

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE FRERES MENTOURI CONSTANTINE 1  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

N° d'ordre :03/DS/2023

Série :01/phy/2023

**THESE**

PRESENTEE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité : PHYSIQUE

Option : METALLURGIE

**THEME**

**ÉTUDE DE L'INTÉRACTION NICKEL-OXYDE DE MAGNÉSIUM.  
PROPRIÉTÉS ET APPLICATION DE NANOPARTICULES  
Ni-Mg ET NiO-MgO**

**Par : OUAFEK NORA**

Soutenue le : 02 / 02 / 2023

Devant le jury :

Président	A. ROUSTILA	Prof.	Université Frères Mentouri Constantine 1
Rapporteur	N. KEGHOUCHE	Prof.	Université Frères Mentouri Constantine 1
Examineurs	S. CHETTIBI	Prof.	Université 8 Mai 1945 Guelma
	L. AISSANI	MCA	Université Abbes Laghrour Khenchela



## Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Microstructures et Défauts dans les Matériaux (LMDM) du Département de Physique de l'université frères Mentouri Constantine, sous la direction de M<sup>me</sup> N. KEGHOUCHE, professeur à l'université frères Mentouri Constantine.

En premier lieu, Je tiens à remercier, Prof. N. KEGHOUCHE, pour l'encadrement, la compétence avec laquelle elle a suivi ce travail. Je la remercie du fond du cœur pour sa gentillesse et son grand cœur, qui m'ont fait sentir le bien être au cours de la préparation de ce travail. Merci pour tout.

Mes remerciements les plus profonds vont à Prof. A. ROUSTILA, Professeur à l'université frères Mentouri Constantine pour avoir accepté de juger ce travail et de l'avoir présidé.

J'exprime ma vive gratitude envers Prof. S. CHETTIBI Professeur à l'Université de 8 Mai 1948 Guelma d'accepter de participer au jury.

Je voudrais remercier sincèrement Dr. L. Aissani Maître de Conférences à l'université Abbes Laghrour Khenchela pour avoir accepté d'examiner ce travail et de faire partie du jury.

Je tiens à remercier M<sup>me</sup> Jacqueline BELLONI Directeur de Recherche, Emérite à l'Université Paris 11 pour son aide précieuse et ses conseils.

Je tiens à remercier tous mes amis et collègues du laboratoire de Microstructures et défauts qui m'ont aidé de loin ou de près dans la réalisation de ce travail : Nihed Doues, Sabrina Benguedouar, Assia Bilek, Houda Tebbani....

Mes amies Lamia Laid, Noudjoud Hamdouni, Amel Sefari pour leur soutien constant et leurs encouragements.

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué au succès de ma thèse, commençant par Patricia Beaunier de Laboratoire de Réactivité de Surface Université Sorbonne pour sa contribution dans l'étude par MET.

Je tiens à témoigner toute ma reconnaissance aux personnes suivantes :  
Prof. Abdelhafid Souici de l'université de Béjaia pour le traitement des images MET haute résolution  
Dr. Dergham Driss du Centre de recherche CDTA pour la caractérisation par RAMAN,  
Samya Ladjouzi du centre de recherche CRND pour les mesures de BET

Soumia Sedrati du département de microbiologie université de Constantine pour la réalisation du test antibactérien.

Enfin, mes remerciements les plus sincère pour toutes les personnes qui me sont chères, en particulier ma petite famille, ma mère, mes frères et mes sœurs pour leurs encouragements, et leurs soutient morale dont ils ont fait preuve tout au long de ces années de thèse.

**Merci**

# SOMMAIRE

Remerciements

Sommaire

Liste des Figures

Liste des Tableaux

**INTRODUCTION GENERALE.....1**

Chapitre 1 **LES NANOMATERIAUX PROPRIETES ET APPLICATIONS**

**I. INTRODUCTION.....4**

**II. NANOSCIENCE.....5**

**III. NANOMATERIAUX.....6**

**III.1. Classification de nanoparticules.....6**

**III.1.1 Nanoparticules souples.....6**

(a) Les liposomes.....6

(b) Les polymères.....6

**III.1.2. Nanoparticules rigides.....7**

(a) Nanoparticules à base de carbone.....7

(b) Nanoparticules inorganiques.....9

**III.2. Domaines d'applications.....9**

**III.2.1 L'environnement.....9**

**III.2.2 L'optique non linéaire.....9**

**III.2.3 La catalyse.....9**

**III.2.4 Biomédical.....10**

**III.3. Méthodes de synthèse.....10**

**III.3.1 Approche top-down.....11**

(a) Pyrolyse laser.....11

(b) Implantation ionique.....12

(c) Evaporation thermique .....13

(d) Pulvérisation cathodique (sputtering).....	14
<b>III.3.2 Approche bottom-up.....</b>	<b>15</b>
(a) La réduction électrochimique.....	15
(b) La réduction photochimique.....	15
(c) La Réduction sonochimique.....	15
(d) La réduction chimique.....	15
(e) La réduction radiolytique.....	16
<b>III.4. Synthèse radiolytique.....</b>	<b>16</b>
<b>II.4.1 Synthèse radiolytique de nanoparticules monométalliques.....</b>	<b>16</b>
(a) Mécanisme de la synthèse de nanoparticules monométalliques....	16
(b) Synthèse radiolytique de nanoparticules bimétalliques.....	18
<b>b1. Clusters alliés.....</b>	<b>18</b>
<b>b2. Clusters en couches "Core-shell".....</b>	<b>19</b>
<b>b3. Mécanisme de la synthèse de nanoparticules</b>	
bimétalliques.....	19
<b>IV. LES OXYDES METALLIQUES.....</b>	<b>20</b>
<b>IV.1. Introduction.....</b>	<b>20</b>
<b>IV.2. Synthèse et propriétés de MgO.....</b>	<b>21</b>
<b>IV.3. Application des nanoparticules de MgO.....</b>	<b>23</b>
<b>IV.3.1 Agriculture.....</b>	<b>24</b>
<b>IV.3.2 Activité antimicrobienne.....</b>	<b>24</b>
<b>IV.3.3 Activité anti-insecticide .....</b>	<b>25</b>
<b>IV.3.4 Environnement.....</b>	<b>25</b>
<b>IV.3.5 Décoloration.....</b>	<b>26</b>
<b>V. LES NANOCOMPOSITES MÉTAL/ OXYDE DANS Ni/MgO.....</b>	<b>26</b>
<b>V.1 Intérêt.....</b>	<b>26</b>
<b>V.2 Interaction métal/support.....</b>	<b>27</b>
<b>VI. PROPRIETES ANTIBACTERIENNES ET TOXICITE DES</b>	
<b>NANOMATERIAUX METALLIQUES.....</b>	<b>27</b>
<b>VI.1. Nanoparticules d'argent.....</b>	<b>27</b>
<b>VI.2. Nanoparticules d'or.....</b>	<b>29</b>
<b>VI.3. Nanoparticules de cuivre.....</b>	<b>30</b>

<b>VI.4 Nanoparticules de titane.....</b>	<b>30</b>
<b>VII. LES INTERMETALLIQUES Mg-Ni DANS LE DOMAINE DE STOCKAGE D'HYDROGENE.....</b>	<b>31</b>
<b>VIII. CONCLUSION.....</b>	<b>32</b>

**Chapitre 2 ELABORATION ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION  
DES ECHANTILLONS**

<b>I. PRODUITS CHIMIQUES.....</b>	<b>33</b>
<b>II. PREPARATION DES ECHANTILLONS.....</b>	<b>33</b>
<b>II. 1. Elaboration des échantillons.....</b>	<b>33</b>
<b>II.2. II. 2. Etude de l'adsorption du nickel ionique sur l'oxyde de magnésium.....</b>	<b>35</b>
<b>II.3. Présentation des échantillons.....</b>	<b>37</b>
<b>III. TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....</b>	<b>37</b>
<b>III.1. Microscope Electronique à Balayage (MEB).....</b>	<b>38</b>
<b>III.2. Diffraction des rayons X.....</b>	<b>39</b>
<b>III.3. Microscopie électronique en Transmission MET.....</b>	<b>41</b>
<b>III.3.1. Mode image et haute résolution (METHR).....</b>	<b>42</b>
<b>III.3.2. Mode diffraction (SAED).....</b>	<b>42</b>
<b>III. 4. Spectroscopie Infrarouge à transformé de fourier (FTIR).....</b>	<b>44</b>
<b>III.5. Spectrophotométrie UV-visible.....</b>	<b>45</b>
<b>III.6. Spectroscopie des photoélectrons X (XPS).....</b>	<b>46</b>
<b>III.7. Mesure de la surface spécifique BET (Brunauer–Emmett–Teller).....</b>	<b>48</b>
<b>III.7.1. Principe de la technique.....</b>	<b>48</b>
<b>III.7.2. Description de l'équipement.....</b>	<b>48</b>
<b>III.8. La spectroscopie Raman.....</b>	<b>49</b>

