'ensemble des spectres. Sur cet intervalle, les courbes relatives aux échantillons issus des fleurs et des feuilles sont presque identiques. Mais l'intensité de luminescence de l'échantillon issue des graines est légèrement supérieure à celle des autres.

Il est établi dans la littérature que les larges bandes d'émission obtenues dans le domaine du visible, dont les intensités sont beaucoup plus grandes que celles apparues dans le domaine UV surtout pour des échantillons de ZnO en poudre [8], sont causées par des impuretés [74] ou des défauts de structure à la surface des échantillons [277]. Les résultats de la DRX n'ayant pas fait cas d'impuretés, à la limite de la résolution de l'instrument de mesure, ces émissions peuvent alors être indexées aux défauts de structure causés par les vacances en oxygène et/ou par les atomes de zinc en position interstitielle.

En effet, dans le domaine du visible, les pics apparus entre 428 nm et 431 nm sont attribuées aux atomes de zinc interstitiels qui sont électron-donneurs [277]. Par contre, les émissions qui sont apparues entre 611 nm et 614 nm correspondent aux atomes d'oxygène interstitiels. Elles ont été observées au niveau des spectres de tous les échantillons.



Figure V- 16 Spectres PL des nanoparticules de ZnO synthétisées à partir des fleurs, des graines et des feuilles de *Moringa oleiféra* et calcinées à 500 °C pendant 2 h

## V. 3. 1. 3. Résultats du ZrO<sub>2</sub>

Dans cette partie nous reportons les propriétés structurales, optiques et morphologiques des nanoparticules d'oxyde de zirconium synthétisées à partir des extraits des fleurs, des graines et des feuilles de Moringa oleiféra. A la différence de NiO et de ZnO, ici les échantillons sont calcinés à 700 °C pendant 2 h. L'analyse des propriétés structurales par DRX révèle que les particules présentent une taille inférieure à 10 nm avec un minimum de 5,22 nm obtenu pour l'échantillon synthétisé à partir des feuilles. Les propriétés morphologiques étudiées grâce à microscopie électronique à balayage ont montré que les particules sont quasi-sphériques, agglomérées avec des surfaces plus ou moins lisses présentant de microfissures. Les nanoparticules de ZrO<sub>2</sub>@graines sont plus poreuses alors que celles de ZrO<sub>2</sub>@feuilles se présentent sous forme de nanograins denses et moins agglomérées. En plus ces dernières sont de plus petites tailles avec une distribution plus homogène. Toutes les nanoparticules obtenues avec les trois solutions de colorant du Moringa oleiféra présentent des similitudes tant du point de vue composition élémentaire, investie par la spectroscopie par énergie dispersive, que de groupes fonctionnels, analysés par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. En ce qui concerne les propriétés optiques, sondées par la spectroscopie de photoluminescence, tous les échantillons ont produit une émission intense dans tout le domaine du visible avec une bande centrée à 493 nm (2,52 eV) pour ZrO<sub>2</sub>@fleurs et ZrO<sub>2</sub>@feuilles et à 512 nm (2,42 eV) pour ZrO<sub>2</sub>@graines. Les détails de ces résultats sont mentionnés dans les paragraphes suivants.

## V. 3. 1. 3. 1 Résultats de la DRX

La figure V. 17 représente les spectres de DRX des différentes nanoparticules de  $ZrO_2$  synthétisées à partir des fleurs, des graines et des feuilles de *Moringa oleiféra* et calcinées à 700 °C pendant 2 h. Les pics qui sont apparus dans ces spectres aux positions  $2\theta = 30,1^\circ$ ,  $34,5^\circ$ ,  $50,3^\circ$ ,  $59,9^\circ$  et 62,8 ° correspondent respectivement aux plans cristallographiques (101), (110), (200), (211) et (202) de l'oxyde de zirconium de phase tétragonale (JCPDS 01-079-1769). Aucun autre pic qui indiquerait la présence d'impuretés n'a été détecté. Les résultats des analyses de ces pics sont mentionnés dans les tableaux V. 9, V. 10 et V. 11 respectivement pour  $ZrO_2@$ fleurs,  $ZrO_2@$ graines et  $ZrO_2@$ fleuilles. Le rapport  $\Delta d/d_{bulk}$  (où  $\Delta d = d_{exp} - d_{bulk}$ ) est négatif pour le plan (202) des trois échantillons suggérant une contraction suivant cette direction cristallographique comparé au  $ZrO_2$  massif. Par contre, ce rapport est positif pour tous les autres plans ce qui indique des conditions d'élongation à travers ces directions. Toutes les particules présentent des tailles moyennes de cristallite inférieures à 10 nm. Les nanoparticules de

ZrO<sub>2</sub>@fleurs ont la taille la plus grande (8,91 nm) alors que celles de ZrO<sub>2</sub>@feuilles en ont la plus petite (5,22 nm) (voir tableau V. 12). Dans ce même tableau nous pouvons noter les rapports des paramètres de maille c/a qui sont légèrement plus petits que celui de la référence (JCPDS 01-079-1769). Les paramètres de maille « a » et « c » sont déterminés respectivement à partir des plans cristallographiques (200) et (101).



Figure V- 17 Spectres DRX des nanoparticules de ZrO<sub>2</sub> synthétisées à partir des fleurs, des grains et des feuilles de *Moringa oleiféra* et calcinées à 700 °C pendant 2 h

 Tableau V- 9 Paramètres cristallographiques des nanoparticules de ZrO2 synthétisées avec les fleurs de Moringa oleiféra et calcinées à 700 °C pendant 2 h

hkl	$\theta_{bulk}$	$\theta_{exp}$	$d_{hkl(bulk)}$	$d_{hkl(exp)}$	$\Delta d/$	FWHM	$\langle D \rangle$
	(rad)	(rad)	(Å)	(Å)	$d_{hkl(bulk)}$	(rad)	(nm)
(101)	0,2639	0,2628	2,9530	2,9650	0,0041	0,0313	9,32
(110)	0,3080	0,3015	2,5409	2,5937	0,0208	0,0392	7,90
(200)	0,4431	0,4394	1,7966	1,8106	0,0078	0,0301	6,91
(211)	0,5257	0,5230	1,5350	1,5422	0,0047	0,0343	11,65
(202)	0,5489	0,6481	1,4763	1,2760	-0,1357	0,0177	8,75

hkl	$ heta_{bulk}$ (rad)	$ heta_{exp}$ (rad)	d <sub>hkl(bulk)</sub> (Å)	d <sub>hkl(exp)</sub> (Å)	$\Delta d/d_{hkl(bulk)}$	FWHM (rad)	⟨ <i>D</i> ⟩ (nm)
(101)	0,2639	0,2633	2,9530	2,9589	0,0020	0,0164	9,17
(110)	0,3080	0,3057	2,5409	2,5597	0,0074	0,0138	11,0
(200)	0,4431	0,4397	1,7966	1,8096	0,0072	0,0211	7,59
(211)	0,5257	0,5231	1,5350	1,5418	0,0044	0,0231	7,24
(202)	0,5489	0,5489	1,4763	1,4762	-0,0001	0,0188	9,05

Tableau V- 10 Paramètres cristallographiques des nanoparticules de ZrO2 synthétisées avec les graines deMoringa oleiféra et calcinées à 700 °C pendant 2 h

 

 Tableau V- 11 Paramètres cristallographiques des nanoparticules de ZrO2 synthétisées avec les feuilles de Moringa oleiféra et calcinées à 700 °C pendant 2 h

hkl	$ heta_{bulk}$	$\theta_{exp}$	$d_{hkl(bulk)}$	$d_{hkl(exp)}$	$\Delta d/$	FWHM	$\langle D \rangle$
	(rad)	(rad)	(Å)	(Å)	$d_{hkl(bulk)}$	(rad)	(nm)
(101)	0,2639	0,2631	2,9530	2,9620	0,0030	0,0334	4,49
(110)	0,3080	0,3003	2,5409	2,6043	0,0250	0,0406	3,74
(200)	0,4431	0,4393	1,7966	1,8110	0,0080	0,0310	5,16
(211)	0,5257	0,5235	1,5350	1,5408	0,0038	0,0395	4,24
(202)	0,5489	0,6452	1,4763	1,2810	-0,1323	0,0213	8,49

Tableau V- 12 Paramètres de maille et taille moyenne des cristallites des nanoparticules de ZrO2 calcinées à 700°C pendant 2 h

Echantillon	a (Å)	c (Å)	<sup>c</sup> /a	$\langle D \rangle$ (nm)
ZrO <sub>2</sub> @fleurs	3,6213	5,1315	1,417	8,91
ZrO <sub>2</sub> @graines	3,6192	5,1372	1,419	8,81
ZrO <sub>2</sub> @feuilles	3,6221	5,0894	1,405	5,22
ZrO <sub>2</sub> @référence	3,5958	5,1849	1,442	-

## V. 3. 1. 3. 2. Résultats MEB et EDS

La figure V. 18 donne les images de la microcopie électronique à balayage en faible grossissement (2  $\mu$ m) et en fort grossissement (500 nm) des nanoparticules d'oxyde de zirconium synthétisées à partir des fleurs, des graines et des feuilles de *Moringa oleiféra*. Sur l'ensemble de ces spectres nous constatons des particules quasi-sphériques et plus ou moins agglomérées avec des surfaces présentant de microfissures. Ces dernières pourraient être causées par le refroidissement brutal des échantillons à la température ambiante. Dans le cas de

ZrO<sub>2</sub>@fleurs (figure V. 18 (a, b)), les particules sont hautement agglomérées voire coalescentes avec une disparité dans la distribution des tailles. En plus les surfaces sont plus rugueuses comparées aux autres échantillons. En ce qui concerne ZrO<sub>2</sub>@graines (figure V. 18 (b, c)), les particules sont aussi hautement coalescentes et forment par endroit des amas parsemés de nanocavités. Les surfaces sont lisses et poreuses. Pour ZrO<sub>2</sub>@feuilles (figure V. 18 (e, f)), les particules se présentent sous forme de nanograins denses et moins agglomérées avec une distribution plus homogène par rapport aux autres échantillons. En plus il y a une quasihomogénéité dans la distribution des tailles des nanograins et une presque absence de porosité.



Figure V- 18 Images MEB des nanoparticules de ZrO<sub>2</sub> synthétisées à partir des fleurs, des graines et des feuilles de *Moringa oleiféra* et calcinées à 700 °C pendant 2 h : (a, b) ZrO<sub>2</sub>@fleurs, (c, d) ZrO<sub>2</sub>@graines, (e, f) ZrO<sub>2</sub>@feuilles

La figure V. 19 fournit les spectres des analyses élémentaires par la méthode de la spectroscopie par énergie dispersive EDS des trois échantillons de ZrO<sub>2</sub> calcinés à 700 °C pendant 2 h. Nous notons une similarité du point de vue de la composition élémentaire de ces trois échantillons. A part l'élément potassium K qui provient des extraits de *Moringa oleiféra* et l'élément carbone C originaire du revêtement de carbone sur la grille lors de la préparation des échantillons avant les mesures, aucun autre élément n'a été détecté à l'exception des éléments zirconium Zr et oxygène O. En particulier il n'y a pas la présence de l'élément azote N qui pourrait provenir du précurseur d'oxynitrate de zirconium ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O. Cependant, des traces de l'élément calcium Ca sont également détectées dans les nanoparticules synthétisées avec les feuilles. Les compositions massiques des trois échantillons sont indiquées dans le tableau V-13.

Tableau	V-13 Composition	centésimale massique	les nanoparticules de ZrO2	$_2$ calcinées à 700 °	°C pendant 2 h
---------	------------------	----------------------	----------------------------	------------------------	----------------

Échantillon	С	0	K	Zr	Ca	Total
ZrO <sub>2</sub> @fleurs	22,97	26,79	1,66	48,58	-	100
ZrO <sub>2</sub> @seeds	30,39	25,68	1,27	42,66	-	100
ZrO <sub>2</sub> @leaves	27,31	29,5	1,31	40,63	1,25	100



Figure V- 19 Spectres EDS des nanoparticules de ZrO<sub>2</sub> synthétisées à partir des fleurs, des graines et des feuilles de *Moringa oleiféra* et calcinées à 700 °C pendant 2 h

V. 3. 1. 3. 3 Résultats de la spectroscopie infrarouge

La figure V. 20 fournit les spectres infrarouges des nanoparticules d'oxyde de zirconium avant calcination (figure V. 20 (a)) et après calcination à 700 °C pendant 2 h (figure V. 20 (b)). Aux fréquences élevées, les bandes s'étendant entre 2945 cm<sup>-1</sup> et 3630 cm<sup>-1</sup> de même les pics

observés à 1635 cm<sup>-1</sup> et à 1620 cm<sup>-1</sup> correspondent aux vibrations des liaisons O-H [112], [278]. Leurs intensités diminuent fortement avec la calcination. Leur présence dans les spectres des échantillons calcinés à 700 °C est due aux molécules d'eau adsorbées [279]. Dans la zone dite d'empreinte digitale des molécules, les modes de vibrations des liaisons Zr-O sont apparus à 486 cm<sup>-1</sup> et à 794 cm<sup>-1</sup> dans les spectres des échantillons non calcinés correspondant au ZrO<sub>2</sub> monoclinique [111], [244]. Ces pics sont plus intenses au sein des spectres de ZrO<sub>2</sub>@graines et de ZrO<sub>2</sub>@feuilles. Pour les échantillons calcinés à 700 °C, l'ensemble des pics qui sont apparus aux fréquences 467 cm<sup>-1</sup>, 610 cm<sup>-1</sup>, 1114 cm<sup>-1</sup> et 1358 cm<sup>-1</sup> est caractéristique de la phase tétragonale de la zircone [216], [235], [280] en conformité avec les résultats de la DRX. Ces résultats semblent indiquer une transformation de la phase monoclinique obtenue avant calcination en phase tétragonale sous l'effet de la température de calcination. En plus les pics apparus dans les spectres des échantillons non calcinés aux fréquences 1387 cm<sup>-1</sup>, 1125 cm<sup>-1</sup> et 1062 cm<sup>-1</sup> correspondent aux modes de vibration des liaisons C-O, C=O et CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> de molécules provenant des extraits du *Moringa oleiféra* [272], [281].



**Figure V- 20** Spectres FTIR des nanoparticules de ZrO<sub>2</sub> synthétisées à partir des fleurs, des graines et des feuilles de *Moringa oleiféra* : (a) échantillons non calcinés et (b) échantillons calcinés à 700 °C pendant 2 h

# V. 3. 1. 3. 4 Résultats de la spectroscopie de photoluminescence

Les propriétés optiques des nanoparticules de  $ZrO_2$  sont étudiées par la spectroscopie de photoluminescence à la température ambiante. Les résultats sont indiqués à la figure V. 21. Des similitudes et quelques différences sont notées au niveau de ces spectres enregistrés sur l'intervalle de longueurs d'onde 300 nm – 800 nm en terme d'intensité et de position des bandes. Ces spectres sont caractérisés par de larges bandes dans tout le domaine du visible. Ils sont centrés à 493 nm (2,52 eV) pour  $ZrO_2$ @fleurs et  $ZrO_2$ @feuilles et à 512 nm (2,42 eV) pour  $ZrO_2$ @graines. Ces émissions intenses dans le domaine du visible sont causées par les défauts

de structure dans la mesure où aucune impureté n'a été détectée dans les échantillons. Les nanoparticules de ZrO<sub>2</sub>@fleurs présentent la plus grande intensité de luminescence alors que celles de ZrO<sub>2</sub>@graines présentent la plus faible. Cette disparité pourrait être due à la différence des densités de défauts de structure.