III.8.1. Principe de la spectroscopie Raman.....	49
IV. CONCLUSION.....	51
Chapitre 3 PROPRIETES STRUCTURALES ET SURFACIQUES DE	
Ni/MgO	
I. INTRODUCTION.....	52
II. ETUDE STRUCTURALE ET MORPHOLOGIQUE DE Ni/MgO.....	52
II.1. Diffraction des rayons X.....	52
II.1.1. Support MgO seul.....	52
II.1.2. Ni/MgO imprégné.....	53
II.1.3. Ni/MgO irradié(dose 100 kGy ; débit de dose 25	
KGyh <sup>-1</sup> ).....	57
II.1.4. Ni/MgO calciné à T≤300°C.....	59
II.1.5 Ni/MgO calciné à T>300°C.....	62
II.2. Morphologie MEB.....	64
II.3. Microscopie Electronique en Transmission.....	68
II.3.1. Ni/MgO irradié.....	68
II.3.2. Ni/MgO calciné à 300°C.....	70
II.4. Spectrométrie infrarouge (FTIR).....	75
II.5. Spectroscopie Raman.....	77
III. ETUDE DE SURFACE PAR XPS.....	78
III.1. Support MgO seul.....	78
III.2. Ni/MgO imprégné.....	80
III.3. Ni/MgO calciné à 100°C.....	83
III.4. Ni/MgO calciné à 300°C.....	85
III.5. Ni/MgO calciné à 350°C.....	87
III.6. Ni/MgO irradié.....	89
IV. ETUDE DE SURFACE PAR BET.....	91
V. CONCLUSION.....	93

Chapitre 4 ACTIVITE ANTIBACTERIENNE

<b>I. INTRODUCTION.....</b>	<b>94</b>
<b>II. SYSTEMES BIOLOGIQUES.....</b>	<b>94</b>
<b>III. LES SOUCHES BACTERIENNES.....</b>	<b>96</b>
<b>III.1 Escherichia coli.....</b>	<b>96</b>
<b>III.2 Staphylococcus aureus.....</b>	<b>96</b>
<b>III.3. Pseudomonas aeruginosa.....</b>	<b>97</b>
<b>III.4. Bacillus subtilis.....</b>	<b>98</b>
<b>IV. ACTIVITE ANTIBACTERIENNE.....</b>	<b>99</b>
<b>IV .1 La méthode de diffusion sur disque.....</b>	<b>99</b>
<b>IV. 2. La méthode de diffusion en puits.....</b>	<b>100</b>
<b>IV.3. L'activité antibactérienne des nanoparticules.....</b>	<b>100</b>
<b>IV.3.1. Influence des nanoparticules sur les bactéries.....</b>	<b>100</b>
<b>IV.3.2 Activité antibactérienne de ZnO.....</b>	<b>101</b>
<b>IV.3.3. Activité antibactérienne de MgO.....</b>	<b>102</b>
<b>VI.4 Protocole d'activité antibactérienne.....</b>	<b>102</b>
<b>V. ACTIVITE ANTIBACTERIENNE DE MgO ET Ni-MgO CONTRE</b>	
<b>E.coli ET S. aureus.....</b>	<b>103</b>
<b>V.1. Influence de la nature de l'agent antibactérien.....</b>	<b>103</b>
<b>V.2. Influence de la concentration de l'agent antibactérien.....</b>	<b>104</b>
<b>V.3.Influence de la surface spécifique sur l'activité</b>	
<b>antibactérienne.....</b>	<b>106</b>
<b>V.4.Discussion.....</b>	<b>107</b>
<b>VI. CONCLUSION.....</b>	<b>108</b>
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>109</b>
<b>REFERENCES.....</b>	<b>111</b>
<b>Abstract</b>	
<b>ملخص</b>	
<b>Résumé</b>	

# Liste des figures

## Chapitre 1

Figure 1.1. Représentation de l'échelle nanométrique devant l'échelle macroscopique.....	4
Figure 1.2. Représentation d'un liposome formé par des phospholipides en solution aqueuse.....	6
Figure 1.3. Exemple de modèles de polymères.....	7
Figure 1.4. Représentation du fullerène de 60 atomes de carbone.....	7
Figure 1.5. Représentation du graphite.....	8
Figure 1.6. Représentation de nanotube de carbone.....	8
Figure 1.7. Voies de synthèse des nanoparticules : approche ascendante et approche descendante.....	11
Figure 1.8. Schéma représentatif de la méthode de Pyrolyse laser.....	12
Figure 1.9. Schéma représentatif de la méthode d'implantation ionique.....	13
Figure 1.10. Schéma représentatif de la méthode d'évaporation thermique.....	14
Figure 1.11. Schéma représentatif de méthode de pulvérisation cathodique.....	14
Figure 1.12. Synthèses de nanoparticules sous irradiation gamma.....	17
Figure 1.13. Différentes configurations d'atomes au voisinage de surface d'un agrégat.....	19
Figure 1.14. MgO(a) Structure de MgO, (b) forme du poudre MgO.....	22

## Chapitre 2

Figure 2.1. Protocole d'élaboration des échantillons.....	34
Figure 2.2. Spectre UV visible (a) d'une solution de formiate de nickel, (b) d'une solution d'hexamine de nickel.....	36
Figure 2.3. Microscope électronique à balayage.....	38
Figure 2.4. Dispositif de microscope électronique à balayage.....	39
Figure 2.5. Diffraction de rayon X (a) Schéma de Principe (b) Diffractomètre.....	40
Figure 2.6. Microscope Electronique en transmission (a) Appareillage.(b) Différentes parties du MET.....	43
Figure 2.7. Spectromètre Infrarouge du laboratoire LMDM(a) Schéma de principe. (b) Appareillage.....	44
Figure 2.8. Phénomène de transmittance.....	45
Figure 2.9. Spectroscopie des photoélectrons X (a) Principe. (b) Appareillage.....	47

Figure 2.10. Appareillage Micromeritics ASAP 2010 pour l'étude de surface.....	49
Figure 2.11. Les différents types de diffusion mis en jeux lors d'une mesure Raman.....	50

### Chapitre 3

Figure 3.1. Diffractogramme de rayon X du support MgO.....	53
Figure 3.2. Diffractogramme de rayons X de la poudre Ni/MgO imprégné NMI, (●) Mg(OH) <sub>2</sub> , (*)Mg <sub>6.33</sub> Ni, (+) MgNi <sub>2</sub> , (■) Mg <sub>2</sub> Ni.....	54
Figure 3.3. Structure cristallographique de Mg(OH) <sub>2</sub> .....	55
Figure 3.4. Structure cristallographiques de Mg <sub>2</sub> Ni et MgNi <sub>2</sub> .....	56
Figure 3.5. Spectre DRX pour Ni/MgO après imprégnation et irradiation (NMR), (●) Mg(OH) <sub>2</sub> , (*)Mg <sub>6.33</sub> Ni, (+) MgNi <sub>2</sub> , (■) Mg <sub>2</sub> Ni, (x) MgNiO <sub>2</sub> .....	58
Figure 3.6. Diffractogramme de rayon X de l'échantillon Ni/MgO (a) après imprégnation et calcination à T=250°C (b) après imprégnation et calcination à T=300°C, (●) Mg(OH) <sub>2</sub> , (*) Mg <sub>6.33</sub> Ni, (+) MgNi <sub>2</sub> , (■) Mg <sub>2</sub> Ni, (x) MgNiO <sub>2</sub> .....	59
Figure 3.7. Spectres DRX des échantillons Ni/MgO après imprégnation et calcination à T ≤ 300°C, (●) Mg(OH) <sub>2</sub> , (*) Mg <sub>6.33</sub> Ni, (+) MgNi <sub>2</sub> , (■) Mg <sub>2</sub> Ni, (x) MgNiO <sub>2</sub> .....	62
Figure 3.8. Spectres DRX des échantillons Ni/MgO après imprégnation et calcination à T > 300 °C, (x) MgNiO <sub>2</sub> .....	64
Figure 3.9. Observation par microscope à balayage de l'oxyde de magnésium.....	65
Figure 3.10. Imagerie par MEB de l'échantillon Ni/MgO après imprégnation.....	65
Figure 3.11. Imagerie par MEB des échantillons (a) Ni/MgO irradié NMR, (b) Ni/MgO calciné à 300°C NMC(300).....	66
Figure 3.12. Imagerie par MEB des échantillons (a) Ni/MgO calciné à 350°C NMC(350), (b) Ni/MgO calciné à 400°C NMC(400).....	67
Figure 3.13. Imagerie par MET de l'échantillon Ni/MgO irradié NMR.....	68
Figure 3.14. Spectre EDX de l'échantillon Ni/MgO irradié sur un des amas.....	69
Figure 3.15. Image de HRTEM sur un agrégat de l'échantillon Ni/MgO irradié.....	70
Figure 3.16. Image de MET de l'échantillon Ni/MgO calciné à T=300°C NMC(300).....	71
Figure 3.17. Spectre EDS de l'échantillon Ni/MgO calciné à 300°C NMC(300).....	72
Figure 3.18. Image de HRTEM sur un agrégat de l'échantillon NMC(300).....	73
Figure 3.19. Image MET sur un agrégat de l'échantillon NMC(300) et diffraction SAED sur une agglomération de particules.....	74

Figure 3.20. Spectres FT-IR de MgO, Ni/MgO après impré (NMI), irradié (NMR), et calciné à T=200°C (NMC(200)).....	75
Figure 3.21. Spectres FT-IR de Ni/MgO calciné à 350°C (NMC(350)) et calciné à 700°C (NMC(700)).....	76
Figure 3.22. Spectres RAMAN des échantillons Ni/MgO imprégné NMI, calciné à 250°C NMC(250) et calciné à 400°C NMC(400).....	77
Figure 3.23. Energie de liaison O1s (a) MgO, (b) MgO calciné à 300°C (MgO(300)).....	79
Figure 3.24. Energie de liaison Mg1s (a) MgO, (b) MgO calciné à 300°C (MgO(300)).....	80
Figure 3.25. Spectres XPS de Ni/MgO après imprégnation NMI (a) O1s, (b) Ni2p, (c) Mg1s.....	82
Figure 3.26. Spectres XPS de Ni/MgO après imprégnation et calcination à T = 100°C NMC(100) (a) O1s, (b) Ni2p, (c) Mg1s.....	84
Figure 3.27. Spectres XPS de Ni/MgO après imprégnation et calcination à T = 300°C NMC(300) (a) O1s, (b) Ni2p, (c) Mg1s.....	86
Figure 3.28. Spectres XPS de Ni/MgO après imprégnation et calcination à T = 350°C NMC(350) (a) O1s, (b) Ni2p, (c) Mg1s.....	88
Figure 3.29. Spectres XPS de Ni/MgO après imprégnation et irradiation NMR (a) O1s, (b) Ni2p, (c) Mg1s.....	90
Figure 3.30. Courbes isothermes BET pour (a) MgO, (b) NMI, (c) NMC(300), (d) NMC(400) et (e) NMC(700).....	92