Figure V- 21 Spectres PL des nanoparticules de ZrO<sub>2</sub> synthétisées à partir des fleurs, des graines et des feuilles de *Moringa oleiféra* et calcinées à 700 °C pendant 2 h

# V. 3. 2. Résultats des synthèses avec les feuilles de *Moringa oleiféra* pour différentes températures de calcination

## V. 3. 2. 1. Résultats du NiO

La figure V. 22 montre les spectres de diffraction des rayons X des échantillons de NiO synthétisés à partir de la solution extraite de feuilles de Moringa oleiféra. Aucun pic sensible n'a été détecté dans le spectre de l'échantillon non calciné ce qui atteste de son caractère amorphe. C'est ainsi qu'une calcination à haute température a été conduite pour assurer une cristallisation. Tous les pics correspondant à la structure cubique à faces centrées de l'oxyde de nickel NiO sont apparus dans les spectres des échantillons calcinés à 400 °C, 500 °C, 600 °C et 700 °C. Ils correspondent aux plans de diffraction (111), (200), (220), (311) et (222) dont les positions respectives sont 37,25 °, 43,28 °, 62,88 °, 75,42 ° et 79,41 ° (JCPDS 00-047-1049). Au fur et à mesure que la température de calcination augmente, les pics deviennent plus intenses et plus étroites indiquant une meilleure cristallisation des nanoparticules ainsi synthétisées. Cependant, les autres pics apparus aux positions 44,39 °, 51,68 ° et 76,47 ° dans le spectre de l'échantillon calciné à 400 °C correspondent respectivement aux plans (111), (200) et (220) du nickel Ni de structure cubique à faces centrées (JCPDS 00-004-0850). Ces pics sont absents dans les spectres des échantillons calcinés à 500 °C et plus. Ceci indique une transformation du Ni en NiO sous l'effet de la température. Un mixture pareil de Ni et de NiO a été synthétisé par Nadeem et al [89] par méthode sol-gel. Leurs résultats ont montré que la proportion du Ni dans le mélange décroit quand la température de calcination de ce dernier dans l'air augmente de 400 °C à 800 °C. L'évolution en fonction de la température de calcination de la taille des cristallites obtenues par application de la formule de Debye Scherrer est montrée à la figure V. 23. Cette dernière fait apparaître une croissance presque rectiligne de la taille des cristallites en fonction de la température de calcination. En effet il est établi qu'une augmentation de la température de calcination favorise une diminution des défauts de structure et des dislocations internes dus à la coalescence des cristallites, ce qui mène à une augmentation de la taille moyenne des cristallites [282]. Cependant, le paramètre de maille « a » représenté à la figure V. 24, n'a pas suivi le même sens d'évolution que la taille des cristallites. En effet il a connu une croissance en dents de scie avec un minimum à 500 °C et un maximum à 600 °C.



Figure V- 22 Spectres DRX des nanoparticules de NiO synthétisées avec les feuilles de *Moringa oleiféra* et calcinées à différentes températures. Les x correspondent aux pics du nickel apparus à 400 °C



Figure V- 23 Évolution, en fonction de la température de calcination, de la taille des cristallites des nanoparticules de NiO synthétisées avec les feuilles de *Moringa oleiféra* 



Figure V- 24 Évolution, en fonction de la température de calcination, du paramètre de maille des nanoparticules de NiO synthétisées avec les feuilles de *Moringa oleiféra* 

Les spectres de transmission IR des nanoparticules de NiO synthétisées à partir de l'extrait des feuilles de Moringa oleiféra sont reportés à la figure V. 25 dans la gamme de fréquences 4000 cm<sup>-1</sup> – 400 cm<sup>-1</sup>. Aux hautes fréquences, une bande très large centrée aux environs de 3380 cm<sup>-</sup> <sup>1</sup> est observée au niveau du spectre de l'échantillon non calciné. Elle correspond aux modes de vibration d'étirement des liaisons O-H mettant en évidence la présence de molécules d'eau et de fonctions alcools dans le composé synthétisé. L'intensité de cette bande diminue fortement avec la calcination. A 1633 cm<sup>-1</sup> dans toujours le spectre de l'échantillon non calciné est apparu un pic attribué au mode de vibrations de flexion des molécules d'eau. Ce pic est fortement diminué voire inexistant dans les spectres des échantillons calcinés. Les bandes apparues à 1468 cm<sup>-1</sup> dans les spectres des échantillons calcinés et celles à 1380 cm<sup>-1</sup> dans tous les spectres correspondent respectivement aux vibrations C=C des noyaux aromatiques [18], [273] et aux vibrations symétriques de la liaison C-O [272] des groupements provenant du colorant de Moringa oleiféra. Les intensités de ces bandes décroisent avec la calcination. Les pics apparus à 1112 cm<sup>-1</sup> dans les spectres des échantillons calcinés correspondent aux modes de vibration des groupes C=O [281] ou C-F des composés fluorés [273]. Les bandes d'absorption observées aux faibles fréquences au tour de 464 cm<sup>-1</sup> pour tous les échantillons calcinés sont attribuées au mode de vibration d'étirement de la liaison Ni-O [100]. L'existence de toutes ces bandes témoignent l'implication des molécules bioactives contenues dans la solution extraite de Moringa oleiféra dans le processus de bioréduction des ions Ni<sup>2+</sup> issus du nitrate de nickel en oxyde de nickel. Ces molécules jouent à la fois un rôle stabilisateur et un rôle réducteur/oxydant.



Figure V- 25 Spectres FTIR des nanoparticules de NiO synthétisées avec les feuilles de *Moringa oleiféra* et calcinées à différentes températures

La figure V. 26 montre les spectres UV-Visible des nanoparticules de NiO dans l'intervalle de longueur d'onde 200 nm – 500 nm. Ces spectres montrent une réflectance faible dépendant de la température de calcination avec un maximum au tour de 10 %. La détermination de la largeur de la bande interdite par la méthode de Tauc (figure V. 27) fournit des valeurs croissantes en fonction de la température de calcination comme l'indique le tableau V. 14 et la figure V. 28. Plus la température de calcination augmente, plus la taille des cristallites augmente et plus la largeur de la bande interdite tend vers la valeur du NiO massif (3,65 eV [283]). Cependant à 500 °C la valeur trouvée est supérieure à celles correspondantes aux autres températures de calcination. Cette différence pourrait résulter de la différence des conditions de préparation de cet échantillon par rapport aux autres.



Figure V- 26 Spectres UV-Visible des nanoparticules de NiO synthétisées avec les feuilles de *Moringa oleiféra* et calcinées à différentes températures



Figure V- 27 Largeur de bande interdite des nanoparticules de NiO synthétisées à partir des feuilles de *Moringa* oleiféra : (a) échantillons calcinés et (b) échantillon non calciné

 

 Tableau V- 14 Largeur de bande interdite des nanoparticules de NiO synthétisées à partir des feuilles de Moringa oleiféra et calcinées à différentes températures

Température (°C)	UA	400	500	600	700
E <sub>g</sub> (eV) (Tauc)	2,25	3,32	3,44	3,37	3,43



Figure V- 28 Évolution, en fonction de la température de calcination, de la largeur de bande interdite des nanoparticules de NiO synthétisées à partir des feuilles de *Moringa oleiféra* 

Pour sonder la nature des défauts de structure, la spectroscopie PL a été conduite sur l'ensemble des échantillons. Les spectres, enregistrés sur l'intervalle de longueur d'onde 300 nm – 800 nm sont représentés à la figure V. 29. Dans le domaine de l'UV apparaissent de minces bandes centrées à 362 nm (3,42 eV) correspondant à la largeur des bandes interdites des nanoparticules synthétisées. En outre, de larges bandes intenses situées dans le visible et centrées à 432 nm (2,86 eV) sont observées sur l'ensemble des spectres des échantillons calcinés. Ces émissions dans le visible sont attribuées aux défauts de structure comme les vacances en oxygène et les atomes de Ni en position interstitielle. Les intensités de fluorescence des échantillons calcinées sont supérieures à celle de l'échantillon non calciné. Cependant cette intensité varie de façon irrégulière en fonction de la température de calcination. Le maximum de cette intensité est obtenu avec le NiO calciné à 500 °C alors que le minimum est obtenu avec celui calciné à 700 °C.



Figure V- 29 Spectres PL des nanoparticules de NiO synthétisées avec les feuilles de *Moringa oleiféra* et calcinées à différentes températures

#### V. 3. 2. 2. Résultats du ZnO

La figure V. 30 montre les spectres de diffraction des rayons X des échantillons de ZnO synthétisés à partir de la solution extraite de feuilles de Moringa oleiféra. Dans le spectre de l'échantillon non calciné il n'y a pas de pics caractéristiques de l'oxyde de zinc par contre dans ceux des échantillons calcinés, l'ensemble des pics qui apparaissent est attribué à la phase Würtzite du ZnO pur (JCPDF n° 00-036-1451). Les largeurs de ces pics de diffraction deviennent de plus en plus étroites au fur et à mesure que la température de calcination augmente ce qui correspond à une augmentation de la cristallinité et de la texture des nanoparticules synthétisées. L'intensité des pics augmente aussi avec la température de calcination. Les plans cristallographiques (200) et (201) non visibles dans les spectres des échantillons calcinés à 400 °C et 500 °C sont bien apparus dans les spectres des échantillons calcinés à 600 °C et 700 °C. C'est aussi le cas du plan (002) observé à partir de 500 °C et non à 400 °C. La taille moyenne des cristallites est évaluée à partir de la formule d'approximation de Debye Scherrer pour tous les échantillons calcinés et son évolution en fonction de la température est matérialisée à la figure V. 31. Nous pouvons y constater une augmentation régulière de la taille des cristallites en fonction de la température de calcination. Comme nous l'avions mentionné précédemment, l'augmentation de la température de calcination favorise une diminution des défauts de structure et des dislocations internes dus à la coalescence des cristallites, ce qui résulte à une augmentation de la taille moyenne des cristallites [282]. Parallèlement, l'évolution des paramètres de maille « a » et « c » en fonction de la température de calcination est représentée par la figure V. 32 dans laquelle nous pouvons noter une augmentation régulière du paramètre cristallographique « c » en fonction de la température contrairement au paramètre « a » qui, après sa forte augmentation à 500 °C comparée à 400 °C, décroit légèrement avec la température de calcination. Ces résultats démontrent une certaine dépendance des propriétés structurales des nanoparticules synthétisées en fonction de la température de calcination. Le contrôle de cette dernière est donc indispensable dans l'élaboration de nanoparticules par voie biosynthétique pour des applications nécessitant des propriétés cristallographiques et texturales bien définies.



Figure V- 30 Spectres DRX des nanoparticules de ZnO synthétisées avec les feuilles de *Moringa oleiféra* et calcinées à différentes températures



Figure V- 31 Évolution, en fonction de la température de calcination, de la taille des cristallites des nanoparticules de ZnO synthétisées avec les feuilles de *Moringa oleiféra* 



Figure V- 32 Évolution, en fonction de la température de calcination, des paramètres de maille des nanoparticules de ZnO synthétisées avec les feuilles de *Moringa oleiféra* 

La figure V. 33 représente les spectres de la spectroscopie IR des nanoparticules de ZnO synthétisées à partir de l'extrait des feuilles de Moringa oleiféra. Ces spectres ont été obtenus à température ambiante dans l'intervalle de fréquences 4000 cm<sup>-1</sup> - 400 cm<sup>-1</sup>. Dans les fréquences élevées nous pouvons observer au niveau de chaque spectre une bande plus ou moins large centrée aux environs de 3435 cm<sup>-1</sup> correspondant aux vibrations d'élongation de la liaison O-H. Pour l'échantillon calciné à 500 °C, cette bande est apparue à 3680 cm<sup>-1</sup>. L'intensité de cette bande décroit au fur et à mesure que la température de calcination augmente. Cela se justifie par la diminution du nombre de molécules d'eau adsorbées à la surface des échantillons d'une part et par la transformation des groupements O-H en oxyde d'autres parts. De même, aux fréquences intermédiaires il y a une bande très large centrée autour de 1620 cm<sup>-1</sup> observée surtout au niveau du spectre de l'échantillon non calciné. Elle est attribuée aux modes de vibration de flexion des liaisons O-H [279]. Cette bande est presque inexistante au niveau des spectres des échantillons calcinés. Dans le spectre de l'échantillon calciné à 500 °C, les deux pics apparus à 2980 cm<sup>-1</sup> et à 2893 cm<sup>-1</sup> peuvent être indexés aux vibrations C-H de la fonction aldéhyde des molécules originaires des feuilles de Moringa oleiféra. Les pics intenses qui sont apparus à 1380 cm<sup>-1</sup> aussi bien pour l'échantillon non calciné que pour ceux calcinés à différentes températures sont attribués aux vibrations symétriques de la liaison C-O [272] des groupements provenant de la solution du colorant de Moringa oleiféra. En outre les pics constatés à 1049 cm<sup>-1</sup> pourraient être attribués aux modes de vibration d'étirement symétrique (v<sub>1</sub>) du groupement carbonate dont l'existence expliquerait la présence d'une phase d'hydrozincite Zn<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub> dans celle du ZnO [274]. Les pics apparus aux faibles fréquences dans la zone dite des empreintes digitales des molécules plus précisément à 458 cm<sup>-1</sup> au sein des spectres des échantillons calcinés, sont attribués aux modes de vibrations d'étirement de la liaison Zn-O. Cela confirme la formation de nanoparticules d'oxyde de zinc en accord avec les résultats obtenus dans l'étude par la DRX. Nous pouvons alors conclure à partir de ces spectres de transmission infrarouge que les molécules bioactives présentes dans la solution extraite ont réellement participé à la transformation des ions Zn<sup>2+</sup> issus du précurseur en oxyde métallique en jouant un rôle stabilisateur et oxydant/réducteur.



Figure V- 33 Spectres FTIR des nanoparticules de ZnO synthétisées avec les feuilles de *Moringa oleiféra* et calcinées à différentes températures

La figure V. 34 fournit les spectres de diffuse réflectance des échantillons de ZnO synthétisés avec la solution extraite des feuilles de *Moringa oleiféra* dans la gamme de longueurs d'onde 200 nm – 800 nm. De 200 nm à 350 nm, tous les spectres montrent de faibles pourcentages de réflectance inférieurs à 10 % attestant une forte absorption des nanoparticules de ZnO dans le domaine de l'UV. Par contre, dans le domaine du visible, nous pouvons noter une certaine dépendance de la réflectance en fonction de la température de calcination. En effet, la réflectance augmente avec cette dernière et atteint un maximum de près de 90 % avec l'échantillon calciné à 700 °C. Un point d'inflexion est observé au tour de 380 nm au sein de chaque spectre des échantillons calcinés. Cette valeur de longueur d'onde d'absorption correspondant à une énergie d'environ 3,3 eV met en évidence la formation de ZnO en conformité avec d'autres rapports [225], [269]. Pour plus de précision, la détermination des

bandes interdites a été faite en utilisant la méthode de Tauc qui consiste à tracer la courbe  $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie hu du photon incident. Puis à faire une extrapolation de la partie linéaire jusqu'à l'intersection avec l'axe des énergies (voir figure V. 35). C'est ainsi qu'une même valeur de 3,34 eV a été trouvée pour les échantillons obtenus par calcination à 700 °C et 600 °C ensuite des valeurs de 3,36 eV et 3,37 eV ont été trouvées pour les échantillons calcinés à 500 °C et 400 °C respectivement. Ces valeurs indiquent une diminution de la bande d'énergie interdite en fonction de la température de calcination comme le montre le tableau V. 15. Ainsi mentionnée dans les résultats de l'étude par DRX, l'augmentation de la température de calcination favorise la croissance des cristallites qui se manifeste par une évolution de la bande interdite vers celle du matériau massif c'est-à-dire 3,3 eV. Réciproquement, une diminution de la taille des particules jusqu'à une échelle nanométrique entraine un phénomène de confinement quantique produisant un élargissement des bandes d'énergie. Ainsi l'énergie requise pour faire passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction devient plus grande (augmentation de la bande d'énergie interdite).