## Chapitre 4

Figure 4.1. Structure bactérie à Gram positive (à gauche) à Gram négative (à droite) [123]....	95
Figure 4.2. Comparaison des parois des bactéries Gram - et Gram+.....	95
Figure 4.3. Image microscopique d' <i>E.coli</i> [124].....	96
Figure 4.4. Image microscopique de <i>S.aureus</i> [125].....	97
Figure 4.5. Image microscopique de <i>Pseudomona saeruginosa</i> [126].....	98
Figure 4.6. Image microscopique de <i>Bacillus subtilis</i> [127].....	98
Figure 4.7. Apparition de zones d'inhibition dans un test antibactérien.....	99
Figure 4.8. Mécanismes d'action supposés des nanoparticules [130].....	100
Figure 4.9. Evolution du diamètre de la zone d'inhibition en fonction de la concentration pour <i>S. aureus</i> .....	105

Figure 4.10. Evolution du diamètre de la zone d'inhibition en fonction de la concentration pour E. coli.....	105
Figure 4.11. Evolution de l'activité antibactérienne avec la surface BET.....	106

# Liste des Tableaux

## Chapitre 1

Tableau 1.1. Positions des atomes d'oxygène et magnésium dans la structure MgO.....	22
---	----

## Chapitre 2

Tableau 2.1. Produits chimiques utilisés pour la préparation des échantillons.....	33
--	----

Tableau 2.2. Echantillons et conditions d'élaborations.....	37
---	----

## Chapitre 3

Tableau 3.1. Familles de plans diffractés (hkl) et distances interréticulaires de MgO d'après la diffraction des rayons X.....	53
--	----

Tableau 3.2. Familles de plans diffractés (hkl), distances interréticulaires ( $d_{hkl}$ ) et paramètres de maille (a, c) des phases présentes dans Ni/MgO imprégné déterminés par DRX.....	54
---	----

Tableau 3.3. Structure, symétrie, et numéro du fichier PCPDF des phases présente dans NMI .....	55
---	----

Tableau 3.4. Familles de plans diffractés (hkl), distances interréticulaires ( $d_{hkl}$ ) et paramètres de maille (a et c) des phases présentes dans Ni/MgO imprégné puis irradié (NMR) déterminés par DRX.....	58
--	----

Tableau 3.5. Familles de plans diffractés (hkl), distances interréticulaires ( $d_{hkl}$ ) et paramètres de maille (a et c) des phases présentes dans Ni/MgO imprégné puis calciné à $T = 100-200^{\circ}\text{C}$ (NMC(100) et NMC(200)) déterminés par DRX.....	59
---	----

Tableau 3.6. Familles de plans diffractés (hkl), distances interréticulaires ( $d_{hkl}$ ) et paramètres de maille (a et c) des phases présentes dans Ni/MgO imprégné puis calciné à $T = 250^{\circ}\text{C}$ (NMC(250)) déterminés par DRX .....	59
--	----

Tableau 3.7. Familles de plans diffractés (hkl), distances interréticulaires ( $d_{hkl}$ ) et paramètres de maille (a et c) des phases présentes dans Ni/MgO imprégné puis calciné à $T = 300^{\circ}\text{C}$ (NMC(300)) déterminés par DRX.....	61
---	----

Tableau 3.8. Familles de plans diffractés (hkl), distances interréticulaires ( $d_{hkl}$ ) de la phase $\text{MgNiO}_2$ présente dans Ni/MgO imprégné puis calciné à $T > 300^{\circ}\text{C}$ (NMC( $T > 300$ )) déterminés par DRX.....	63
---	----

Tableau 3.9. Taille des particules et largeur à mi-hauteur des deux pics (200) et (220) de $\text{NiMgO}_2$ .....	63
---	----

Tableau 3.10. Distances interarticulaires $d_{hkl}$ et $(hkl)$ associés aux phases intermétalliques d'après La transformé de Fourier (FFT) pour l'échantillon NMR.....	69
Tableau 3.11. Familles de plans diffractés $(hkl)$ et distances interréticulaires ( $d_{hkl}$ ) des phases présentes dans Ni/MgO imprégné puis calciné à $T = 300^{\circ}\text{C}$ (NMC(300)) déterminés par HRTEM.....	72
Tableau 3.12. Résultats de l'étude XPS de MgO et MgO calciné à $300^{\circ}\text{C}$ pour Mg1s et O1s. E (ev) est l'énergie de liaison, FWHM (eV) est la largeur à mi-hauteur du pic et C (at.%) est la proportion atomique de l'élément.....	78
Tableau 3.13. Résultats de l'étude XPS de Ni/MgO imprégné (NMI) pour Mg1s et O1s. E (ev) est l'énergie de liaison, FWHM (eV) est la largeur à mi-hauteur du pic et C (at.%) est la proportion atomique de l'élément. ....	81
Tableau 3.14. Caractéristiques de raies Ni( $2p_{3/2}$ ) de NMI. $\Delta E_s$ est la séparation entre la ligne Ni 2p principale et le satellite, $\gamma_i$ et $\gamma_w$ sont rapport d'intensité et de la largeur à mi-hauteur des raies Ni2p et satellite, $\Delta E_{2p}$ séparation entre Ni2p $3/2$ and Ni2p $1/2$ .....	81
Tableau 3.15. Résultats de l'étude XPS de Ni/MgO imprégné puis calciné à $T=100^{\circ}\text{C}$ NMC(100) pour Mg1s et O1s. E (ev) est l'énergie de liaison, FWHM (eV) est la largeur à mi-hauteur du pic et C (at.%) est la proportion atomique de l'élément.....	83
Tableau 3.16. Résultats de l'étude XPS de Ni/MgO imprégné puis calciné à $T=300^{\circ}\text{C}$ (NMC(300)) pour Mg1s et O1s. E (ev) est l'énergie de liaison, FWHM (eV) est la largeur à mi-hauteur du pic et C (at.%) est la proportion atomique de l'élément.....	85
Tableau 3.17. Résultats de l'étude XPS de Ni/MgO imprégné puis calciné à $T=350^{\circ}\text{C}$ (NMC(350)) pour Mg1s et O1s. E (ev) est l'énergie de liaison, FWHM (eV) est la largeur à mi-hauteur du pic et C (at.%) est la proportion atomique de l'élément.....	87
Tableau 3.18. Résultats de l'étude XPS de Ni/MgO imprégné puis irradié sous rayonnement $\gamma$ (dose 100 kGy ; débit de dose $25\text{ kGy h}^{-1}$ ) pour Mg1s et O1s. E (ev) est l'énergie de liaison, FWHM (eV) est la largeur à mi-hauteur du pic et C (at.%) est la proportion atomique de l'élément.....	89
Tableau 3.19. Résultats BET de MgO et Ni/MgO imprégné (NMI) et calciné à 300, 400 et $700^{\circ}\text{C}$ (NMC(T)). $S_{\text{BET}}$ est la surface spécifique de l'échantillon. $S_{\text{micropore}}$ est la	

surface totale des pores à la surface de l'échantillon,  $D_{BJH\text{por-des}}$  est le diamètre moyen des pores de désorption.....91

#### Chapitre 4

Tableau 4.1. Activité antimicrobienne (exprimée par le rayon en mm des zones d'inhibition) de MgO et Ni/MgO à différentes concentrations testées sur des microorganismes E. coli et S. aureus.....103

# **INTRODUCTION GENERALE**

Les virus et les bactéries constituent une grave menace à la santé et à la sécurité publiques [1]. L'aggravation de la pollution de l'environnement et les dégâts écologiques durant les dernières décennies ont favorisé leur propagation et leur mutation. En particulier, l'épidémie massive de maladies infectieuses telles que le SRAS, la grippe aviaire et plus particulièrement le COVID 19 ont eu un impact tant sociologique qu'économique sur la population mondiale. Chaque année, environ 20 millions de personnes meurent d'une infection bactérienne, soit un tiers du nombre total de décès dans le monde. Afin d'améliorer la santé humaine et l'assainissement de l'environnement, il est impératif d'inhiber la propagation des bactéries nocives. Ce qui peut être réalisé par l'utilisation d'agents antibactériens organiques ou inorganiques.

En raison de leurs propriétés antibactériennes à large gamme [2-4], de leur stabilité chimique, de leur résistance à la chaleur, de leur durabilité, les antibactériens inorganiques sont d'un grand intérêt dans divers domaines d'applications telles que la céramique, le plastique, le textile, le revêtement et matériaux de construction. En plus de ces propriétés, les nanomatériaux à base d'oxydes métalliques possèdent des caractéristiques intrinsèques relatives à l'état ultradivisé de la matière, à savoir : une augmentation remarquable du rapport surface-volume et des effets de confinement quantique [5,6].