En ce qui concerne l'échantillon non calciné, deux bandes d'énergie ont été observées de valeurs 2,65 eV et 4,19 eV. Ces deux valeurs montrent la présence d'impuretés apportées par la solution extraite des feuilles de *Moringa oleiféra* dans la structure du ZnO ce qui lui confère un caractère amorphe.



Figure V- 34 Spectres UV-Visible des nanoparticules de ZnO synthétisées avec les feuilles de *Moringa oleiféra* et calcinées à différentes températures



Figure V- 35 Largeur de bande interdite des nanoparticules de ZnO synthétisées à partir des feuilles de *Moringa oleiféra* : (a) échantillons calcinés à différentes températures et (b) échantillon non calciné

 

 Tableau V- 15 Largeur de bande interdite des nanoparticules de ZnO synthétisées à partir des feuilles de Moringa oleiféra et calcinées à différentes températures

Température (°C)	UA	400	500	600	700
E <sub>g</sub> (eV)	2,65 et 4,19	3,37	3,36	3,34	3,34

Pour sonder la nature des défauts de structure ainsi que les déficiences ioniques nous avons mené des expériences de photoluminescence (PL) sur l'ensemble des échantillons dans les conditions ambiantes. La figure V. 36 représente les spectres de PL obtenus suite à une excitation des échantillons avec une longueur d'onde  $\lambda = 240$  nm. Ces spectres sont enregistrés sur une gamme de longueurs d'onde 200 nm – 800 nm. Ils sont caractérisés par de larges bandes intenses et centrées aux environs de 430 nm correspondant à une énergie de 2,88 eV. Ces émission intenses dans le visible sont étroitement liées aux défauts de structure causés par les vacances en oxygène et les atomes de Zn en position interstitielle [8]. En ce qui concerne l'intensité de fluorescence, elle augmente avec la température de calcination. En particulier, les échantillons calcinés présentent une intensité supérieure à celle non calciné. Cependant l'échantillon calciné à 500 °C à une intensité supérieure à celle de celui calciné à 600 °C ce qui pourrait s'expliquer par sa bonne texture cristallographique comme le montre son spectre DRX.



Figure V- 36 Spectres PL des nanoparticules de ZnO synthétisées avec les feuilles de *Moringa oleiféra* et calcinées à différentes températures

### V. 3. 2. 3. Résultats du ZrO<sub>2</sub>

La figure V. 37 montre les spectres de diffraction des rayons X des échantillons de  $ZrO_2$  synthétisés à partir de la solution extraite de feuilles de *Moringa oleiféra* et calcinées à 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C et 900 °C. L'échantillon non calciné de même que celui calciné à 400 °C dont les spectres ne sont pas représentés ici étaient amorphes. Pareil pour l'échantillon calciné à 500 °C. Aucun pic caractéristique de l'oxyde de zirconium n'a été détecté dans leurs spectres. A partir de 600 °C jusqu'à 900 °C l'ensemble des pics apparus est attribué à la phase tétragonale de  $ZrO_2$  (JCPDS 01-079-1770). Les pics deviennent plus prononcés au fur et à mesure que la température de calcination augmente à l'image du plan (220) qui est pratiquement absent dans les spectres des échantillons calcinés au deçà de 600 °C. La figure V. 38 donne l'évolution de la taille des cristallites calculée à partir de la formule de Debye Scherrer. Nous constatons une augmentation régulière de la taille des cristallites en fonction de la température de calcination augmenté de se restallites en fonction de la température de volution est presque rectiligne. Quant aux deux paramètres de maille « a » et « c » représentés à la figure V. 39 ils évoluent presque en sens opposés. En effet le paramètre « c » décroit de 600 °C à 700 °C vavant de connaître une légère croissance jusqu'à 900 °C.



Figure V- 37 Spectres DRX des nanoparticules de ZrO<sub>2</sub> synthétisées avec les feuilles de *Moringa oleiféra* et calcinées à différentes températures



Figure V- 38 Évolution, en fonction de la température de calcination, de la taille des cristallites des nanoparticules de ZrO<sub>2</sub> synthétisées avec les feuilles de *Moringa oleiféra* 



Figure V- 39 Évolution, en fonction de la température de calcination, des paramètres de maille des nanoparticules de ZrO<sub>2</sub> synthétisées avec les feuilles de *Moringa oleiféra* 

Les résultats de la spectroscopie infrarouge des échantillons de ZrO<sub>2</sub> avant et après calcination sont indiqués par la figure V. 40. Les larges bandes observées de 2930 cm<sup>-1</sup> à 3695 cm<sup>-1</sup> de même que celle centrée à 1635 cm<sup>-1</sup> indiquent la présence des groupements O-H des alcools et des molécules d'eau [112], [278]. L'intensité de ces bandes décroit au fur et à mesure que la température de calcination augmente. Le pic apparu à 1540 cm<sup>-1</sup> dans le spectre de l'échantillon calciné à 600 °C dont l'intensité décroit avec l'augmentation de la température de calcination correspond aux modes de vibration de la double liaison C=C des alcènes [284], [285]. Le pic observé à 1060 cm<sup>-1</sup> dans le spectre de l'échantillon non calciné serait dû aux vibrations des

liaisons du groupement carbonate  $CO_3^{2-}$ . Les pics apparus à 1385 cm<sup>-1</sup> correspondent aux vibrations d'étirement des liaisons C-O. Les pics observés à 1111 cm<sup>-1</sup>, 625 cm<sup>-1</sup> et à 467 cm<sup>-1</sup> démontrent la formation de l'oxyde de zirconium de phase tétragonale.



Figure V- 40 Spectres FTIR des nanoparticules de ZrO<sub>2</sub> synthétisées avec les feuilles de *Moringa oleiféra* et calcinées à différentes températures

La figure V. 41 donne les spectres de diffuse réflectance des nanoparticules de ZrO<sub>2</sub> synthétisées avec les feuilles de *Moringa oleiféra* et calcinées à différentes températures. Ces spectres représentés dans la gamme de longueurs d'onde 200 nm – 1200 nm montrent une nette dépendance de la réflectance/absorption en fonction de la température de calcination. En effet les pourcentages de réflectance augmentent avec la température et atteignent un maximum d'environ 90 % dans le proche infrarouge pour l'échantillon calciné à 700 °C. Quant à l'échantillon non calciné de même que celui calciné à 500 °C leurs réflectances sont faibles (< 30 %) dans tout le domaine de l'UV et du visible. Cela indique une forte absorption de ces échantillons dans ces domaines. Le caractère amorphe de ces deux échantillons comme l'a montré les analyses par DRX leurs confère une porosité qui pourrait expliquer cette forte absorption. En plus les spectres de ces deux échantillons n'indiquent aucune absorption caractéristique de l'oxyde de zirconium.



Figure V- 41 Spectres UV-Visible des nanoparticules de ZrO<sub>2</sub> synthétisées avec les feuilles de *Moringa oleiféra* et calcinées à différentes températures

La spectroscopie de photoluminescence a été utilisée pour compléter l'étude des propriétés optiques des nanoparticules de  $ZrO_2$  synthétisées à partir des feuilles de *Moringa oleiféra*. La figure V. 42 donne les spectres PL à température ambiante des échantillons dans la gamme de longueurs d'onde 350 nm – 1000 nm. Ces spectres font apparaître de larges bandes s'étendant sur l'ensemble du visible et centrées à 520 nm (2,4 eV) pour l'échantillon non calciné et à 490
nm (2,5 eV) pour ceux calcinés. Ces intenses émissions dans le domaine du visible indiquent la présence de défauts de structure. Par ailleurs, l'intensité de photoluminescence croit avec la température de calcination. Une telle disparité serait contrôlée par la densité des défauts. Cependant les échantillons calcinés à 700 °C et à 800 °C présentent des comportements analogues.



Figure V- 42 Spectres PL des nanoparticules de ZrO<sub>2</sub> synthétisées avec les feuilles de *Moringa oleiféra* et calcinées à différentes températures

## V. 4. Conclusion

Dans cette étude, il a été démontré que les trois parties du *Moringa oleiféra*, à savoir les fleurs, les graines et les feuilles sont toutes utilisables pour faire une bonne synthèse de nanoparticules d'oxyde de métaux de transition. Cependant, dans les différents cas de synthèse, les nanoparticules obtenues à partir des feuilles présentent les meilleures propriétés physiques. En effet elles ont la plus petite taille, la meilleure homogénéité de taille, elles sont moins agglomérées. Le pH le plus élevé de la solution de colorant issue des feuilles et sa composition en molécules bioactives seraient responsables de cette disparité. Une exception est à noter dans le cas du NiO où la taille des cristallites obtenues avec les feuilles de *Moringa* est légèrement supérieure à celle obtenue avec les fleurs.

Les propriétés physiques des nanoparticules synthétisées sont fortement dépendantes de la température de calcination qui est un paramètre important en biosynthèse. Par une augmentation de la température de calcination, la taille moyenne des cristallites croît, la bande d'énergie évolue vers celle du matériau massif.

Les nanoparticules d'oxyde de zirconium, bien que calcinées à des températures plus élevées présentent les tailles les plus faibles (inférieures à 10 nm pour la plus part des cas). Celles d'oxyde de nickel ont par contre les tailles les plus grandes.

## **Conclusion générale et perspectives**

Cette étude nous a permis de synthétiser trois oxydes métalliques semiconducteurs (NiO, ZnO et ZrO<sub>2</sub>), à partir de trois biomasses (les fleurs, les graines et les feuilles) issues de la même plante (le *Moringa oleiféra*). En dehors de l'eau distillée, les seuls produits chimiques utilisés comme précurseurs sont le nitrate de nickel hexahydraté Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, le nitrate de zinc hexahydraté Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O et l'oxynitrate de zirconium (IV) octahydraté ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O. Les différentes techniques de caractérisation utilisées pour l'investigation des propriétés structurales, morphologiques et optiques des nanoparticules synthétisées sont la diffraction des rayons-X, la Spectroscopie infrarouge à transformer de Fourier, la Spectroscopie Raman, la Microscopie électronique à balayage, la Microscopie électronique en transmission, la Spectroscopie UV-Visible-NI et la Spectroscopie de Photoluminescence.

Le but de cette étude est de comparer les propriétés physiques de chacun de ces trois oxydes de métaux de transition en fonction des trois parties de la plante. De cette étude, il est ressorti que les nanoparticules synthétisées à partir des feuilles présentent les meilleures qualités. Par conséquent, l'effet de la température de calcination sur les propriétés structurales et optiques des nanoparticules a été étudié.

Dans un premier temps, une étude bibliographique des trois oxydes de métaux de transition NiO, ZnO et ZrO<sub>2</sub> a été faite. Cette étude a permis de rappeler les principales propriétés physicochimiques des trois oxydes et leurs potentielles applications.

Dans un second temps la partie dédiée au *Moringa oleiféra* a permis de rappeler les autres espèces de Moringa qui existent et les régions géographiques où elles sont originaires. Un accent est mis sur la composition des fleurs, des graines et des feuilles en molécules bioactives. En effet ces dernières sont impliquées dans le processus de bioréduction des précurseurs utilisés menant à la formation des oxydes métalliques. En plus, certaines applications du *Moringa oleiféra* dans d'autres domaines de la vie courante comme en médecine, en nutrition, en cosmétique et dans la purification de l'eau ont été esquissées. Les techniques expérimentales de synthèse des nanoparticules de même que les principes des techniques permettant de les caractériser dans cette étude sont décrites.

En termes de résultats développés dans la dernière partie, il a été obtenu pour tous les oxydes, que les nanoparticules synthétisées à partir des feuilles présentaient les tailles de cristallites les plus petites (à l'exception de celles du NiO), avaient la meilleure homogénéité de distribution de taille, étaient de forme sphérique comparées aux autres obtenues à partir des fleurs et des graines. Ainsi les propriétés structurales et optiques des nanoparticules de NiO, de ZnO et de ZrO<sub>2</sub> synthétisées à partir des feuilles de Moringa oleiféra ont été étudiées en fonction de la température de calcination. De cette étude il est ressorti que la taille des cristallites augmente régulièrement dans la plupart des cas en fonction de la température de calcination. La bande interdite évolue vers celle du matériau massif et que des défauts de structure sont contrôlés par la température de calcination. Cette dernière nécessite alors d'être bien choisie afin d'obtenir des nanoparticules de propriétés bien définies.

Cette étude vient alors de démontrer un domaine d'application très important de cet arbre miracle qu'est le Moringa oleiféra, à savoir la biosynthèse de nanoparticules d'oxyde de métaux de transition comme NiO, ZnO et ZrO<sub>2</sub>. L'utilisation des autres parties de la plante comme les racines, les écorces...dans la biosynthèse des oxydes précédents nous permettra de faire une étude exhaustive de cette plante miracle.

Dans le cas particulier de l'oxyde de zirconium surnommé faux diamant, sa biosynthèse verte à partir du zircon ou de ses dérivés apporterait une plus-value à l'exploitation des ressources naturelles des pays producteurs comme le Sénégal. Une étude approfondie dans ce sens est une des perspectives qui peut intéresser les chercheurs dans le domaine de la biosynthèse. Cela peut se concrétiser en collaboration avec d'autres spécialistes comme les chimistes de l'Université Cheikh Anta Diop de Dakar. Il est aussi important de faire des recherches supplémentaires pour d'une part identifier les véritables molécules bioactives impliquées dans la transformation des précurseurs et d'autre part établir le mécanisme de la réaction de formation et de croissance des nanoparticules biosynthétisées.