Les nanotechnologies constituent un domaine pluridisciplinaire qui s'est largement développé durant ces dernières années. Il s'agit de techniques qui mettent en œuvre une structuration de la matière ou des dispositifs à l'échelle du nanomètre. A cette échelle, le comportement de la matière donne lieu à de nouvelles propriétés fondamentales, différentes de celles de l'état massif, provoquant une véritable révolution au niveau des lois de la physique et de la chimie. Ces propriétés nouvelles font d'eux un sujet en pleine expansion, d'intérêt dans le domaine d'énergie, l'électronique, le biomédical, la communication, l'imagerie, la chimie, ... etc.

A l'état nanométrique, plus la taille d'un objet diminue, plus le rapport de sa surface à son volume augmente. L'importance de l'énergie de surface qui en découle provoque des réactions d'autant plus rapides que ce rapport est faible. Les nanoobjets ont donc des possibilités de contact et d'interaction avec d'autres composants très importantes. A cette échelle, l'exaltation des effets de surface perturbent les expériences et posent de sérieux problèmes quant à leur interprétation.

Les nanocomposites constitués de nanoparticules de métal déposées sur support oxyde sont d'une grande importance dans plusieurs domaines tels que l'énergie (catalyseurs en pétrochimie, matériaux stockeurs de l'hydrogène), l'environnement (photocatalyseurs pour la dégradation des colorants, microbiologie comme agents antibactériens. La compréhension de la nature de l'interaction métal/oxyde dans ces matériaux permet d'améliorer leurs performances dans l'application considérée. Bien qu'elles soient de plus en plus étudiées, les interactions aux interfaces restent encore incomprises. La formation de phases métal-métal à l'interface métal/oxyde dans les nanocomposites Ni/oxyde ( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ) a fait l'objet de travaux antécédents dans notre équipe. Nous nous proposons d'étudier dans cette étude le comportement de cette interface dans le cas du support MgO. De l'interaction nickel-oxyde de magnésium peut résulter la formation de deux types de phases mixtes, d'intérêt technologique : Ni-Mg et NiO-MgO. Les nanoparticules Ni-Mg sont de grande importance dans le domaine de l'énergie pour le stockage d'hydrogène et en photonique comme switches. Le système NiO-MgO attire une attention croissante des chercheurs en raison de ses applications multiples en photocatalyse et comme agent antibactérien.

La capacité à préparer des nanomatériaux à base d'oxyde métallique, de taille et de forme spécifiques, est susceptible de conduire au développement de nouveaux agents antibactériens, Il a été montré que l'activité antimicrobienne des nanoparticules d'oxydes est influencée par leur taille [7-9]. L'activité antibactérienne de nanoparticules d'oxydes métalliques tels que ZnO, CuO et  $\text{TiO}_2$  contre les bactéries pathogènes telles que *Escherichia coli* et *Staphylococcus aureus* a été étudiée par quelques auteurs [10, 11].

Il est connu les cellules bactériennes ont une taille micrométrique (0,5-15  $\mu\text{m}$ ). Elles possèdent toutes une membrane plasmique perméable assurant un passage sélectif des molécules entre l'extérieur et l'intérieur de la cellule (nutriments ions, déchets, ...). Comme les pores de cette membrane sont de dimension nanométrique, des nanoparticules de taille plus petite que celle des pores bactériens peuvent traverser la membrane cellulaire, pourvu que les conditions physico-chimiques soient favorables. Le défi réside en la préparation de nanomatériaux à base d'oxydes métalliques assez stables pour restreindre la croissance bactérienne de manière significative.

Dans cette étude nous portons notre intérêt à l'étude de nanocomposites nickel-oxyde de magnésium, préparés par imprégnation suivie soit d'une calcination ( $T=100-700^\circ\text{C}$ ) soit d'une irradiation sous rayonnement  $\gamma$  de  $^{60}\text{Co}$ .

Le manuscrit est réparti en quatre chapitres :

La première partie du chapitre 1 est consacrée à une étude bibliographique sur les nanomatériaux : synthèse, propriétés et domaines d'application. Dans une seconde partie, nous nous intéressons à l'interaction métal/support. Finalement, nous présentons une synthèse bibliographique de l'activité antibactérienne des nanoparticules.

Le deuxième chapitre est consacré à l'élaboration et aux méthodes de caractérisation de nanocomposites Ni/MgO. Pour cette étude, nous avons utilisé diverses techniques : la spectrophotométrie UV-visible, la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage, la microscopie électronique en transmission, la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier, la spectroscopie RAMAN, la spectroscopie de photoélectrons X.

Dans le troisième chapitre, nous étudions les propriétés structurales et surfaciques du support MgO seul et du nanocomposite Ni/MgO aux diverses étapes de l'élaboration.

Le quatrième chapitre est consacré à l'activité antibactérienne de nos échantillons. En premier lieu le système biologique étudié est décrit : souches bactériennes utilisées, leurs conditions de conservation et de croissance. En deuxième partie, nous présentons les résultats et discutons l'activité antibactérienne de MgO et de Ni/MgO contre les deux bactéries *E. Coli* et *S. Aureus*.

Enfin le manuscrit est terminé par une synthèse globale des résultats obtenus sous forme d'une conclusion générale.

## **Chapitre 1**

# **LES NANOMATERIAUX PROPRIETES ET APPLICATIONS**

## I. INTRODUCTION

Le terme « nano » est utilisé en référence à l'échelle du nanomètre, et plus largement pour les dimensions nettement submicroniques (Figure 1.1). Les agrégats d'atomes constituent un état de la matière, intermédiaire entre les molécules et les solides massifs. Ce sont des édifices formés de quelques dizaines à quelques milliers d'atomes (~1 à quelques 100 nanomètres de diamètre), possédant des propriétés spécifiques différentes de celles de l'état massif.

Le domaine nanométrique s'articule autour de trois grands axes très actifs : l'étude des agrégats libres ou supportés, celle des surfaces, et une activité de recherche dans le domaine des nanomatériaux.

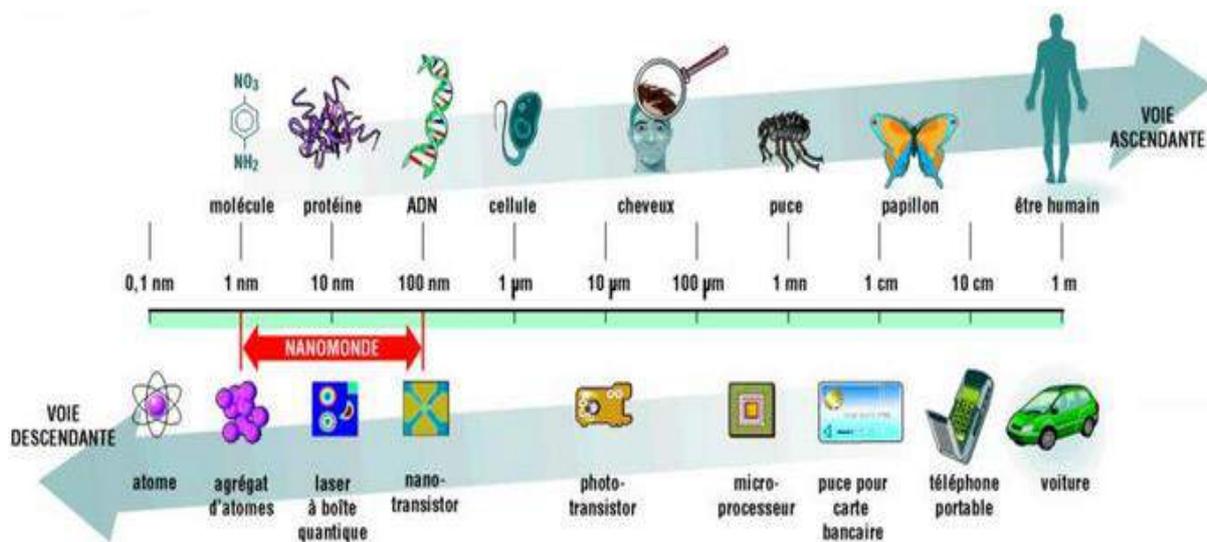


Figure 1.1. Dimension d'objets à différentes échelles.

A l'échelle nanométrique de nouveaux phénomènes apparaissent caractérisés par la discrétisation des niveaux d'énergie électroniques dus au confinement des électrons dans un volume réduit. Ce fait donne naissance à de nouvelles propriétés différentes à celles de l'état massif, pour les propriétés optiques par exemple, une augmentation de la résonance d'absorption a été observée [12], ainsi que du point de vue magnétisme, la Résonance Magnétique Nucléaire a permis l'observation d'un élargissement de la raie de résonance de  $^{195}\text{Pt}$ .

## II. NANOSCIENCES

L'enjeu des nanosciences est de comprendre les phénomènes nanométriques, au profit des nanotechnologies (conception et utilisation de systèmes nanométriques). La matière présente des propriétés particulières à l'échelle nanométrique, justifiant une approche spécifique. Il s'agit notamment des propriétés quantiques, mais aussi d'effets de surface, de volume,....

La nanoscience recouvre d'une manière générale la recherche sur les principes et propriétés existant à l'échelle nanométrique au niveau des atomes et des molécules. La nanotechnologie décrit des applications dans de nombreux domaines scientifiques. Elle a pour objectif de produire des objets et des matériaux infiniment petits qui peuvent être métaux métalliques, céramiques, polymères,...etc. Les nanomatériaux possèdent des propriétés intrinsèques différentes de celles de l'état massif (macroscopique). L'acquisition de ces nouvelles propriétés physico-chimiques ouvre ainsi un immense champ de recherches fondamentales et appliquées.

Conformément aux lois de la mécanique quantique, et contrairement au comportement corpusculaire que nous connaissons au niveau macroscopique, une particule adoptera au niveau nanométrique un comportement ondulatoire. Cette dualité onde-corpuscule est particulièrement visible dans l'expérience des fentes de Young (l'interférence), caractéristique d'un phénomène ondulatoire. Cette dualité onde-corpuscule de la matière, qui reste à ce jour une des grandes interrogations de la physique provoque divers phénomènes au niveau nanométrique, par exemple la quantification de l'électricité : dans les nanofils le courant électrique est quantifié contrairement à l'état massif, où il est constitué d'un flux continu d'électrons. De même, dans un circuit de taille nanométrique il y a quantification de la chaleur, qui se propage de manière quantifiée.

Les nanoparticules sont sujet à des changements considérables de propriétés selon leur taille et forme. Elles offrent une grande proportion d'atomes de surface par rapport aux atomes intérieurs ; ce qui leur donne une forte réactivité de surface. Leur croissance, agrégation, dissolution ou évaporation sont spécifiques, et jouent un rôle clé dans leur durée ou cycle de vie, leur comportement avec d'autres nano-objets, des molécules du vivant, des organes ou organismes vivants ....etc.

### III. LES NANOMATERIAUX

#### III.1. Classification des nanoparticules

Les nanoparticules peuvent être classées de différentes manières suite à leurs propriétés par exemple : selon leurs propriétés physique souples ou rigides.

##### III.1.1. Nanoparticules souples

###### (a) Les liposomes

Il s'agit d'une structure vésiculaire constituée d'une bicouche phospholipidique concentrique et d'un cœur aqueux, c'est une molécule amphiphile (un pôle hydrophile s'orientant vers les éléments aqueux et d'un pôle hydrophobe s'orientant vers les constituants organiques) comme représenté sur la figure 1.2.

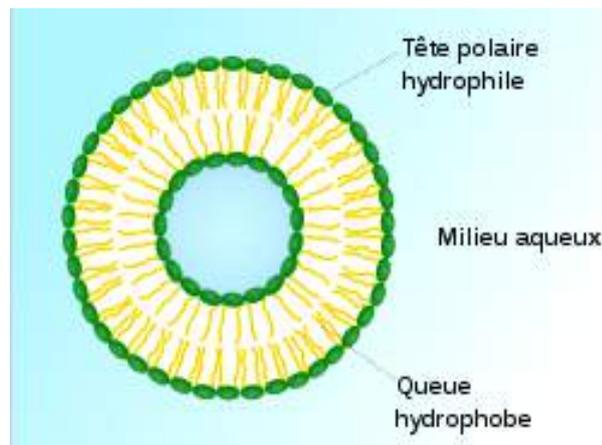


Figure 1.2. Représentation d'un liposome formé par des phospholipides en solution aqueuse

###### (b) Les polymères

De nombreux polymères organiques sont produits dans des dimensions nanométriques, comme le chlorure de polyvinyle, le polystyrène et le latex. Ces derniers peuvent être, dans certaines conditions, solubilisés ou modifiés chimiquement. Et même peuvent être préparés sous forme de nano-fils (Figure 1.3).

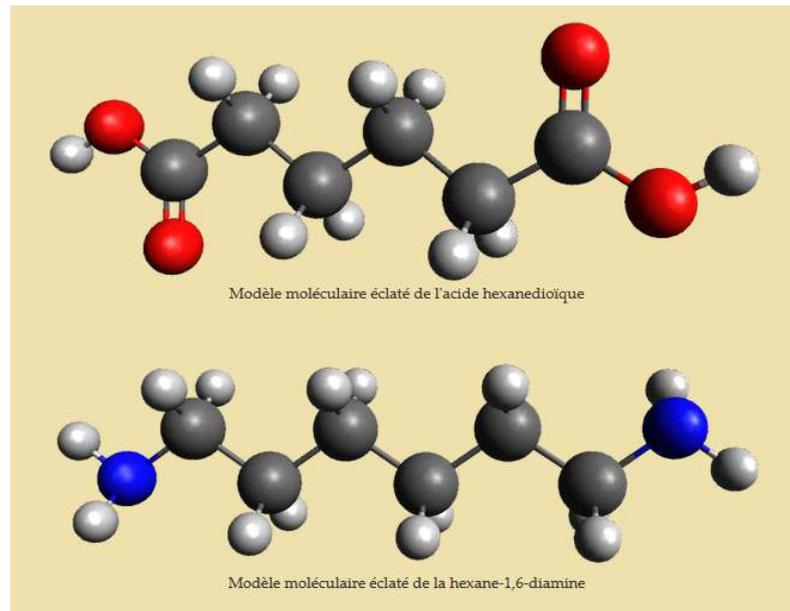


Figure 1.3. Exemple de modèles de polymères

### III.1.2. Nanoparticules rigides

Comme exemple de nanoparticules rigides : les métaux. Ces derniers peuvent être élaborés dans des dimensions nanométriques avec un grand changement de propriétés physico-chimiques.

#### (a) Nanoparticules à base de carbone

Les fullerènes sont des cages constituées d'atomes de carbone à l'échelle nanométrique, de forme sphérique, ce sont des structures contenant 60 atomes de carbone. Il existe aussi des structures contenant de 28 à 1500 atomes de carbone et pouvant atteindre 8,2 nm de diamètre.

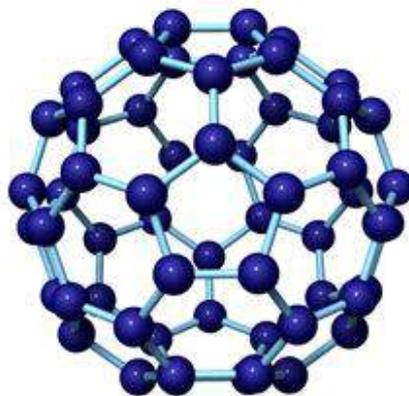


Figure 1.4. Représentation du fullerène de 60 atomes de carbone

Le graphite est un composé contenant du carbone de structure hexagonale d'une série de couches superposées d'atomes de carbone, dont chaque atome est lié à trois carbones voisins dans un réseau planaire. Séparer ces couches en une monocouche, dont l'épaisseur est de l'ordre du nanomètre, permet d'obtenir des feuillets de graphène (Figure 1.5).

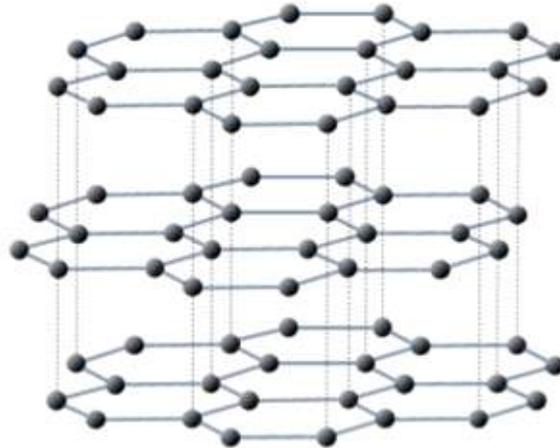


Figure 1.5. Représentation du graphite

Les nanotubes de carbone sont constitués de nano-feuillets de graphène, c'est une nouvelle forme cristalline du carbone. Ce sont des cylindres creux pouvant avoir des diamètres inférieurs au nanomètre et atteindre plusieurs millimètres de longueur (Figure 1.6).

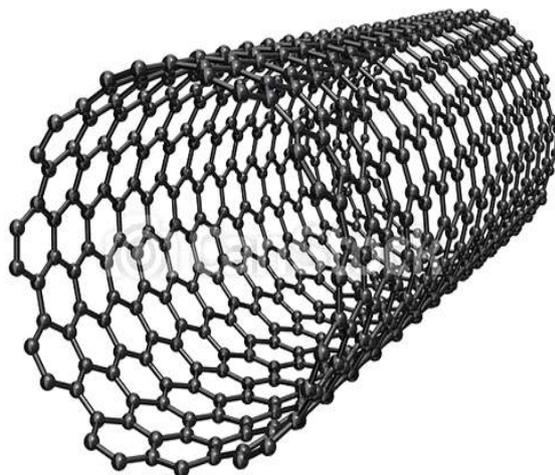


Figure 1.6. Représentation de nanotube de carbone

**(b) Nanoparticules inorganiques**

Les métaux, les oxydes métalliques ainsi que les céramiques peuvent être élaborés à l'échelle nanométrique avec des propriétés spéciales différentes de celles de l'état massif. Il existe des méthodes de préparations spécifiques qui peuvent contrôler la taille et les produits à la fin de préparation. Ces méthodes seront citées par la suite.

**III.2. Domaines d'application des nanomatériaux**

Le champ d'application de nanoparticules intéressent une grande diversité de produits appelé à s'étendre dans des secteurs aussi variés que le bâtiment, l'automobile, l'emballage, la chimie, l'environnement, l'énergie, la santé, la cosmétologie, l'alimentation, etc.

**III.2.1. L'environnement**

Les nanomatériaux sont utilisés pour la réduction des émissions de polluants, sous forme de photocatalyseurs et comme purifiants des gaz, dans la production d'eau ultrapure à partir d'eau de mer et pour la récupération et le recyclage des ressources existantes. Les nanomatériaux pourront être développés sous forme de membranes organiques nano-fonctionnelles, de catalyseurs, de filtres, de céramiques nanoporeuses et d'aérogels.

**III.2.2. L'optique non linéaire**

C'est un domaine qui utilise de nouveaux matériaux pouvant protéger les utilisateurs contre l'irradiation ou une réflexion accidentelle d'un faisceau laser. Ces nanomatériaux, appelés limiteurs optiques, peuvent diminuer brusquement l'énergie lumineuse transmise au-dessous d'une valeur où elle ne présente plus de danger pour l'utilisateur, tout en restant transparent à faible fluence [13].