## Références

- P. C. Nagajyothi and K. D. Lee, "Synthesis of Plant-Mediated Silver Nanoparticles Using Dioscoreabatatas Rhizome Extract and Evaluation of Their Antimicrobial Activities," J. Nanomater., vol. 7, 2011.
- [2] V. Kumar, A. Kumar, and S. Kumar, "Application of nanofluids in plate heat exchanger : A review," vol. 105, pp. 1017–1036, 2015, doi: 10.1016/j.enconman.2015.08.053.
- [3] M. Rai and C. Posten, *Green Biosynthesis of Nanoparticles Mechanisms and Applications*, CABI. Oxfordshire: Berforts Information Press Ltd, 2013.
- [4] E. L. Miller and R. E. Rocheleau, "Electrochemical and Electrochromic Behavior of Reactively Sputtered Nickel Oxide," J. Electrochem. Soc., vol. 144, no. 6, pp. 1995–2003, 1997, doi: 10.1149/1.1837734.
- [5] E. Aytan *et al.*, "Spin-phonon coupling in antiferromagnetic nickel oxide," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 111, no. 252402, pp. 1–6, 2017, doi: 10.1063/1.5009598.
- [6] A. Venter and J. R. Botha, "Optical and electrical properties of NiO for possible dielectric applicatons," S. Afr. J. Sci., vol. 107, no. 1–2, pp. 1–6, 2011, doi: 10.4102/sajs.v107i1/2.268.
- [7] L. Schmidt-Mende and J. L. MacManus-Driscoll, "ZnO nanostructures, defects, and devices," *Mater. Today*, vol. 10, no. 5, pp. 40–48, 2007, doi: 10.1016/S1369-7021(07)70078-0.
- [8] B. D. Ngom, T. Mpahane, E. Manikandan, and M. Maaza, "ZnO nano-discs by lyophilization process: Size effects on their intrinsic luminescence," *J. Alloys Compd.*, vol. 656, pp. 758–763, 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.09.230.
- [9] D. Tan *et al.*, "Synthesis of nanocrystalline cubic zirconia using femtosecond laser ablation," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 13, no. 3, pp. 1183–1190, 2011, doi: 10.1007/s11051-010-0110-4.
- [10] A. A. Ashkarran, S. M. Aghigh, S. A. A. Afshar, M. Kavianipour, and M. Ghoranneviss, "Synthesis and characterization of ZrO2 nanoparticles by an arc discharge method in water," *Synth. React. Inorganic, Met. Nano-Metal Chem.*, vol. 41, no. 5, pp. 425–428, 2011, doi: 10.1080/15533174.2011.568423.
- [11] A. Diallo *et al.*, "Structural, optical and photocatalytic applications of biosynthesized NiO nanocrystals," *Green Chem. Lett. Rev.*, vol. 11, no. 2, pp. 166–175, 2018, doi: 10.1080/17518253.2018.1447604.
- [12] B. T. Sone, X. G. Fuku, and M. Maaza, "Physical & electrochemical properties of green synthesized bunsenite NiO nanoparticles via Callistemon Viminalis' extracts," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 11, no. 10, pp. 8204–8220, 2016, doi: 10.20964/2016.10.17.
- [13] N. M. Juibari and A. Eslami, "Synthesis of nickel oxide nanorods by Aloe vera leaf extract," J. Therm. Anal. Calorim., vol. 136, pp. 913–923, 2018, doi: 10.1007/s10973-018-7640-x.
- [14] M. Bakayoko et al., "Synthesis and Characterization of Zinc Oxide Nanoparticles (ZnO NPs) in Powder and in Thin Film using Corn Husk Extract via Green Chemistry," MRS Adv., vol. 5, no. 21–22, pp. 1083–1093, 2020, doi: 10.1557/adv.2020.98.
- [15] I. Ngom, B. D. Ngom, J. Sackey, and S. Khamlich, "Biosynthesis of zinc oxide nanoparticles using extracts of Moringa Oleifera : Structural & optical properties," *Mater. Today Proc.*, no. xxxx, 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2020.05.323.
- [16] H. M. Shinde *et al.*, "Biosynthesis of ZrO2 nanoparticles from Ficus benghalensis leaf extract for photocatalytic activity," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 29, no. 16, pp. 14055–14064, 2018, doi: 10.1007/s10854-018-9537-7.
- [17] A. Fall *et al.*, "Biosynthesis of TiO2 nanoparticles by using natural extract of Citrus sinensis," *Mater. Today Proc.*, no. xxxx, 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2020.04.131.
- [18] J. Sackey *et al.*, "Electrochemical properties of Euphorbia pulcherrima mediated copper oxide nanoparticles," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 244, no. September 2019, p. 122714, 2020, doi: 10.1016/j.matchemphys.2020.122714.

- [19] N. Thovhogi, E. Park, E. Manikandan, M. Maaza, and A. Gurib-fakim, "Physical properties of CdO nanoparticles synthesized by green chemistry via Hibiscus Sabdariffa flower extract," *J. Alloys Compd.*, vol. 655, no. January, pp. 314–320, 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.09.063.
- [20] L. Grémillard, "Relations microstructure-durabilité dans une zircone biomédiale," Institut national des sciences appliquées de Lyon, 2002.
- [21] J. Fenech, "Nouvelles compositions de revêtements de zircone substituée (Y, La, Sm, Er) élaborés par la voie sol-gel: Application aux barrières thermiques multicouches," Université de Toulouse, 2010.
- [22] P. Laura, "Synthèse et caractérisation structurale de nanocristaux d'oxydes métalliques," Université de Limoges, 2013.
- [23] M. Asadikiya, H. Sabarou, M. Chen, and Y. Zhong, "Phase diagram for a nano-yttria-stabilized zirconia system," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 21, pp. 17438–17445, 2016, doi: 10.1039/c5ra24330k.
- [24] J. F. Shackelford and R. H. Doremus, *Ceramic and Glass Materials Structure, Properties and Processing*. New York: Springer Science+Business Media, 2008.
- [25] H. Boysen, F. Frey, and T. Vogt, "Neutron powder investigation of the tetragonal to monoclinic phase transformation in undoped zirconia," *Acta Crystallogr. Sect. B*, vol. 47, no. 6, pp. 881–886, 1991, doi: 10.1107/S010876819100856X.
- [26] O. Ruff and F. Ebert, "Refractory ceramics : I. The forms of zirconium dioxide," *Z Anorg Allg Chem*, vol. 180, pp. 19–41, 1929.
- [27] E. C. Subbarao, H. S. Maiti, and K. K. Srivastava, "Martensitic Transformation in Zirconia," *phys. stat.* sol., vol. 21, no. 9, pp. 9–40, 1974.
- [28] Z. Chen, "Relation microstructure et propriété mécanique des films de ZrO2 obtenus par MOCVD," Université Paris Sud - Paris XI, 2011.
- [29] P. Orlans, "Étude physicochimique des oxydes de zirconium et du dispersoide alumine-zircone," Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1987.
- [30] I. Khan, K. Saeed, and I. Khan, "Nanoparticles: Properties, applications and toxicities," *Arab. J. Chem.*, vol. 12, no. 7, pp. 908–931, 2019, doi: 10.1016/j.arabjc.2017.05.011.
- [31] O. Bernard, A. M. Huntz, M. Andrieux, W. Seiler, V. Ji, and S. Poissonnet, "Synthesis, structure, microstructure and mechanical characteristics of MOCVD deposited zirconia films," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, no. 10, pp. 4626–4640, 2007, doi: 10.1016/j.apsusc.2006.10.025.
- [32] R. A. Cutler, J. R. Reynolds, and A. Jones, "Sintering and Characterization," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 75, no. 8, pp. 2173–2183, 1992.
- [33] A. Bravo-Leon, Y. Morikawa, M. Kawahara, and M. J. Mayo, "Fracture toughness of nanocrystalline tetragonal zirconia with low yttria content," *Acta Mater.*, vol. 50, no. 18, pp. 4555–4562, 2002, doi: 10.1016/S1359-6454(02)00283-5.
- [34] J. A. Rodríguez and M. Fernández-García, *Synthesis, properties, and applications of oxide nanomaterials*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- [35] Y. Mahiat, "La zircone : cette méconnue," Strat. prothétique, vol. 6, no. 1, pp. 55–66, 2006.
- [36] T. Ngai *et al.*, "Electrical properties of ZrO2 gate dielectric on SiGe," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, no. 4, pp. 502–504, 2000, doi: 10.1063/1.125801.
- [37] M. Kumar and G. B. Reddy, "Effect of sol-age on the surface and optical properties of sol-gel derived mesoporous zirconia thin films," *AIP Adv.*, vol. 1, no. 2, 2011, doi: 10.1063/1.3590744.
- [38] L. Đ. Huy, "Contribution à l'étude structurale et vibrationnelle de couches minces de zircone ZrO2 déposées sur alliage Zy-4," Université du Maine, 2004.
- [39] M. Sedda, "variables affecting the flexural behavior of yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals," Universita Di SIENA.
- [40] H. G. Scott, "Phase relationships in the zirconia-yttria system," J. Mater. Sci., vol. 10, no. 9, pp. 1527-

1535, 1975, doi: 10.1007/BF01031853.

- [41] R. Mekala and V. Rajendran, "Optik Synthesis, characterization, and antibacterial activity of sodium and boron doped zirconium oxide nanosphere by a liquid phase method," *Opt. - Int. J. Light Electron Opt.*, vol. 145, pp. 142–147, 2017, doi: 10.1016/j.ijleo.2017.07.020.
- [42] C. Garvie, "The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect," vol. 69, no. 4, pp. 1238–1243, 1965, doi: 10.1021/j100888a024.
- [43] T. Chraska, A. H. King, and C. C. Berndt, "On the size-dependent phase transformation in nanoparticulate zirconia," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 286, no. 1, pp. 169–178, 2000, doi: 10.1016/S0921-5093(00)00625-0.
- [44] A. Sirelkhatim *et al.*, "Review on Zinc Oxide Nanoparticles: Antibacterial Activity and Toxicity Mechanism," *Nano-Micro Lett.*, vol. 7, no. 3, pp. 219–242, 2015, doi: 10.1007/s40820-015-0040-x.
- [45] V. A. Coleman and C. Jagadish, "Basic Properties and Applications of ZnO," 2006, pp. 1–20.
- [46] N. Srinatha, P. Raghu, H. M. Mahesh, and B. Angadi, "Spin-coated Al-doped ZnO thin films for optical applications: Structural, micro-structural, optical and luminescence studies," J. Alloys Compd., vol. 722, pp. 888–895, 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.06.182.
- [47] G. Murtaza *et al.*, "Structural and magnetic studies on Zr doped ZnO diluted magnetic semiconductor," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 14, no. 2, pp. 176–181, 2014, doi: 10.1016/j.cap.2013.11.002.
- [48] J. C. Phillips, Bonds and Bands in Semiconductors. New York: Academic Press, 1973.
- [49] O. Dulub, L. A. Boatner, and U. Diebold, "STM study of the geometric and electronic structure of ZnO(0 0 0 1)-Zn, (0 0 0 Γ)-O, (1 0 Γ0), and (1 1 2 0) surfaces," *Surf. Sci.*, vol. 519, no. 3, pp. 201–217, 2002, doi: 10.1016/S0039-6028(02)02211-2.
- [50] A. Ashrafi and C. Jagadish, "Review of zincblende ZnO: Stability of metastable ZnO phases," *J. Appl. Phys.*, vol. 102, no. 7, pp. 1–12, 2007, doi: 10.1063/1.2787957.
- [51] F. Decremps *et al.*, "Trapping of cubic ZnO nanocrystallites at ambient conditions," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, no. 25, pp. 4820–4822, 2003, doi: 10.1063/1.1527696.
- [52] H. Liu, J. S. Tse, and H. K. Mao, "Stability of rocksalt phase of zinc oxide under strong compression: Synchrotron x-ray diffraction experiments and first-principles calculation studies," J. Appl. Phys., vol. 100, no. 9, pp. 1–5, 2006, doi: 10.1063/1.2357644.
- [53] P. J. P. Espitia, N. de F. F. Soares, J. S. dos R. Coimbra, N. J. de Andrade, R. S. Cruz, and E. A. A. Medeiros, "Zinc Oxide Nanoparticles: Synthesis, Antimicrobial Activity and Food Packaging Applications," *Food Bioprocess Technol.*, vol. 5, no. 5, pp. 1447–1464, 2012, doi: 10.1007/s11947-012-0797-6.
- [54] C. F. Klingshirn, B. K. Meyer, A. Waag, A. Hoffmann, and J. Geurts, *Zinc Oxide: From Fundamental Properties towards novel applications*. New York: Springer Series in Materials Science, 2010.
- [55] A. Hussain *et al.*, "Zinc oxide nanoparticles alter the wheat physiological response and reduce the cadmium uptake by plants," *Environ. Pollut.*, vol. 242, pp. 1518–1526, 2018, doi: 10.1016/j.envpol.2018.08.036.
- [56] M. Faizan, A. Faraz, M. Yusuf, S. T. Khan, and S. Hayat, "Zinc oxide nanoparticle-mediated changes in photosynthetic efficiency and antioxidant system of tomato plants," *Photosynthetica*, vol. 56, no. 2, pp. 678–686, 2018, doi: 10.1007/s11099-017-0717-0.
- [57] X. P. Wang, Q. Q. Li, Z. M. Pei, and S. C. Wang, "Effects of zinc oxide nanoparticles on the growth, photosynthetic traits, and antioxidative enzymes in tomato plants," *Biol. Plant.*, vol. 62, no. 4, pp. 801– 808, 2018, doi: 10.1007/s10535-018-0813-4.
- [58] A. Singh, N. B. Singh, S. Afzal, T. Singh, and I. Hussain, "Zinc oxide nanoparticles: a review of their biological synthesis, antimicrobial activity, uptake, translocation and biotransformation in plants," J. Mater. Sci., vol. 53, no. 1, pp. 185–201, 2018, doi: 10.1007/s10853-017-1544-1.
- [59] Z. L. Wang, "ZnO nanostructures: Growth, properties and applications," J. Phys. Condens. Matter, vol.

16, pp. 829-858, 2004, doi: 10.1088/0953-8984/16/25/R01.

- [60] V. Srikant and D. R. Clarke, "On the optical band gap of zinc oxide," J. Appl. Phys., vol. 83, no. 10, pp. 5447–5451, 1998, doi: 10.1063/1.367375.
- [61] Y. W. Heo, K. Ip, S. J. Park, S. J. Pearton, and D. P. Norton, "Shallow donor formation in phosphorusdoped ZnO thin films," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 78, no. 1, pp. 53–57, 2004, doi: 10.1007/s00339-003-2243-0.
- [62] R. Schmidt-Grund *et al.*, "Refractive indices and band-gap properties of rocksalt Mg xZn1-xO (0.68≤x≤1)," *J. Appl. Phys.*, vol. 99, no. 12, pp. 1–7, 2006, doi: 10.1063/1.2205350.
- [63] Ü. Özgür and H. Morkoç, Optical Properties of ZnO and Related Alloys, vol. 104. 2006.
- [64] A. J. Steckl and R. Birkhahn, "Visible emission from Er-doped GaN grown by solid source molecular beam epitaxy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, no. 12, pp. 1700–1702, 1998, doi: 10.1063/1.122250.
- [65] B. K. Meyer *et al.*, "Shallow donors in GaN-The binding energy and the electron effective mass," *Solid State Commun.*, vol. 95, no. 9, pp. 597–600, 1995, doi: 10.1016/0038-1098(95)00337-1.
- [66] A. O. Kane, "Synthèse de nanoparticules d'oxyde de zinc à partir de colorants de Baobab (Adansonia Digitata): études des propriétés structurales et physiques," Université Cheikh Anta Diop, 2019.
- [67] B. Lin, Z. Fu, and Y. Jia, "Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, no. 7, pp. 943–945, 2001, doi: 10.1063/1.1394173.
- [68] E. Erdem, "Microwave power, temperature, atmospheric and light dependence of intrinsic defects in ZnO nanoparticles: A study of electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy," J. Alloys Compd., vol. 605, pp. 34–44, 2014, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.03.157.
- [69] V. P. Singh, D. Das, and C. Rath, "Studies on intrinsic defects related to Zn vacancy in ZnO nanoparticles," *Mater. Res. Bull.*, vol. 48, no. 2, pp. 682–686, 2013, doi: 10.1016/j.materresbull.2012.11.026.
- [70] A. Janotti and C. G. Van De Walle, "Native point defects in ZnO," *Phys. Rev. B*, vol. 76, no. 16, pp. 1–22, 2007, doi: 10.1103/PhysRevB.76.165202.
- [71] C. Chandrinou, N. Boukos, C. Stogios, and A. Travlos, "PL study of oxygen defect formation in ZnO nanorods," *Microelectronics J.*, vol. 40, no. 2, pp. 296–298, 2009, doi: 10.1016/j.mejo.2008.07.024.
- [72] A. R. Gheisi *et al.*, "O2 adsorption dependent photoluminescence emission from metal oxide nanoparticles," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 43, pp. 23922–23929, 2014, doi: 10.1039/c4cp03080j.
- [73] W. C. Sun, Y. C. Yeh, C. T. Ko, J. H. He, and M. J. Chen, "Improved characteristics of near-band-edge and deep-level emissions from ZnO nanorod arrays by atomic-layer-deposited Al2O3 and zno shell layers," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 6, no. 556, pp. 1–9, 2011, doi: 10.1186/1556-276X-6-556.
- [74] J. Lv and M. Fang, "Photoluminescence study of interstitial oxygen defects in ZnO nanostructures," *Mater. Lett.*, vol. 218, pp. 18–21, 2018, doi: 10.1016/j.matlet.2018.01.137.
- [75] S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo, and T. Steiner, "Recent progress in processing and properties of ZnO," *Superlattices Microstruct.*, vol. 34, no. 1–2, pp. 3–32, 2003, doi: 10.1016/S0749-6036(03)00093-4.
- [76] S. Chakrabarti and B. K. Dutta, "Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst," *J. Hazard. Mater.*, vol. 112, no. 3, pp. 269–278, 2004, doi: 10.1016/j.jhazmat.2004.05.013.
- [77] R. J. White, R. Luque, V. L. Budarin, J. H. Clark, and D. J. Macquarrie, "Supported metal nanoparticles on porous materials. Methods and applications," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no. 2, pp. 481–494, 2009, doi: 10.1039/b802654h.
- [78] K. M. Lee, C. W. Lai, K. S. Ngai, and J. C. Juan, "Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review," *Water Res.*, vol. 88, pp. 428–448, 2016, doi: 10.1016/j.watres.2015.09.045.