**III.2.3. La catalyse**

La catalyse représente l'application la plus importante de la matière ultra divisée en raison de l'augmentation du nombre de sites réactionnels, suite à l'importance que prend la surface par rapport au volume.

Les catalyseurs les plus courants sont constitués de nanoparticules métalliques supportées sur des oxydes. Des études fondamentales ont montré l'activité remarquable des nanoparticules de monométalliques ou bimétalliques dispersées sur supports oxydes. Les

propriétés de ces particules sont étudiées le plus souvent sur des supports habituels en catalyse tels que l'alumine [14], la zircone et aussi la céline [15]. Dans le domaine de la catalyse hétérogène, ces nanoparticules sont utilisées à l'échelle industrielle, dans différents domaines tels que la pétrochimie, le raffinage, la chimie...

#### **III.2.4. Biomédical**

Le développement des nanotechnologies constitue un enjeu majeur de santé publique. Ce domaine connaît actuellement de grands progrès et devrait permettre d'améliorer la détection précoce et le traitement de nombreuses pathologies. Dans le cas de tumeurs cancéreuses des nano-billes d'or sont utilisés pour leur détection comme agent d'imagerie ou bien comme agent thérapeutique. Ce dernier représenté sous forme de médicament contenant de nanoparticules d'argent appelés nano-panacées.

### **III.3 Méthodes de synthèse des nanomatériaux**

Les techniques de synthèse des nanomatériaux ont connu un développement très important dans les dernières décennies répondant aux exigences de la nanotechnologie. Plusieurs paramètres doivent être contrôlés : la taille de nanoparticules, la forme, la composition...etc.

Les méthodes physiques utilisent la voie descendante dites « top-down » (Figure 1.7). Elles consistent à fractionner le matériau massif en agrégats de taille nanométrique. Les méthodes chimiques dites « bottom-up » par voie ascendante. Elles reposent sur l'assemblage des atomes pour former des nanoparticules.

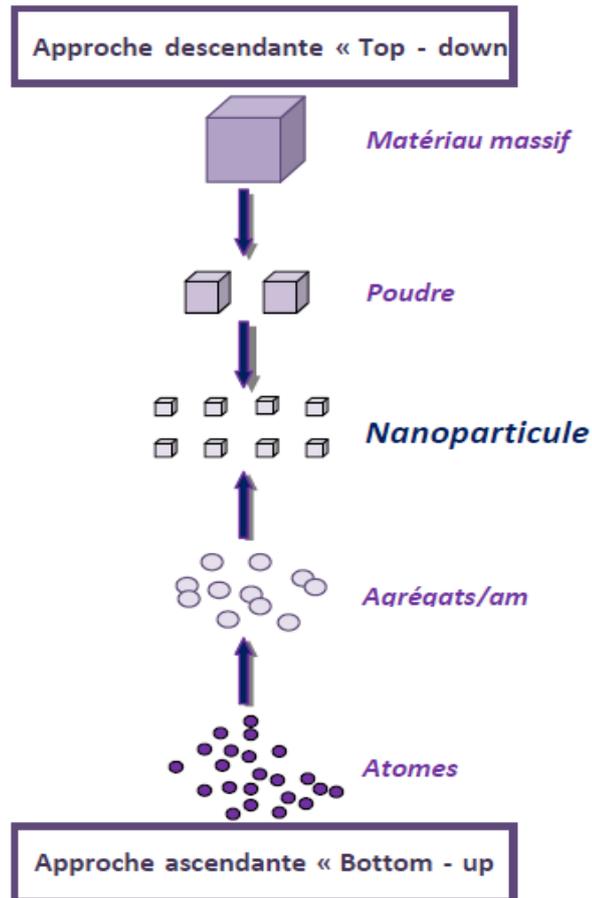


Figure 1.7. Voies de synthèse des nanoparticules : approche ascendante et approche descendante

### III.3.1. Approche top-down

#### (a) Pyrolyse laser:

Cette méthode permet la synthèse d'une grande variété de poudres nanométriques, elle est distinguée par son efficacité de produire des particules de 15 à 20 nm. Parmi ces avantages, on peut citer la grande pureté chimique des produits, une bonne homogénéité physique et chimique, une bonne souplesse d'utilisation et une vitesse de trempe rapide.

C'est une méthode souple de production de nanopoudres qui repose sur l'interaction en jets croisés entre l'émission d'un laser CO<sub>2</sub> et un flux de réactifs. Le transfert d'énergie résonnant provoque une élévation rapide de température dans la zone de réaction. Les précurseurs sont dissociés et une flamme apparaît dans laquelle se forment les nanoparticules

qui subissent ensuite un effet de trempe en sortie de flamme. Les poudres sont entraînées par un flux gazeux dans une zone où elles sont collectées.

Les étapes de cette méthode se résument comme suit : une excitation des états vibrationnels des molécules absorbant le rayonnement infrarouge, suivi d'un transfert de l'excitation par collision à toutes les molécules du milieu, puis une dissociation des molécules donnant lieu à une vapeur saturée, enfin une nucléation homogène et croissance des nanoparticules.

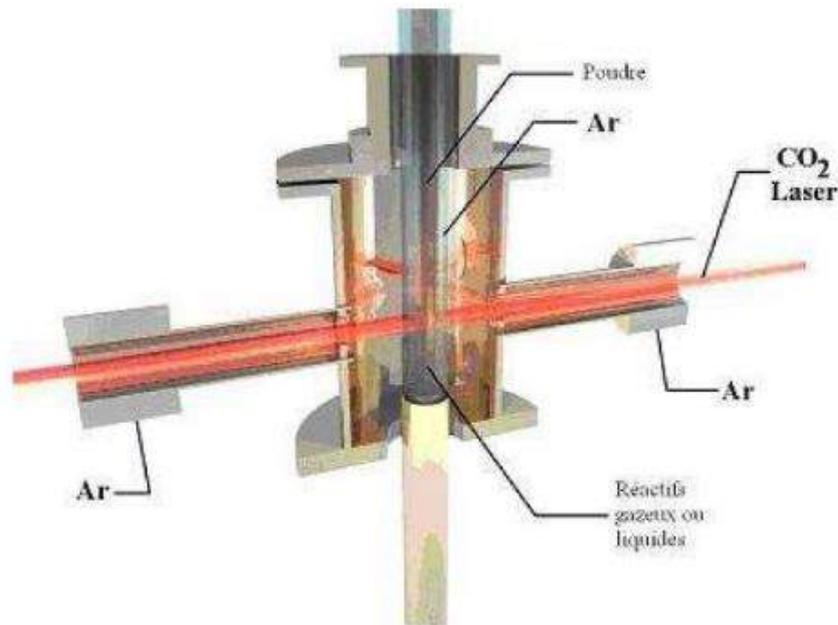


Figure 1.8. Schéma représentatif de la méthode de Pyrolyse laser

### (b) Implantation ionique

L'implantation ionique est largement utilisée pour l'élaboration de nanoparticules piégées dans une matrice, elle permet la synthèse de nouveaux matériaux en introduisant des espèces chimiques dans des divers substrats. Cette méthode consiste à bombarder un matériau cible par des ions accélérés à forte énergie (10- 100 KeV). Les ions accélérés sont projetés sur la cible dont la température peut être contrôlée. Pour de fortes énergies, les faisceaux d'ions peuvent induire des modifications structurales, morphologique par formation de précipités au niveau de la surface. Cette technique d'élaboration de nanoparticules présente un attrait particulier car elle peut contrôler les paramètres d'utilisations telles que l'accélération des

ions et le courant ionique et sa durée d'exposition au faisceau. La Figure 1.9 représente le schéma de la méthode d'implantation ionique

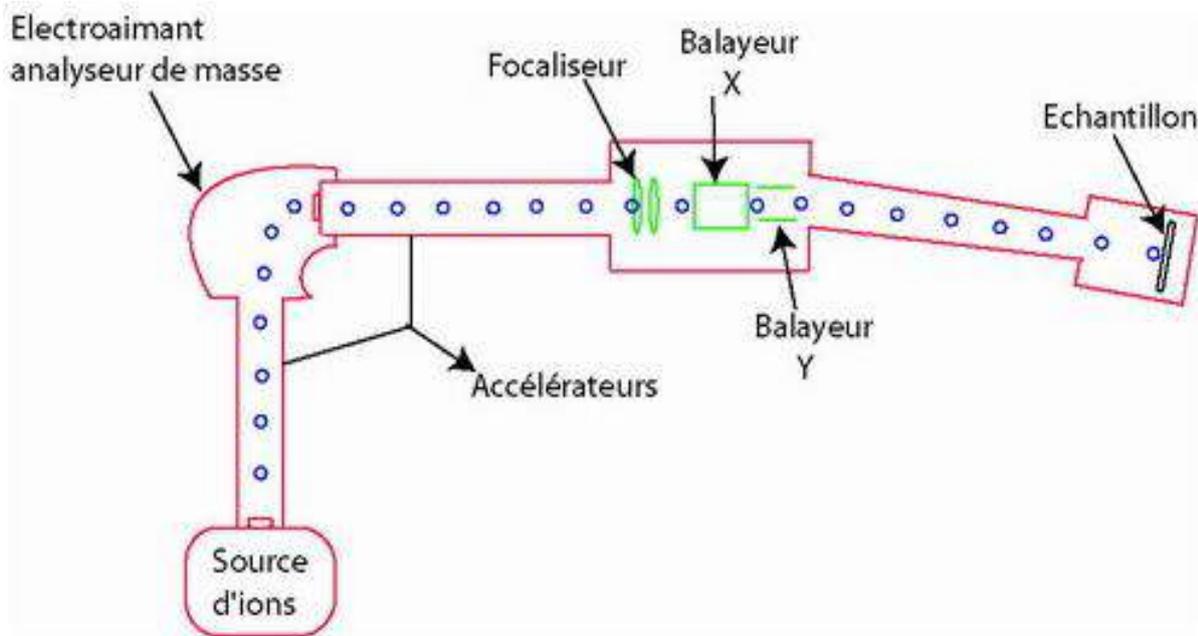


Figure 1.9. Schéma représentatif de la méthode d'implantation ionique

(c) Evaporation thermique :

Cette méthode consiste à évaporer une cible métallique par chauffage puis à condenser la vapeur métallique sous pression de gaz inerte afin d'obtenir des nanopoudres formées de particules nanométriques dispersées. Les nanopoudres seront obtenues par refroidissement très rapide de la vapeur métallique, assurant la formation d'une grande population de particules, puis limitant leur croissance. La difficulté de cette technique est le contrôle de la taille nanométrique.

Le type de chauffage dépend de la tension de vapeur du métal (sa capacité à s'évaporer). Par exemple le fer, nickel, cobalt et le cuivre s'évaporent par chauffage radiatif (1 200°C) et inductif (2 000°C). Cependant les matériaux tels que les métaux réfractaires nécessitent des modes de chauffage plus puissants comme représenté sur la Figure 1.10.

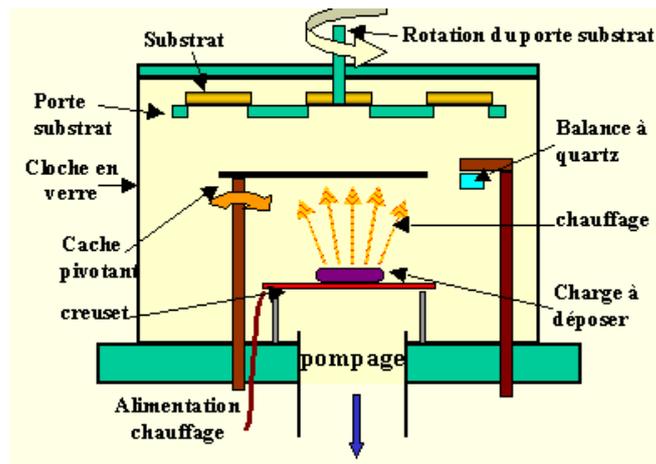


Figure 1.10. Schéma représentatif de la méthode d'évaporation thermique

#### (d) Pulvérisation cathodique (sputtering)

Il s'agit d'une technique qui autorise la synthèse de plusieurs matériaux à partir de la condensation d'une vapeur métallique issue d'une source solide (cible) sur un substrat (Figure 1.11), basée sur l'ionisation d'un plasma (de gaz inerte ou réactif) sous faible pression; les ions formant ce gaz sont accélérés sous l'action d'un champ électrique et vont percuter une cible constituée du matériau choisi. De l'autre côté, le substrat est maintenu à une certaine température  $T$  qui détermine la vitesse de mobilité des atomes sur la surface et contrôle leur arrangement.

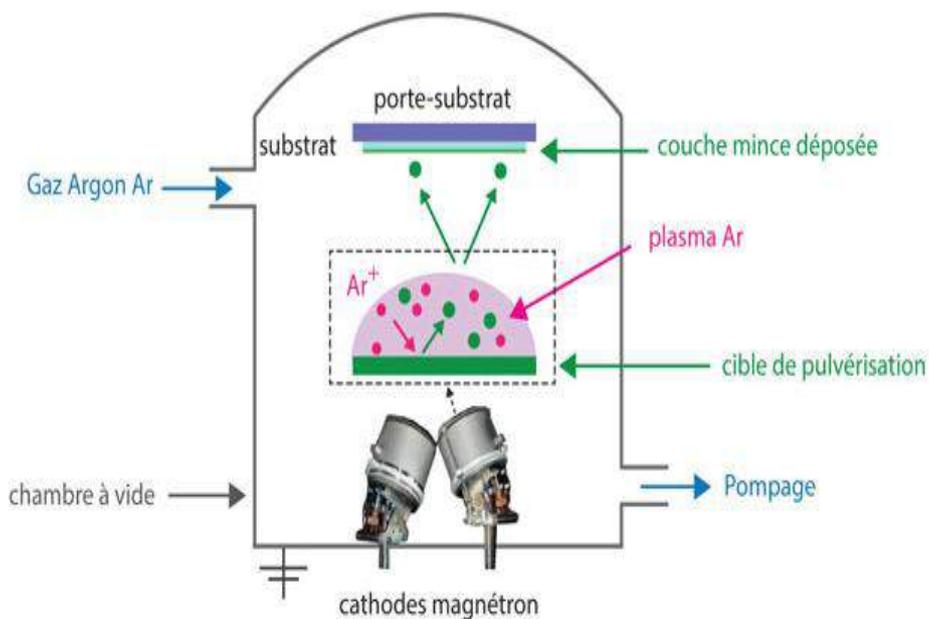


Figure 1.11. Schéma représentatif de méthode de pulvérisation cathodique

### III.3.2. Approche bottom-up

#### (a) La réduction électrochimique

La réduction électrochimique se fait en plusieurs étapes qui sont :

- La dissolution oxydative d'un métal à déposer constituant l'anode qui entraîne la formation des ions métalliques.
- la migration des ions métalliques vers la cathode (substrat),
- la réduction des atomes à la cathode.

Plusieurs facteurs contrôlent la taille des nanoparticules produites tels que l'intensité du courant, la distance entre les électrodes, le temps de réaction, la température et la polarité du solvant.

#### (b) La réduction photochimique

Cette méthode consiste à exposer à un rayonnement électromagnétique une solution ionique de sels ou complexes métalliques ce qui conduit à la réduction des ions métalliques et leur transformation en nanoparticules. L'exposition à des photons du spectre UV-visible permet la création de radicaux réducteurs [16,17]

#### (c) La Réduction sonochimique

Cette méthode consiste à activer des réactions chimiques en solution par application d'ultrasons. L'énergie acoustique apportée par des ondes ultrasoniques dans un liquide qui forme des cavitations acoustiques (bulle) [18]. L'effondrement de la bulle qui engendre un échauffement local (5000 K) et une augmentation de pression qui résultent des atmosphères permettant des réactions chimiques de très haute énergie [19].

#### (d) La réduction chimique

La réduction chimique est la réaction par laquelle un atome d'une molécule ou d'un ion gagne un électron. Par exemple, lors de la réaction suivante :  $M^{2+} + 2 e^- \rightarrow M$ . Cette réaction se fait dans un milieu contenant un réducteur (réactif) chimique telle que : le borohydrure de sodium [20], l'hydrazine [21] et l'éthylène glycol [22] ...etc. comme il existe des agents réducteurs en phase gazeuse tels que le dihydrogène [23, 24].

**(e) La réduction radiolytique**

La radiolyse est une méthode efficace pour la réduction des métaux donnant la possibilité de synthèse d'agrégats d'atomes. Elle permet de contrôler la taille des particules, leur localisation en surface ou en volume, la charge relative en métal [25]. Cette méthode consiste à irradier un milieu aqueux par un rayonnement très énergétique (rayons gamma). Ce qui mène à la formation des espèces radicales dans la solution par radiolyse de l'eau comme l'électron solvaté,  $H^\bullet$ , ...etc. Des agrégats métalliques de quelques nanomètres sont formés. L'électron solvaté joue le rôle d'agent réducteur. Comme nous utilisons cette méthode dans la préparation de nos échantillons, nous la détaillerons dans le paragraphe suivant.

**III.4. Synthèse radiolytique**

En solution, les ions métalliques pouvaient être réduits en petites particules de métal sous l'effet des rayonnements. Cependant diverses anomalies sur les rendements obtenus laissaient penser que le mécanisme n'était pas totalement éclairci, même lorsque la formation de l'électron solvaté aux propriétés très réductrices a été mise en évidence en 1962.

Par la suite, en 1973, Delcourt et Belloni [25] ont montré, que dans ses premières étapes de nucléation, l'agrégat possédait des propriétés thermodynamiques nouvelles, spécifiques de leur petite taille et différentes de celles du métal à l'état massif, et qui permettaient de comprendre les anomalies antérieures.

**II.4.1. Synthèse radiolytique de nanoparticules monométalliques****(a) Mécanisme de la synthèse de nanoparticules monométalliques**

Quand on irradie une solution contenant des ions métalliques par un rayonnement très énergétique (rayon X,  $\gamma$ , faisceau d'électrons ou d'ions accélérés de plusieurs MeV), des espèces radiolytiques se forment comme l'électron solvaté et  $H^\bullet$ . Ceux-ci jouent le rôle d'agents réducteurs (figure 12).