- [79] Y. Abdollahi, A. H. Abdullah, Z. Zainal, and N. A. Yusof, "Synthesis and characterization of Manganese doped ZnO nanoparticles," *Int. J. Basic Appl. Sci. IJBAS-IJENS*, vol. 11, no. 04, pp. 62–69, 2011.
- [80] K. J. Kim, P. B. Kreider, C. Choi, C. H. Chang, and H. G. Ahn, "Visible-light-sensitive Na-doped p-type flower-like ZnO photocatalysts synthesized via a continuous flow microreactor," *RSC Adv.*, vol. 3, no. 31, pp. 12702–12710, 2013, doi: 10.1039/c3ra41866a.
- [81] B. P. Nenavathu, A. V. R. Krishna Rao, A. Goyal, A. Kapoor, and R. K. Dutta, "Synthesis, characterization and enhanced photocatalytic degradation efficiency of Se doped ZnO nanoparticles using trypan blue as a model dye," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 459, pp. 106–113, 2013, doi: 10.1016/j.apcata.2013.04.001.
- [82] J. B. Zhong, J. Z. Li, Z. H. Xiao, W. Hu, X. B. Zhou, and X. W. Zheng, "Improved photocatalytic performance of ZnO prepared by sol-gel method with the assistance of CTAB," *Mater. Lett.*, vol. 91, pp. 301–303, 2013, doi: 10.1016/j.matlet.2012.10.040.
- [83] A. Akyol and M. Bayramoglu, "Performance comparison of ZnO photocatalyst in various reactor systems," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 85, no. 11, pp. 1455–1462, 2010, doi: 10.1002/jctb.2449.
- [84] R. Lontio Fomekong, "Nickel-zinc mixed metal oxide : Coprecipitation synthesis and application as gas sensors," Université de Yaoundé I, 2016.
- [85] V. C. Grube and A. Vogt, "Der zeitliche verlauf der polarisation der nickelanode bei der elektrolyse des wassers in alkalischer lösung," *Ztschr. Elektrochem.*, vol. 44, no. 6, pp. 353–360, 1938.
- [86] H. Moulki, "Materiaux et dispositifs électrochromes a base de NiO modifié en couches minces," l'Universite de Bordeaux, 2013.
- [87] A. Šurca, B. Orel, B. Pihlar, and P. Bukovec, "Optical, spectroelectrochemical and structural properties of sol-gel derived Ni-oxide electrochromic film," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 408, no. 1–2, pp. 83–100, 1996, doi: 10.1016/0022-0728(96)04509-3.
- [88] J. Yang, H. Lee, W. Hyung, S. B. Park, and S. Haam, "Magnetic PECA nanoparticles as drug carriers for targeted delivery: Synthesis and release characteristics," *J. Microencapsul.*, vol. 23, no. 2, pp. 203–212, 2006, doi: 10.1080/02652040500435444.
- [89] K. Nadeem, A. Ullah, M. Mushtaq, M. Kamran, S. S. Hussain, and M. Mumtaz, "Effect of air annealing on structural and magnetic properties of Ni/NiO nanoparticles," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 417, no. May, pp. 6–10, 2016, doi: 10.1016/j.jmmm.2016.05.064.
- [90] L. Néel, "Superparamagnétisme des grains très fins antiferromagnétiques," Grenoble, 1961.
- [91] M. P. Proenca *et al.*, "Size and surface effects on the magnetic properties of NiO nanoparticles," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, no. 20, pp. 9561–9567, 2011, doi: 10.1039/c1cp00036e.
- [92] W. J. Schuele and V. D. Deetscreek, "Appearance of a weak ferromagnetism in fine particles of antiferromagnetic materials," J. Appl. Phys., vol. 33, no. 3, pp. 1136–1137, 1962, doi: 10.1063/1.1728633.
- [93] M. Mito, T. Tajiri, S. Saisho, H. Deguchi, A. Kohno, and K. Nakamura, "Anisotropic compression effects on nanocrystalline crystals of nickel oxide," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 489, no. June, p. 165407, 2019, doi: 10.1016/j.jmmm.2019.165407.
- [94] N. Mironova-Ulmane, A. Kuzmin, I. Steins, J. Grabis, I. Sildos, and M. Pärs, "Raman scattering in nanosized nickel oxide NiO," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 93, no. 1, pp. 1–6, 2007, doi: 10.1088/1742-6596/93/1/012039.
- [95] Z. Zhang, "Oxygen reduction on lithiated nickel oxide as a catalyst and catalyst support," Case Western Reserve University, 1993.
- [96] P. Patnaik, Handbook of inorganic chemicals, vol. 40, no. 11. New York, 2003.
- [97] E. R. Scerri, "The periodic table. Its story and its significance," *Platin. Met. Rev.*, vol. 52, no. 4, pp. 247–248, 2008, doi: 10.1595/147106708x364481.
- [98] O. Bengone, "Etude des propriétés électroniques et structurales de NiO massif et des surfaces NiO(001)

et NiO(111)," Université de Metz, 2000.

- [99] H. Sato, T. Minami, S. Takata, and T. Yamada, "Transparent conducting p-type NiO thin films prepared by magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 236, no. 1–2, pp. 27–31, 1993, doi: 10.1016/0040-6090(93)90636-4.
- [100] F. Motahari, M. R. Mozdianfard, F. Soofivand, and M. Salavati-Niasari, "NiO nanostructures: Synthesis, characterization and photocatalyst application in dye wastewater treatment," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 53, pp. 27654–27660, 2014, doi: 10.1039/c4ra02697g.
- [101] T. Sreethawong, Y. Suzuki, and S. Yoshikawa, "Photocatalytic evolution of hydrogen over mesoporous TiO2 supported NiO photocatalyst prepared by single-step sol-gel process with surfactant template," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 30, no. 10, pp. 1053–1062, 2005, doi: 10.1016/j.ijhydene.2004.09.007.
- [102] M. Wang, Y. Hu, J. Han, R. Guo, H. Xiong, and Y. Yin, "TiO2/NiO hybrid shells: P-n junction photocatalysts with enhanced activity under visible light," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 41, pp. 20727– 20735, 2015, doi: 10.1039/c5ta05839b.
- [103] A. Hameed, T. Montini, V. Gombac, and P. Fornasiero, "Photocatalytic decolourization of dyes on NiO-ZnO nano-composites," *Photochem. Photobiol. Sci.*, vol. 8, no. 5, pp. 677–682, 2009, doi: 10.1039/b817396f.
- [104] C. Luo, D. Li, W. Wu, and C. Pan, "Preparation of porous micro-nano-structure NiO/ZnO heterojunction and its photocatalytic property," *RSC Adv.*, vol. 4, pp. 3090–3095, 2014, doi: 10.1039/c3ra44670k.
- [105] K. Domen, S. Naito, T. Onishi, and K. Tamaru, "Photocatalytic decomposition of liquid water on a NiOSrTiO3 catalyst," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 4, pp. 433–434, 1982, doi: 10.1016/0009-2614(82)83443-X.
- [106] A. Kudo, A. Tanaka, K. Domen, K. ichi Maruya, K. ichi Aika, and T. Onishi, "Photocatalytic decomposition of water over NiO-K4Nb6O17 catalyst," J. Catal., vol. 111, no. 1, pp. 67–76, 1988, doi: 10.1016/0021-9517(88)90066-8.
- [107] C. Acar, I. Dincer, and G. F. Naterer, "Review of photocatalytic water-splitting methods for sustainable hydrogen production," *Iternational J. Energy Res.*, vol. 40, pp. 1449–1473, 2016, doi: 10.1002/er.
- [108] S. P. Meshram, P. V. Adhyapak, U. P. Mulik, and D. P. Amalnerkar, "Facile synthesis of CuO nanomorphs and their morphology dependent sunlight driven photocatalytic properties," *Chem. Eng. J.*, vol. 204–205, pp. 158–168, 2012, doi: 10.1016/j.cej.2012.07.012.
- [109] T. Yamaguchi, "Application of ZrO2 as a catalyst and a catalyst support," *Catal. Today*, vol. 20, no. 94, pp. 199–218, 1994.
- [110] C. Karunakaran and S. Senthilvelan, "Photocatalysis with ZrO2 : oxidation of aniline," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 233, pp. 1–8, 2005, doi: 10.1016/j.molcata.2005.01.038.
- [111] C. V. Reddy, B. Babu, I. N. Reddy, and J. Shim, "Synthesis and characterization of pure tetragonal ZrO2 nanoparticles with enhanced photocatalytic activity," *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 6, pp. 6940–6948, 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.01.123.
- [112] H. Zheng, K. Liu, H. Cao, and X. Zhang, "L-lysine-assisted synthesis of ZrO2 Nanocrystals and their application in photocataysis," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 42, pp. 18259–18263, 2009, doi: 10.1021/jp9057324.
- [113] S. Letaief, Y. Liu, and C. Detellier, "Zirconium oxide nanoparticles coated on sepiolite by sol gel process — Their application as a solvent-free catalyst for condensation reactions," *Can. J. Chem.*, vol. 89, pp. 280–288, 2011, doi: 10.1139/V10-142.
- [114] O. Article, "Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxiacetic acid and 2,4,6-trichlorophenol with ZrO2 and Mn/ZrO2 sol-gel materials," J Sol-Gel Sci Techn, vol. 37, pp. 207–211, 2006, doi: 10.1007/s10971-005-6630-1.
- [115] K. Gurushantha *et al.*, "Facile green fabrication of iron-doped cubic ZrO2 nanoparticles by Phyllanthus acidus : Structural, photocatalytic and photoluminescent properties," "Journal Mol. Catal. A, Chem., vol. 397, no. February, pp. 36–47, 2015, doi: 10.1016/j.molcata.2014.10.025.

- [116] S. Liang, K. Xiao, Y. Mo, and X. Huang, "A novel ZnO nanoparticle blended polyvinylidene fluoride membrane for anti-irreversible fouling," *J. Memb. Sci.*, vol. 394–395, pp. 184–192, 2012, doi: 10.1016/j.memsci.2011.12.040.
- [117] Y. Wang, H. Bin Fang, Y. Z. Zheng, R. Ye, X. Tao, and J. F. Chen, "Controllable assembly of welldefined monodisperse Au nanoparticles on hierarchical ZnO microspheres for enhanced visible-lightdriven photocatalytic and antibacterial activity," *Nanoscale*, vol. 7, no. 45, pp. 19118–19128, 2015, doi: 10.1039/c5nr06359k.
- [118] C. C. Lin and Y. J. Chiang, "Preparation of coupled ZnO/SnO2 photocatalysts using a rotating packed bed," *Chem. Eng. J.*, vol. 181–182, pp. 196–205, 2012, doi: 10.1016/j.cej.2011.11.062.
- [119] F. T. Johra and W. G. Jung, "RGO-TiO2-ZnO composites: Synthesis, characterization, and application to photocatalysis," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 491, no. 1, pp. 52–57, 2015, doi: 10.1016/j.apcata.2014.11.036.
- [120] Y. J. Chiang and C. C. Lin, "Photocatalytic decolorization of methylene blue in aqueous solutions using coupled ZnO/SnO2 photocatalysts," *Powder Technol.*, vol. 246, pp. 137–143, 2013, doi: 10.1016/j.powtec.2013.04.033.
- [121] G. Yang, Z. Yan, and T. Xiao, "Preparation and characterization of SnO2 /ZnO/TiO2 composite semiconductor with enhanced photocatalytic activity," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 22, pp. 8704–8712, 2012, doi: 10.1016/j.apsusc.2012.05.078.
- [122] Y. Liu, G. Zhu, J. Chen, H. Xu, X. Shen, and A. Yuan, "Co3O4/ZnO nanocomposites for gas-sensing applications," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 265, pp. 379–384, 2013, doi: 10.1016/j.apsusc.2012.11.016.
- [123] P. Fageria, S. Gangopadhyay, and S. Pande, "Synthesis of ZnO/Au and ZnO/Ag Nanoparticles and Their Photocatalytic Application Using UV and Visible Light," *RSC Adv.*, vol. 4, pp. 24962–24972, 2014, doi: 10.1039/C4RA03158J.
- [124] A. Sadollahkhani, I. Kazeminezhad, J. Lu, O. Nur, L. Hultman, and M. Willander, "Synthesis, structural characterization and photocatalytic application of ZnO@ZnS core-shell nanoparticles," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 70, pp. 36940–36950, 2014, doi: 10.1039/c4ra05247a.
- [125] H. Wang and C. Xie, "The effects of oxygen partial pressure on the microstructures and photocatalytic property of ZnO nanoparticles," *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 40, no. 8, pp. 2724–2729, 2008, doi: 10.1016/j.physe.2007.12.012.
- [126] D. Lehr, M. Luka, M. R. Wagner, M. Bügler, A. Hoffmann, and S. Polarz, "Band-gap engineering of zinc oxide colloids via lattice substitution with sulfur leading to materials with advanced properties for optical applications like full inorganic UV protection," *Chem. Mater.*, vol. 24, no. 10, pp. 1771–1778, 2012, doi: 10.1021/cm300239q.
- [127] J. Glatz-Reichenbach, B. Meyer, R. Strümpler, P. Kluge-Weiss, and F. Greuter, "New low-voltage varistor composites," J. Mater. Sci., vol. 31, no. 22, pp. 5941–5944, 1996, doi: 10.1007/BF01152143.
- [128] G. D. Mahan, L. M. Levinson, and H. R. Philipp, "Theory of conduction in ZnO varistors," J. Appl. Phys., vol. 50, no. 4, pp. 2799–2812, 1979, doi: 10.1063/1.326191.
- [129] J. Wong, "Microstructure and phase transformation in a highly non-Ohmic metal oxide varistor ceramic," *J. Appl. Phys.*, vol. 46, no. 4, pp. 1653–1659, 1975, doi: 10.1063/1.321768.
- [130] P. J. Lu, S. C. Huang, Y. P. Chen, L. C. Chiueh, and D. Y. C. Shih, "Analysis of titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in cosmetics," *J. Food Drug Anal.*, vol. 23, no. 3, pp. 587–594, 2015, doi: 10.1016/j.jfda.2015.02.009.
- [131] N. A. Monteiro-Riviere, K. Wiench, R. Landsiedel, S. Schulte, A. O. Inman, and J. E. Riviere, "Safety evaluation of sunscreen formulations containing titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in UVB sunburned skin: An In vitro and in vivo study," *Toxicol. Sci.*, vol. 123, no. 1, pp. 264–280, 2011, doi: 10.1093/toxsci/kfr148.
- [132] F. Tuomisto, K. Saarinen, D. C. Look, and G. C. Farlow, "Introduction and recovery of point defects in electron-irradiated ZnO," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 72, no. 8, pp. 1–11, 2005, doi: 10.1103/PhysRevB.72.085206.

- [133] J. F. Cordaro, C. E. Shipway, and J. T. Schott, "Radiation hardness of zinc oxide varistors," *J. Appl. Phys.*, vol. 61, no. 1, pp. 429–431, 1987, doi: 10.1063/1.338842.
- [134] J. Pasquet *et al.*, "Antimicrobial activity of zinc oxide particles on five micro-organisms of the Challenge Tests related to their physicochemical properties," *Int. J. Pharm.*, vol. 460, no. 1–2, pp. 92–100, 2014, doi: 10.1016/j.ijpharm.2013.10.031.
- [135] A. Arad, D. Mimouni, D. Ben-Amitai, A. Zeharia, and M. Mimouni, "Efficacy of topical application of eosin compared with zinc oxide paste and corticosteroid cream for diaper dermatitis," *Dermatology*, vol. 199, no. 4, pp. 319–322, 1999, doi: 10.1159/000018282.
- [136] H. Ma, P. L. Williams, and S. A. Diamond, "Ecotoxicity of manufactured ZnO nanoparticles A review," *Environ. Pollut.*, vol. 172, pp. 76–85, 2013, doi: 10.1016/j.envpol.2012.08.011.
- [137] S. Yamabi and H. Imai, "Growth conditions for wurtzite zinc oxide films in aqueous solutions," J. Mater. Chem., vol. 12, no. 12, pp. 3773–3778, 2002, doi: 10.1039/b205384e.
- [138] G. Bisht and S. Rayamajhi, "ZnO Nanoparticles: A Promising Anticancer Agent," *Nanobiomedicine*, vol. 3, no. 9, pp. 1–11, 2016, doi: 10.5772/63437.
- [139] W. H. De Jong and J. B. Paul, "Drug delivery and nanoparticles : Applications and hazards," Int. J. Nanomedicine, vol. 3, no. 2, pp. 133–149, 2008.
- [140] D. Kundu, C. Hazra, A. Chatterjee, A. Chaudhari, and S. Mishra, "Extracellular biosynthesis of zinc oxide nanoparticles using Rhodococcus pyridinivorans NT2: Multifunctional textile finishing, biosafety evaluation and in vitro drug delivery in colon carcinoma," *J. Photochem. Photobiol. B Biol.*, vol. 140, pp. 194–204, 2014, doi: 10.1016/j.jphotobiol.2014.08.001.
- [141] A. Kumar Rai, L. Tuan Anh, C. J. Park, and J. Kim, "Electrochemical study of NiO nanoparticles electrode for application in rechargeable lithium-ion batteries," *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 6, pp. 6611– 6618, 2013, doi: 10.1016/j.ceramint.2013.01.097.
- [142] T. Nathan, A. Aziz, A. F. Noor, and S. R. S. Prabaharan, "Nanostructured NiO for electrochemical capacitors: Synthesis and electrochemical properties," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 12, no. 7–8, pp. 1003–1009, 2008, doi: 10.1007/s10008-007-0465-3.
- [143] J. Liu, J. Jiang, M. Bosman, and H. J. Fan, "Three-dimensional tubular arrays of MnO2-NiO nanoflakes with high areal pseudocapacitance," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 6, pp. 2419–2426, 2012, doi: 10.1039/c1jm14804d.
- [144] M. Mamak, N. Coombs, and G. A. Ozin, "Mesoporous nickel-yttria-zirconia fuel cell materials," *Chem. Mater.*, vol. 13, no. 10, pp. 3564–3570, 2001, doi: 10.1021/cm001259j.
- [145] X. Wang, J. Song, L. Gao, J. Jin, H. Zheng, and Z. Zhang, "Optical and electrochemical properties of nanosized NiO via thermal decomposition of nickel oxalate nanofibres," *Nanotechnology*, vol. 16, no. 1, pp. 37–39, 2005, doi: 10.1088/0957-4484/16/1/009.
- [146] E. Maciak and Z. Opilski, "Transition metal oxides covered Pd film for optical H2 gas detection," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 23, pp. 8351–8355, 2007, doi: 10.1016/j.tsf.2007.03.022.
- [147] C. Yu, L. Zhang, J. Shi, J. Zhao, J. Gao, and D. Yan, "A simple template-free strategy to synthesize nanoporous manganese and nickel oxides with narrow pore size distribution, and their electrochemical properties," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 18, no. 10, pp. 1544–1554, 2008, doi: 10.1002/adfm.200701052.
- [148] N. Li et al., "Double-layered NiO photocathodes for p-Type DSSCs with record IPCE," Adv. Mater., vol. 22, no. 15, pp. 1759–1762, 2010, doi: 10.1002/adma.200903151.
- [149] F. Chen *et al.*, "Self-assembly of NiO nanoparticles in lignin-derived mesoporous carbons for supercapacitor applications," *Green Chem.*, vol. 15, no. 11, pp. 3057–3063, 2013, doi: 10.1039/c3gc41080c.
- [150] A. S. Bhatt *et al.*, "Optical and Electrochemical Applications of Li-Doped NiO Nanostructures Synthesized via Facile Microwave Technique," *Materials (Basel).*, vol. 13, no. 13, pp. 1–17, 2020, doi: 10.3390/ma13132961.
- [151] J. H. Kim, S. H. Kang, K. Zhu, J. Y. Kim, N. R. Neale, and A. J. Frank, "Ni-NiO core-shell inverse opal

electrodes for supercapacitors," Chem. Commun., vol. 47, no. 18, pp. 5214–5216, 2011, doi: 10.1039/c0cc05191h.

- [152] F. I. Dar, K. R. Moonooswamy, and M. Es-Souni, "Morphology and property control of NiO nanostructures for supercapacitor applications," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–7, 2013, doi: 10.1186/1556-276X-8-363.
- [153] K.-W. Nam, E.-S. Lee, J.-H. Kim, Y.-H. Lee, and K.-B. Kim, "Synthesis and Electrochemical Investigations of Ni1-xO Thin Films and Ni1-xO on Three-Dimensional Carbon Substrates for Electrochemical Capacitors," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, no. 11, pp. A2123–A2129, 2005, doi: 10.1149/1.2039647.
- [154] W. Yu *et al.*, "Performance improvement of inverted polymer solar cells thermally evaporating nickel oxide as an anode buffer layer," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 98, pp. 212–215, 2012, doi: 10.1016/j.solmat.2011.11.011.
- [155] T. Ripolles-Sanchis, A. Guerrero, E. Azaceta, R. Tena-Zaera, and G. Garcia-Belmonte, "Electrodeposited NiO anode interlayers: Enhancement of the charge carrier selectivity in organic solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 117, pp. 564–568, 2013, doi: 10.1016/j.solmat.2013.07.020.
- [156] N. Ratshilivha, M. D. Awouafack, E. S. du Toit, and J. N. Eloff, "The variation in antimicrobial and antioxidant activities of acetone leaf extracts of 12 Moringa oleifera (Moringaceae) trees enables the selection of trees with additional uses," *South African J. Bot.*, vol. 92, pp. 59–64, 2014, doi: 10.1016/j.sajb.2014.02.002.
- [157] B. Padayachee and H. Baijnath, "An overview of the medicinal importance of Moringaceae," J. Med. Plants Res., vol. 6, no. 48, pp. 5831–5839, 2012, doi: 10.5897/JMPR12.1187.
- [158] D. I. Sánchez-Machado, J. A. Núñez-Gastélum, C. Reyes-Moreno, B. Ramírez-Wong, and J. López-Cervantes, "Nutritional quality of edible parts of Moringa oleifera," *Food Anal. Methods*, vol. 3, no. 3, pp. 175–180, 2010, doi: 10.1007/s12161-009-9106-z.
- [159] D. P. Lettre, G. Mishra, P. Singh, R. Verma, S. Kumar, and S. Srivastav, "Traditional uses, phytochemistry and pharmacological properties of Moringa oleifera plant : An overview," vol. 3, no. 2, pp. 141–164, 2011.
- [160] N. Z. A. Rani, K. Husain, and E. Kumolosasi, "Moringa genus: A review of phytochemistry and pharmacology," *Front. Pharmacol.*, vol. 9, no. FEB, pp. 1–26, 2018, doi: 10.3389/fphar.2018.00108.
- [161] C. A. A. Rocha-Filho et al., "Assessment of toxicity of Moringa oleifera flower extract to Biomphalaria glabrata, Schistosoma mansoni and Artemia salina," *Chemosphere*, vol. 132, pp. 188–192, 2015, doi: 10.1016/j.chemosphere.2015.03.041.
- [162] M. C. Moura *et al.*, "Preparations of Moringa Oleifera Flowers to Treat Contaminated Water," *Adv. Environ. Res.*, vol. 21, pp. 269–285, 2011.
- [163] T. M. Kalappurayil and B. P. Joseph, "A Review of Pharmacognostical Studies on Moringa oleifera Lam. flowers," *Pharmacogn. J.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–7, 2016, doi: 10.5530/pj.2017.1.1.
- [164] L. Inbathamizh and E. Padmini, "Effect of geographical properties on the phytochemical composition and antioxidant potential of Moringa oleifera flowers.," *Bio Med Rx.*, vol. 1, no. 3, pp. 239–247, 2013.
- [165] S. Vyas, S. Kachhwaha, and S. L. Kothari, "Comparative analysis of phenolic contents and total antioxidant capacity of Moringa oleifera Lam.," *Pharmacogn. J.*, vol. 7, no. 1, pp. 44–51, 2015, doi: 10.5530/pj.2015.7.5.
- [166] K. Ahmed, R. Banik, M. Hossain, and I. Jahan, "Vitamin C (L-ascorbic Acid) Content in Different Parts of Moringa oleifera Grown in Bangladesh," *Am. Chem. Sci. J.*, vol. 11, no. 1, pp. 1–6, 2016, doi: 10.9734/acsj/2016/21119.
- [167] I. Inbathamizh and E. Padmini, "Gas Chromatography-Mass Spectrometric analyses of methanol extract of Moringa oleifera flowers," *Int. J. Chem. Anal. Sci.*, vol. 3, no. 5, pp. 1394–1397, 2012.
- [168] J. A. Pino, "Floral Scent Composition of Moringa oleifera Lam," J. Essent. Oil-Bearing Plants, vol. 16, no. 3, pp. 315–317, 2013, doi: 10.1080/0972060X.2013.813189.

- [169] N. K. Amaglo *et al.*, "Profiling selected phytochemicals and nutrients in different tissues of the multipurpose tree Moringa oleifera L., grown in Ghana," *Food Chem.*, vol. 122, no. 4, pp. 1047–1054, 2010, doi: 10.1016/j.foodchem.2010.03.073.
- [170] H. M. Ghazali and A. S. Mohammed, *Moringa (Moringa oleifera) Seed Oil: Composition, Nutritional Aspects, and Health Attributes.* Elsevier Inc., 2011.
- [171] A. P. Guevara et al., "An antitumor promoter from Moringa oleifera Lam.," Mutat Res Genet Toxicol Env. Mutagen, vol. 440, no. 2, pp. 181–188, 1999, doi: 10.1016/S1383-5718(99)00025-X.
- [172] F. M. Dayrit, A. D. Alcantar, and I. M. Villasenor, "Studies on Moringa oleifera seeds part I. The antibiotic compound and its deactivation in aqueous solution," *Philip J Sci*, vol. 119, no. 1, pp. 23–32, 1990.
- [173] O. A. Oluduro, B. I. Aderiye, J. D. Connoly, E. T. Akintayo, and O. Famurewa, "Characterization and antimicrobial activity of 4-(β-d-glucopyranosyl-1→4-α-l-rhamnopyranosyloxy)-benzyl thiocarboxamide; a novel bioactive compound from Moringa oleifera seed extract," *Folia Microbiol. (Praha).*, vol. 55, no. 5, pp. 422–426, 2010.
- [174] R. N. Bennett *et al.*, "Profiling glucosinolates and phenolics in vegetative and reproductive tissues of the multi-purpose trees Moringa oleifera L. (Horseradish tree) and Moringa stenopetala L.," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 51, no. 12, pp. 3546–3553, 2003, doi: 10.1021/jf0211480.
- [175] G. M. Memon, S. A. Memon, and A. R. Memon, "Isolation and structure elucidation of moringyne, a new glycoside from the seeds of Moringa oleifera," *Pak J Sci Ind Res.*, vol. 28, no. 1, pp. 7–9, 1985.
- [176] G. K. Memon and L. M. Khatri, "Isolation and spectroscopic studies of mono-palmitic, di-oleic triglyceride from seeds of Moringa oleifera Lam.," *Pak J Sci Ind Res.*, vol. 30, no. 5, pp. 393–395, 1987.
- [177] B. R. Goyal, B. B. Agrawal, R. K. Goyal, and A. A. Mehta, "Phyto-pharmacology of Moringa oleifera Lam. An overview," *Nat. Prod. Radiance*, vol. 6, no. 4, pp. 347–353, 2007.
- [178] F. Anwar and M. I. Bhanger, "Analytical Characterization of Moringa oleifera Seed Oil Grown in Temperate Regions of Pakistan," J. Agric. Food Chem., vol. 51, no. 22, pp. 6558–6563, 2003, doi: 10.1021/jf0209894.
- [179] M. Sulaiman and F. A. Manan, "Analysis of total phenolics, tannins and flavonoids from Moringa oleifera seed extract," J. Chem. Pharm. Res., vol. 7, no. 1, pp. 132–135, 2015.
- [180] B. N. Singh *et al.*, "Oxidative DNA damage protective activity, antioxidant and anti-quorum sensing potentials of Moringa oleifera," *Food Chem. Toxicol.*, vol. 47, no. 6, pp. 1109–1116, 2009, doi: 10.1016/j.fct.2009.01.034.
- [181] C. Y. Ragasa, V. A. S. Ng, and C.-C. Shen, "Chemical Constituents of Moringa oleifera Lam. Seeds," *Int. J. Pharmacogn. Phytochem. Res.*, vol. 8, no. 3, pp. 495–498, 2016.
- [182] O. S. Ijarotimi, O. A. Adeoti, and O. Ariyo, "Comparative study on nutrient composition, phytochemical, and functional characteristics of raw, germinated, and fermented Moringa oleifera seed flour," *Food Sci. Nutr.*, vol. 1, no. 6, pp. 452–463, 2013, doi: 10.1002/fsn3.70.
- [183] L. O. A. Manguro and P. Lemmen, "Phenolics of Moringa oleifera leaves," Nat. Prod. Res. Former. Nat. Prod. Lett., vol. 21, no. 1, pp. 56–68, 2007, doi: 10.1080/14786410601035811.
- [184] A. Leone *et al.*, "Nutritional Characterization and Phenolic Profiling of Moringa oleifera Leaves Grown in Chad, Sahrawi Refugee Camps, and Haiti," *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 16, no. 8, pp. 18923–18937, 2015, doi: 10.3390/ijms160818923.
- [185] K. T. Mahmood, T. Mugal, and I. U. Haq, "Moringa oleifera: A natural gift-a review," J. Pharm. Sci. Res., vol. 2, no. 11, pp. 775–781, 2010.
- [186] J. O. Popoola and O. O. Obembe, "Local knowledge, use pattern and geographical distribution of Moringa oleifera Lam. (Moringaceae) in Nigeria," *J. Ethnopharmacol.*, vol. 150, pp. 682–691, 2013, doi: 10.1016/j.jep.2013.09.043.
- [187] K. Bassey, A. Semenya, M. Mabowe, and M. Mabuza, "South African Moringa oleifera Lam : a Review of its Phytochemistry, Commercialization and Quality Control," *Int. J. Med. Plants Nat. Prod.*, vol. 4,

no. 4, pp. 5-35, 2018, doi: 10.20431/2454-7999.0404002.

- [188] P. Siddhuraju and K. Becker, "Antioxidant properties of various solvent extracts of total phenolic constituents from three different agroclimatic origins of drumstick tree (Moringa oleifera Lam.) leaves," J. Agric. Food Chem., vol. 51, no. 8, pp. 2144–2155, 2003, doi: 10.1021/jf020444+.
- [189] A. Cáceres, A. Saravia, S. Rizzo, L. Zabala, E. De Leon, and F. Nave, "Pharmacologie properties of Moringa oleifera. 2: Screening for antispasmodic, antiinflammatory and diuretic activity," J. Ethnopharmacol., vol. 36, no. 3, pp. 233–237, 1992, doi: 10.1016/0378-8741(92)90049-W.
- [190] S. Lalas and J. Tsaknis, "Extraction and identification of natural antioxidant from the seeds of the Moringa oleifera tree variety of Malawi," *JAOCS, J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 79, no. 7, pp. 677–683, 2002, doi: 10.1007/s11746-002-0542-2.
- [191] A. Caceres, O. Cabrera, M. Ofelia, M. Patricia, and M. Patricia, "Pharmacological properties of Moringa oleifera. 1: Preliminary screening for antimicrobial activity," *J. Ethnopharmacol.*, vol. 33, no. 3, pp. 213–216, 1991, doi: 10.1016/0378-8741(91)90078-R.
- [192] A. Leone, A. Spada, A. Battezzati, A. Schiraldi, J. Aristil, and S. Bertoli, "Cultivation, genetic, ethnopharmacology, phytochemistry and pharmacology of Moringa oleifera leaves: An overview," *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 16, no. 6, pp. 12791–12835, 2015, doi: 10.3390/ijms160612791.
- [193] K. B. Aney, J.S; Rashmi Tambe, Maushumi Kulkarni, "Pharmacological And Pharmaceutical Potential Of Moringa oleifera: A Review," J. Pharm. Res., vol. 2, no. 9, pp. 1424–1426, 2009, [Online]. Available: http://jprsolutions.info/newfiles/journal-file-56b3fecbe505c6.43079591.pdf.
- [194] P. C. Paula *et al.*, "Insulin-like plant proteins as potential innovative drugs to treat diabetes—The Moringa oleifera case study," *N. Biotechnol.*, vol. 39, no. Part A, pp. 99–109, 2017, doi: 10.1016/j.nbt.2016.10.005.
- [195] M. Vijayarajan and M. R. Pandian, "Cytotoxicity of Methanol and Acetone Root Bark Extracts of Moringa concanensis against A549, Hep-G2 and HT-29 Cell Lines," vol. 5, no. 3, pp. 45–49, 2016.
- [196] S. M. Mangale, S. G. Chonde, a S. Jadhav, and P. D. Raut, "Study of Moringa oleifera (Drumstick) seed as natural Absorbent and Antimicrobial agent for River water treatment," J. Nat. Prod. Plant Resourse, vol. 2, no. 1, pp. 89–100, 2012, doi: 2231-3184.
- [197] S. Suhartini, N. Hidayat, and E. Rosaliana, "Influence of powdered Moringa oleifera seeds and natural filter media on the characteristics of tapioca starch wastewater," *Int. J. Recycl. Org. Waste Agric.*, vol. 2, no. 1, pp. 1–11, 2013, doi: 10.1186/2251-7715-2-12.
- [198] A. Al-gheethi, R. Mohamed, A. Wurochekke, N. Nurulainee, J. Mas Rahayu, and M. Amir Hashim, "Efficiency of Moringa oleifera Seeds for Treatment of Laundry Wastewater," *MATEC Web Conf.*, vol. 103, pp. 1–8, 2017, doi: 10.1051/matecconf/20171030 6001.
- [199] A. Kabore, B. Savadogo, F. Rosillon, A. S. Traore, and D. Dianou, "Optimisation de l'efficacité des graines de moringa oleifera dans le traitement des eaux de consommation en Afrique sub-saharienne : Cas des eaux du Burkina Faso," *Rev. des Sci. l'eau*, vol. 26, no. 3, pp. 209–220, 2013, doi: 10.7202/1018786ar.
- [200] V. Bansal, D. Rautaray, A. Ahmad, and M. Sastry, "Biosynthesis of zirconia nanoparticles using the fungus Fusarium oxysporum," J. Mater. Chem., vol. 14, no. 22, pp. 3303–3305, 2004, doi: 10.1039/b407904c.
- [201] V. Bansal *et al.*, "Fungus-mediated biosynthesis of silica and titania particles," J. Mater. Chem., vol. 15, no. 26, pp. 2583–2589, 2005, doi: 10.1039/b503008k.
- [202] S. Basavaraja, S. D. Balaji, A. Lagashetty, A. H. Rajasab, and A. Venkataraman, "Extracellular biosynthesis of silver nanoparticles using the fungus Fusarium semitectum," *Mater. Res. Bull.*, vol. 43, no. 5, pp. 1164–1170, 2008, doi: 10.1016/j.materresbull.2007.06.020.
- [203] M. Mahdieh, A. Zolanvari, A. S. Azimee, and M. Mahdieh, "Green biosynthesis of silver nanoparticles by Spirulina platensis," *Sci. Iran.*, vol. 19, no. 3, pp. 926–929, 2012, doi: 10.1016/j.scient.2012.01.010.
- [204] K. Chitra and G. Annadurai, "Antibacterial activity of pH-dependent biosynthesized silver nanoparticles against clinical pathogen," *Biomed Res. Int.*, vol. 2014, pp. 1–6, 2014, doi: 10.1155/2014/725165.

- [205] U. Kumar *et al.*, "Extracellular bacterial synthesis of protein-functionalized ferromagnetic Co3O4 nanocrystals and imaging of self-organization of bacterial cells under stress after exposure to metal ions," *Chem. Mater.*, vol. 20, no. 4, pp. 1484–1491, 2008, doi: 10.1021/cm702727x.
- [206] S. Lee, C. Mao, C. E. Flynn, and A. M. Belcher, "Ordering of Quantum Dots Using Genetically Engineered Viruses," Cambridge, 2002.
- [207] S. Iravani, "Green synthesis of metal nanoparticles using plants," Green Chem., vol. 13, no. 10, pp. 2638–2650, 2011, doi: 10.1039/c1gc15386b.
- [208] M. Shah, D. Fawcett, S. Sharma, S. K. Tripathy, and G. E. J. Poinern, "Green Synthesis of Metallic Nanoparticles via Biological Entities," *Materials (Basel)*., vol. 8, pp. 7278–7308, 2015, doi: 10.3390/ma8115377.
- [209] S. Prabhu and E. K. Poulose, "Silver nanoparticles: mechanism of antimicrobial action, synthesis, medical applications, and toxicity effects," *Int. Nano Lett.*, vol. 2, no. 32, pp. 1–10, 2012.
- [210] V. Ganesan, M. Hariram, S. Vivekanandhan, and S. Muthuramkumar, "Periconium sp. (endophytic fungi) extract mediated sol-gel synthesis of ZnO nanoparticles for antimicrobial and antioxidant applications," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 105, no. January 2020, p. 104739, 2020, doi: 10.1016/j.mssp.2019.104739.
- [211] N. Jain, A. Bhargava, J. C. Tarafdar, S. K. Singh, and J. Panwar, "A biomimetic approach towards synthesis of zinc oxide nanoparticles," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 97, no. 2, pp. 859–869, 2013, doi: 10.1007/s00253-012-3934-2.
- [212] N. Zikalala, K. Matshetshe, S. Parani, and O. S. Oluwafemi, "Biosynthesis protocols for colloidal metal oxide nanoparticles," *Nano-Structures and Nano-Objects*, vol. 16, no. July, pp. 288–299, 2018, doi: 10.1016/j.nanoso.2018.07.010.
- [213] M. R. Salvadori, C. A. O. Nascimento, and B. Corrêa, "Nickel oxide nanoparticles film produced by dead biomass of filamentous fungus," *Sci. Rep.*, vol. 4, no. 6404, pp. 1–6, 2014, doi: 10.1038/srep06404.
- [214] M. R. Salvadori, R. A. Ando, C. A. O. Nascimento, and B. Corrêa, "Extra and intracellular synthesis of nickel oxide nanoparticles mediated by dead fungal biomass," *PLoS One*, vol. 10, no. 6, pp. 1–15, 2015, doi: 10.1371/journal.pone.0129799.
- [215] F. E. Atalay, D. Asma, H. Kaya, A. Bingol, and P. Yaya, "Synthesis of NiO nanostructures using Cladosporium cladosporioides fungi for energy storage applications," *Nanomater. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 1, pp. 1–6, 2016, doi: 10.5772/63569.
- [216] M. Kumaresan, K. Vijai Anand, K. Govindaraju, S. Tamilselvan, and V. Ganesh Kumar, "Seaweed Sargassum wightii mediated preparation of zirconia (ZrO2) nanoparticles and their antibacterial activity against gram positive and gram negative bacteria," *Microb. Pathog.*, vol. 124, no. March, pp. 311–315, 2018, doi: 10.1016/j.micpath.2018.08.060.
- [217] S. Nagarajan and K. Arumugam Kuppusamy, "Extracellular synthesis of zinc oxide nanoparticle using seaweeds of gulf of Mannar, India," J. Nanobiotechnology, vol. 11, no. 1, pp. 1–11, 2013, doi: 10.1186/1477-3155-11-39.
- [218] M. Francavilla *et al.*, "Efficient and simple reactive milling preparation of photocatalytically active porous ZnO nanostructures using biomass derived polysaccharides," *Green Chem.*, vol. 16, no. 5, pp. 2876–2885, 2014, doi: 10.1039/C3GC42554A.
- [219] S. Azizi, M. B. Ahmad, F. Namvar, and R. Mohamad, "Green biosynthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles using brown marine macroalga Sargassum muticum aqueous extract," *Mater. Lett.*, vol. 116, no. 2, pp. 275–277, 2014, doi: 10.1016/j.matlet.2013.11.038.
- [220] M. Shah, D. Fawcett, S. Sharma, and S. K. Tripathy, "Green Synthesis of Metallic Nanoparticles via Biological Entities," *Materials (Basel).*, vol. 8, pp. 7278–7308, 2015, doi: 10.3390/ma8115377.
- [221] N. Matinise, X. G. Fuku, K. Kaviyarasu, N. Mayedwa, and M. Maaza, "ZnO nanoparticles via Moringa oleifera green synthesis : Physical properties & mechanism of formation," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 406, pp. 339–347, 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.01.219.
- [222] A. O. Kane, B. D. Ngom, O. Sakho, S. Zongo, N. M. Ndiaye, and C. L. Ndlangamandla, "Biosynthesis

of ZnO Nanoparticles by Adansonia Digitata Leaves Dye Extract : Structural and Physical Properties," *MRS Adv.*, vol. 3, no. 42–43, pp. 2487–2497, 2018, doi: 10.1557/adv.2018.

- [223] S. Karthik, P. Siva, K. Shanmugam, and R. Suriyaprabha, "Acalypha indica mediated green synthesis of ZnO nanostructures under differential thermal treatment: Effect on textile coating, hydrophobicity, UV resistance, and antibacterial activity," *Adv. Powder Technol.*, vol. 28, no. 12, pp. 3184–3194, 2017, doi: 10.1016/j.apt.2017.09.033.
- [224] A. Diallo, B. D. Ngom, E. Park, and M. Maaza, "Green synthesis of ZnO nanoparticles by Aspalathus linearis : Structural & optical properties," *J. Alloys Compd.*, vol. 646, pp. 425–430, 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.05.242.
- [225] X. Fuku, A. Diallo, and M. Maaza, "Nanoparticles through Green Process of Punica granatum L . and Their Antibacterial Activities," *Int. J. Electrochem.*, vol. 2016, pp. 1–10, 2016, doi: 10.1155/2016/4682967.
- [226] A. T. Khalil *et al.*, "Sageretia thea (Osbeck.) mediated synthesis of zinc oxide nanoparticles and its biological applications," *Nanomedicine*, vol. 12, no. 15, pp. 1767–1789, 2017, doi: 10.2217/nnm-2017-0124.
- [227] F. T. Thema, E. Manikandan, A. Gurib-fakim, and M. Maaza, "Single phase Bunsenite NiO nanoparticles green synthesis by Agathosma betulina natural extract," *J. Alloys Compd.*, vol. 657, no. February, pp. 655–661, 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.09.227.
- [228] F. T. Thema, P. Beukes, A. Gurib-fakim, and M. Maaza, "Green synthesis of Monteponite CdO nanoparticles by Agathosma betulina natural extract," *J. Alloys Compd.*, vol. 646, no. October, pp. 1043– 1048, 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.05.279.
- [229] E. Ismail, A. Diallo, M. Khenfouch, S. M. Dhlamini, and M. Maaza, "RuO2 nanoparticles by a novel green process via Aspalathus linearis natural extract & their water splitting response," J. Alloys Compd., vol. 662, no. March, pp. 283–289, 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.11.234.
- [230] A. Talha, M. Ovais, I. Ullah, and M. Ali, "Physical properties, biological applications and biocompatibility studies on biosynthesized single phase cobalt oxide (Co3O4) nanoparticles via Sageretia thea (Osbeck.)," *Arab. J. Chem.*, vol. 13, no. 1, pp. 606–619, 2017, doi: 10.1016/j.arabjc.2017.07.004.
- [231] M. Sathishkumar, K. Sneha, and Y. Yun, "Green fabrication of zirconia nano-chains using novel Curcuma longa tuber extract," *Mater. Lett.*, vol. 98, pp. 242–245, 2013, doi: 10.1016/j.matlet.2013.02.036.
- [232] S. Shanthi and S. S. N. Tharani, "Green Synthesis of Zirconium Dioxide (ZrO2) Nano Particles Using Acalypha Indica Leaf Extract," *Int. J. Eng. Appl. Sci.*, vol. 3, no. 4, pp. 23–25, 2016.
- [233] R. D. A. Jalill, M. M. H. M. Jawad, and A. N. Abd, "Plants extracts as green synthesis of zirconium oxide nanoparticles," J. Genet. Environ. Resour. Conserv., vol. 5, no. 1, pp. 6–23, 2017.
- [234] J. M. Lagaron, M. J. Ocio, and A. Lopez-Rubio, *antimicrobial polymers*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2012.
- [235] S. Gowri, R. R. Gandhi, and M. Sundrarajan, "Structural, Optical, Antibacterial and Antifungal Properties of Zirconia Nanoparticles by Biobased Protocol," *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 30, no. 8, pp. 782–790, 2014, doi: 10.1016/j.jmst.2014.03.002.
- [236] A. Majedi, A. Abbasi, and F. Davar, "Green synthesis of zirconia nanoparticles using the modified Pechini method and characterization of its optical and electrical properties," J. Sol-Gel Sci. Technol., vol. 77, pp. 542–552, 2015, doi: 10.1007/s10971-015-3881-3.
- [237] F. Davar, A. Hassankhani, and M. R. Loghman-Estarki, "Controllable synthesis of metastable tetragonal zirconia nanocrystals using citric acid assisted sol-gel method," *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 3, pp. 2933– 2941, 2013, doi: 10.1016/j.ceramint.2012.09.067.
- [238] S. Balaji, B. K. Mandal, S. Ranjan, N. Dasgupta, and R. Chidambaram, "Nano-zirconia Evaluation of its antioxidant and anticancer activity," *J. Photochem. Photobiol. B Biol.*, vol. 170, no. May, pp. 125– 133, 2017, doi: 10.1016/j.jphotobiol.2017.04.004.

- [239] R. Vennila et al., "Biosynthesis of ZrO Nanoparticles and Its Natural Dye Sensitized Solar Cell Studies," *Mater. Today Proc.*, vol. 5, no. 2, pp. 8691–8698, 2018, doi: 10.1016/j.matpr.2017.12.295.
- [240] V. S. Saraswathi and K. Santhakumar, "Photocatalytic activity against azo dye and cytotoxicity on MCF-7 cell lines of zirconium oxide nanoparticle mediated using leaves of Lagerstroemia speciosa," J. Photochem. Photobiol. B Biol., vol. 169, no. April, pp. 47–55, 2017, doi: 10.1016/j.jphotobiol.2017.02.023.
- [241] N. Matinise *et al.*, "Zinc zirconate (ZnZrO3) nanocomposites bimetallic designed by green synthesis via Moringa Olefeira extract for high-performance electrochemical applications," *Mater. Today Proc.*, no. xxxx, 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2020.04.743.
- [242] C. Kaya, "Nanostructured ceramic powders by hydrothermal synthesis and their applications," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 54, no. 1–2, pp. 37–49, 2002, doi: 10.1016/S1387-1811(02)00334-7.
- [243] A. Behbahani, S. Rowshanzamir, and A. Esmaeilifar, "Hydrothermal synthesis of zirconia nanoparticles from commercial zirconia," *Procedia Eng.*, vol. 42, no. August, pp. 908–917, 2012, doi: 10.1016/j.proeng.2012.07.483.
- [244] K. G. Kanade, J. O. Baeg, S. K. Apte, T. L. Prakash, and B. B. Kale, "Synthesis and characterization of nanocrystallined zirconia by hydrothermal method," *Mater. Res. Bull.*, vol. 43, no. 3, pp. 723–729, 2008, doi: 10.1016/j.materresbull.2007.03.025.
- [245] R. Chintaparty and N. R. Reddy, "Effect of precursor on optical, dielectric properties of zirconia crystalline powder prepared by hydrothermal method," vol. 7, no. 3, pp. 235–238, 2016, doi: 10.5185/amlett.2016.6120.
- [246] S. L. Jangra *et al.*, "Antimicrobial Activity of Zirconia (ZrO2) Nanoparticles and Zirconium Complexes," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 12, no. 9, pp. 7105–7112, 2012, doi: 10.1166/jnn.2012.6574.
- [247] T. Devillers, "Etude des propriétés physiques des phases de Ge1–xMnx ferromagnétiques pour l'électronique de spin," Université Joseph-Fourier- Grenoble I, 2009.
- [248] A. C. Nwanya et al., "Maize (Zea mays L.) fresh husk mediated biosynthesis of copper oxides: Potentials for pseudo capacitive energy storage," *Electrochim. Acta*, vol. 301, pp. 436–448, 2019, doi: 10.1016/j.electacta.2019.01.186.
- [249] W. Gieszczyk et al., "Thermoluminescence Enhancement of LiMgPO4 for," Materials (Basel)., vol. 12, no. 18, 2019, doi: :10.3390/ma12182861.
- [250] E. F. A. Zeid, I. A. Ibrahem, A. M. Ali, and W. A. A. Mohamed, "The effect of CdO content on the crystal structure, surface morphology, optical properties and photocatalytic efficiency of p-NiO/n-CdO nanocomposite," *Results Phys.*, vol. 12, no. December, pp. 562–570, 2019, doi: 10.1016/j.rinp.2018.12.009.
- [251] A. N. Abd, R. S. Ali, and A. A. Hussein, "Fabrication And Characterization Of Nickel Heterojunction Oxide Nanoparticles/Silicon," J. Multidiscip. Eng. Sci. Stud., vol. 2, no. 4, pp. 434–440, 2016.
- [252] K. Kaviyarasu *et al.*, "Antiproliferative effects on human lung cell lines A549 activity of cadmium selenide nanoparticles extracted from cytotoxic effects : Investigation of bio-electronic application," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 76, pp. 1012–1025, 2017, doi: 10.1016/j.msec.2017.03.210.
- [253] G. K. Williamson and R. E. Smallman, "III. Dislocation densities in some annealed and cold-worked metals from measurements on the X-ray Debye-Scherrer spectrum," *Philos. Mag.*, vol. 1, no. 1, pp. 34– 46, 1956, doi: 10.1080/14786435608238074.
- [254] A. A. Mariam et al., "Bio-synthesis of NiO and Ni nanoparticles and their characterization," Dig. J. Nanomater. Biostructures, vol. 9, no. 3, pp. 1007–1019, 2014, doi: 10.1093/jae/ejp002.
- [255] A. A. Ahmed, M. R. Hashim, and M. Rashid, "Control of the structural, electrical and optical properties of spin coated NiO films by varying precursor molarity," *Thin Solid Films*, vol. 690, no. September, p. 137554, 2019, doi: 10.1016/j.tsf.2019.137554.
- [256] A. T. Khalil et al., "Sageretia thea (Osbeck.) modulated biosynthesis of NiO nanoparticles and their in

vitro pharmacognostic, antioxidant and cytotoxic potential," *Artif. Cells, Nanomedicine Biotechnol.*, vol. 46, no. 4, pp. 838–852, 2018, doi: 10.1080/21691401.2017.1345928.

- [257] G. Anandha Babu, G. Ravi, T. Mahalingam, M. Kumaresavanji, and Y. Hayakawa, "Influence of microwave power on the preparation of NiO nanoflakes for enhanced magnetic and supercapacitor applications," *Dalt. Trans.*, vol. 44, no. 10, pp. 4485–4497, 2015, doi: 10.1039/c4dt03483j.
- [258] A. S. Adekunle *et al.*, "Comparative catalytic properties of Ni(OH)2 and NiO nanoparticles towards the degradation of nitrite (NO2-) and nitric oxide (NO)," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 9, no. 6, pp. 3008–3021, 2014, [Online]. Available: http://hdl.handle.net/11189/4548.
- [259] M. M. K. Motlagh, A. A. Youzbashi, and L. Sabaghzadeh, "Synthesis and characterization of Nickel hydroxide/oxide nanoparticles by the complexation-precipitation method," *Int. J. Phys. Sci.*, vol. 6, no. 6, pp. 1471–1476, 2011, doi: 10.5897/IJPS11.025.
- [260] R. L. Frost, D. L. Wain, W. N. Martens, and B. Jagannadha Reddy, "The molecular structure of selected minerals of the rosasite group - An XRD, SEM and infrared spectroscopic study," *Polyhedron*, vol. 26, no. 2, pp. 275–283, 2007, doi: 10.1016/j.poly.2006.05.046.
- [261] S. Suresh, S. Karthikeyan, P. Saravanan, and K. Jayamoorthy, "Comparison of antibacterial and antifungal activities of 5-amino-2-mercaptobenzimidazole and functionalized NiO nanoparticles," *Karbala Int. J. Mod. Sci.*, vol. 2, no. 3, pp. 188–195, 2016, doi: 10.1016/j.kijoms.2016.05.001.
- [262] M. Büschel, C. Stadler, C. Lambert, M. Beck, and J. Daub, "Heterocyclic quinones as core units for redox switches: UV-vis/NIR, FTIR spectroelectrochemistry and DFT calculations on the vibrational and electronic structure of the radical anions," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 484, no. 1, pp. 24–32, 2000, doi: 10.1016/S0022-0728(00)00037-1.
- [263] K. Kaviyarasu *et al.*, "Synthesis and characterization studies of NiO nanorods for enhancing solar cell efficiency using photon upconversion materials," *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 7, pp. 8385–8394, 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.02.054.
- [264] A. K. H. Bashir et al., "Biosynthesis of NiO nanoparticles for photodegradation of free cyanide solutions under ultraviolet light," J. Phys. Chem. Solids, vol. 134, no. May, pp. 133–140, 2019, doi: 10.1016/j.jpcs.2019.05.048.
- [265] S. J. Musevi, A. Aslani, H. Motahari, and H. Salimi, "Offer a novel method for size appraise of NiO nanoparticles by PL analysis: Synthesis by sonochemical method," *J. Saudi Chem. Soc.*, vol. 20, no. 3, pp. 245–252, 2016, doi: 10.1016/j.jscs.2012.06.009.
- [266] A. Gorschluter and H. Merz, "Localized d-d excitations in NiO(100) and CoO(100)," Am. Phys. Soc., vol. 49, no. 24, pp. 17293–17302, 1994, doi: 10.1103/PhysRevB.49.17293.
- [267] S. S. Alias, A. B. Ismail, and A. A. Mohamad, "Effect of pH on ZnO nanoparticle properties synthesized by sol-gel centrifugation," *J. Alloys Compd.*, vol. 499, no. 2, pp. 231–237, 2010, doi: 10.1016/j.jallcom.2010.03.174.
- [268] P. Chand, A. Gaur, and A. Kumar, "Structural and optical properties of ZnO nanoparticles synthesized at different pH values," J. Alloys Compd., vol. 539, pp. 174–178, 2012, doi: 10.1016/j.jallcom.2012.05.104.
- [269] N. Matinise, X. G. Fuku, K. Kaviyarasu, N. Mayedwa, and M. Maaza, "ZnO nanoparticles via Moringa oleifera green synthesis: Physical properties & mechanism of formation," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 406, pp. 339–347, 2017.
- [270] V. Srivastava, D. Gusain, and Y. C. Sharma, "Synthesis, characterization and application of zinc oxide nanoparticles (n-ZnO)," *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 8, pp. 9803–9808, 2013, doi: 10.1016/j.ceramint.2013.04.110.
- [271] G. Hitkari, S. Singh, and G. Pandey, "Structural, optical and photocatalytic study of ZnO and ZnO–ZnS synthesized by chemical method," *Nano-Structures and Nano-Objects*, vol. 12, pp. 1–9, 2017, doi: 10.1016/j.nanoso.2017.08.007.
- [272] R. Dobrucka and J. Długaszewska, "Biosynthesis and antibacterial activity of ZnO nanoparticles using Trifolium pratense flower extract," *Saudi J. Biol. Sci.*, vol. 23, no. 4, pp. 517–523, 2016, doi: 10.1016/j.sjbs.2015.05.016.

- [273] J. Suresh, G. Pradheesh, V. Alexramani, M. Sundrarajan, and S. I. Hong, "Green synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticle using insulin plant (Costus pictus D . Don) and investigation of its antimicrobial as well as anticancer activities," *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 9, pp. 1– 8, 2018, doi: 10.1088/2043-6254/aaa6f1.
- [274] A. O. Kane *et al.*, "Biosynthesis of ZnO Nanoparticles by Adansonia Digitata Leaves Dye Extract: Structural and Physical Properties," *MRS Adv.*, vol. 3, no. 42–43, pp. 2487–2497, 2018, doi: 10.1557/adv.2018.272.
- [275] S. Li, S. J. Silvers, and M. Samy El-Shall, "Preparation, Characterization and Optical Properties of Zinc Oxide Nanoparticles," *MRS Proc.*, vol. 452, pp. 1–6, 1996, doi: 10.1557/proc-452-389.
- [276] S. Suwanboon, P. Amornpitoksuk, A. Haidoux, and J. C. Tedenac, "Structural and optical properties of undoped and aluminium doped zinc oxide nanoparticles via precipitation method at low temperature," J. Alloys Compd., vol. 462, no. 1–2, pp. 335–339, 2008, doi: 10.1016/j.jallcom.2007.08.048.
- [277] L. Zhang, J. Zhao, J. Zheng, L. Li, and Z. Zhu, "Shuttle-like ZnO nano/microrods: Facile synthesis, optical characterization and high formaldehyde sensing properties," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 2, pp. 711–718, 2011, doi: 10.1016/j.apsusc.2011.07.116.
- [278] S. Sagadevan, J. Podder, and I. Das, "Hydrothermal synthesis of zirconium oxide nanoparticles and its characterization," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 27, no. 6, pp. 5622–5627, 2016, doi: 10.1007/s10854-016-4469-6.
- [279] J. A. Badenes, J. B. Vicent, M. Llusar, M. A. Tena, and G. Monr, "The nature of Pr-ZrSiO4 yellow ceramic pigment," J. Mater. Sci., vol. 37, no. 7, pp. 1413–1420, 2002, doi: 10.1023/A:1014537000690.
- [280] S. Jayakumar et al., "Characterization of nano-crystalline ZrO2 synthesized via reactive plasma processing," Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol., vol. 176, no. 12, pp. 894–899, 2011, doi: 10.1016/j.mseb.2011.05.013.
- [281] A. C. Nwanya *et al.*, "Zea mays lea silk extract mediated synthesis of nickel oxide nanoparticles as positive electrode material for asymmetric supercabattery," *J. Alloys Compd.*, vol. 822, p. 153581, 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.153581.
- [282] M. M. El-Okr, M. A. Salem, M. S. Salim, R. M. El-Okr, M. Ashoush, and H. M. Talaat, "Synthesis of cobalt ferrite nano-particles and their magnetic characterization," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 323, no. 7, pp. 920–926, 2011, doi: 10.1016/j.jmmm.2010.11.069.
- [283] P. A. Sheena, K. P. Priyanka, N. A. Sabu, B. Sabu, and T. Varghese, "Effect of Calcination Temperature on the Structural and Optical Properties of Nickel Oxide Nanoparticles," *Nanosyst. physics, Chem. Math.*, vol. 5, no. 3, pp. 441–449, 2014.
- [284] S. Ramalingam, S. Periandy, M. Govindarajan, and S. Mohan, "FT-IR and FT-Raman vibrational spectra and molecular structure investigation of nicotinamide : A combined experimental and theoretical study," *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 75, pp. 1552–1558, 2010, doi: 10.1016/j.saa.2010.02.015.
- [285] C. Guo, R. D. Shah, R. K. Dukor, T. B. Freedman, X. Cao, and L. A. Nafie, "Fourier transform vibrational circular dichroism from 800 to 10,000 cm-1 : Near-IR-VCD spectral standards for terpenes and related molecules," *Vib. Spectrosc.*, vol. 42, pp. 254–272, 2006, doi: 10.1016/j.vibspec.2006.05.013.