Les réactions chimiques qui se produisent dans la solution aqueuse sont comme suit :



Il faut éliminer les espèces radiolytiques oxydantes comme (OH<sup>•</sup>) dans la solution parce qu'elles peuvent également oxyder en retour les ions et les atomes d'après la réaction suivante :



On ajoute alors des alcools primaires ou secondaires RHOH (2-propanol par exemple) ou des ions formiate qui au cours de l'irradiation interceptent les radicaux oxydants OH<sup>•</sup> pour ne pas oxyder les formes réduites des ions métalliques, ce qui conduit à la formation de radicaux réducteurs du type <sup>•</sup>ROH [26] comme suit :

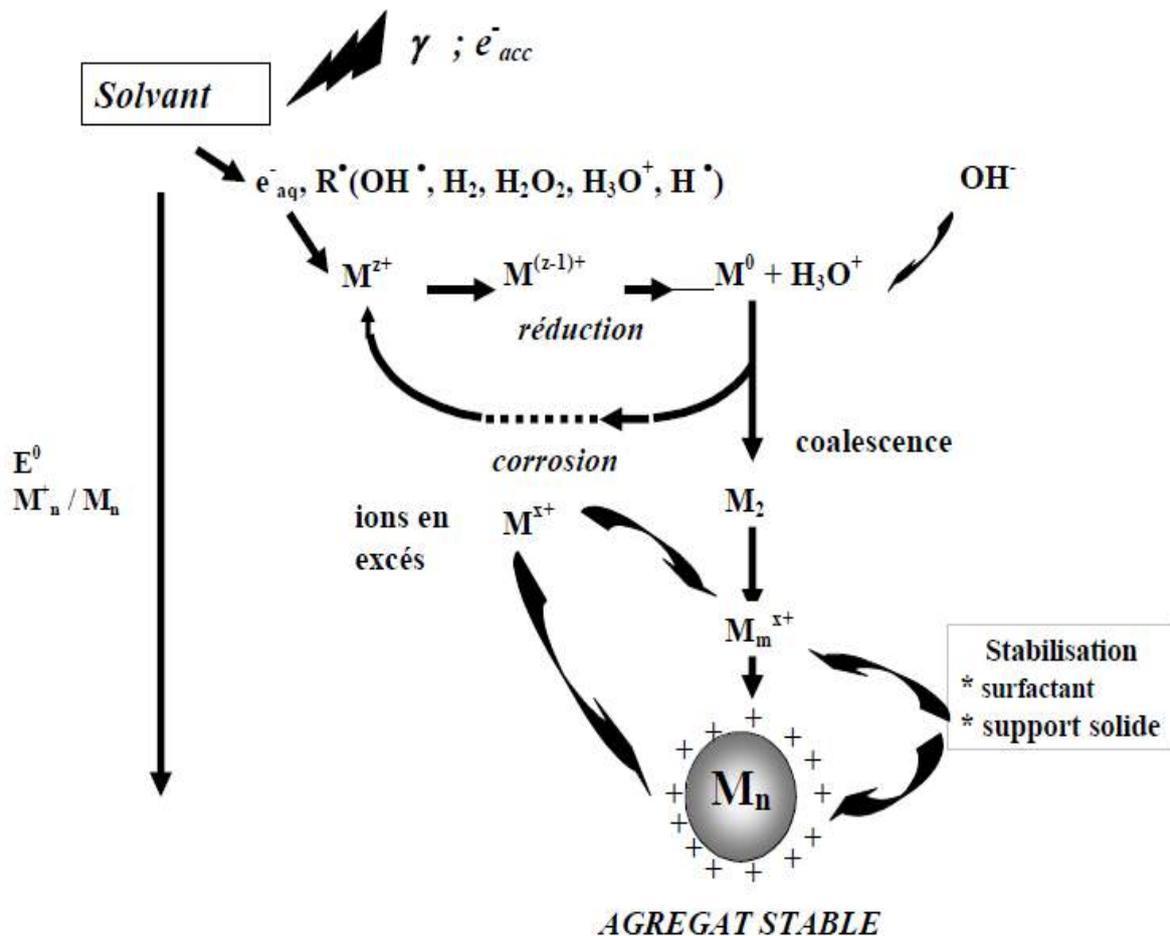
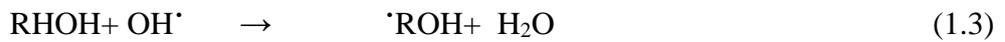


Figure 1.12 Synthèses de nanoparticules sous irradiation gamma

A la fin les nanoparticules sont formées avec un rendement radiolytique maximal :

$$G_{\text{réd}}(\text{max}) = G_{\text{eaq}} + G_{\text{H}^{\cdot}} + G_{\text{OH}^{\cdot}} \approx 6,0 \times 10^{-7} \text{ mol J}^{-1} \quad (1.5)$$

### (b) Synthèse radiolytique de nanoparticules bimétalliques

Dans plusieurs domaines comme la catalyse, le magnétisme et d'autres, les nanoparticules bimétalliques présentent un grand intérêt. Lorsqu'une solution contenant deux précurseurs,  $M^+$  et  $M'^+$ , avec des proportions variables, soumise sous irradiation, des clusters composites se forment en bicouche ou alliés. Il est donc important de contrôler les conditions de la synthèse.

#### **b1.** Clusters alliés

Une solution mixte de deux ions métalliques sous irradiation peut conduire, par réduction simultanée à la formation d'alliages comme dans une solution solide dans lesquels l'alternance des atomes est totalement aléatoire comme le cas des alliages Pt-Ru [27], Ag-Pt [28]. Les particules bimétalliques peuvent présenter même des arrangements ordonnés des deux types d'atomes et on obtient ainsi une structure bien définie (Figure 1.13). Les alliages Cu-Pd, Ni-Pt et Cu-Au en suspension ont déjà été synthétisés par radiolyse et correspondent aux composés bien définis  $\text{Cu}_3\text{Pd}$ ,  $\text{CuPd}$ ,  $\text{NiPt}$ ,  $\text{Cu}_3\text{Au}$  et  $\text{CuAu}$  identifiés par diffraction électronique [29]. Les alliages Ag-Pt ont été également synthétisés par réduction chimique d'une solution d'argent et d'oxalato-platinate.

Dans tous ces exemples (Ni-Pt, Ag-Pt..), il semble que les différences de potentiel redox entre les deux types de métaux, même si l'un est noble et l'autre pas, n'engendrent pas de ségrégation. Les équilibres redox, impliquant un transfert d'électron intermétallique des atomes moins nobles vers les ions du métal plus noble, et qui auraient dû ainsi privilégier dans le temps le métal le plus facilement réductible, ne sont donc pas assez rapides pour s'établir et la cinétique de construction de l'agrégat bimétallique sous forme d'alliage joue le rôle principal [30].

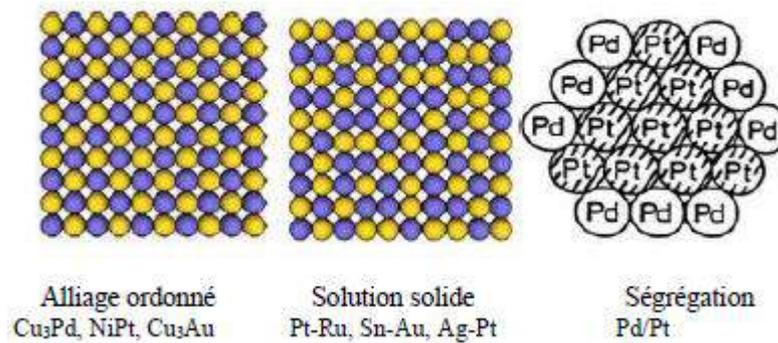


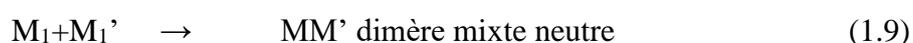
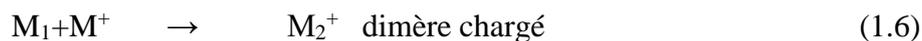
Figure 1.13 Différentes configurations d'atomes au voisinage de surface d'un agrégat

### b2. Clusters en couches "Core-shell"

Beaucoup de couples d'éléments dont les alliages bimétalliques se forment par radiolyse des clusters ségrégués en couches avec le métal le plus noble au cœur et l'autre en surface. Le transfert d'électron intermétallique est rapide et coexiste avec la réduction des ions. Il favorise donc d'abord la réduction du métal le plus noble. Comme étant le cas des systèmes Ag/Cu [31], Au/Pt [32]. De fait, une ségrégation systématique se produit entre les deux métaux et la particule finale adopte une structure radiale, le cœur étant très riche en argent (Ag) ou en or (Au) et la phase surfacique étant essentiellement composée de cuivre (Cu) (Figure 1.13). Cette ségrégation systématique est liée à la différence entre les potentiels redox de l'argent et du cuivre et surtout à la rapidité du transfert d'électron intermétallique qui entraîne finalement une discrimination concernant la réduction.

### b3. Mécanisme de la synthèse de nanoparticules bimétalliques

La réduction en agrégats bimétalliques est généralement suivie par des réactions d'association des atomes avec les ions métalliques en excès. Si on irradie une solution contenant deux ions métalliques, des associations mixtes peuvent aussi se produire :



Dans le cas de l'or et l'argent, plus l'irradiation se poursuit plus les réactions contenant les deux ions sont probables. Dans la radiolyse pulsée, le transfert intermétallique depuis les atomes d'or, moins nobles en milieu cyanures, vers les ions vers d'argent pourrait être annulé à condition d'opérer la réduction encore plus rapidement, notamment avec un débit de dose très élevé [33]. A fort débit de dose, les atomes sont rapidement formés (les ions épuisés), la différence entre les potentiels de réduction des deux sortes d'ions métalliques ne joue plus de rôle important dans la cinétique de croissance et les nanoparticules sont bimétalliques alliées [34]. Si l'un des couples présente un potentiel très inférieur à l'autre, et si le débit de dose est faible, des réactions avec transfert d'électron intermétallique se produisent depuis les atomes du moins noble aux ions du plus noble. Les atomes de ce dernier sont d'abord formés puis se forment les atomes du métal non noble. Le produit final consiste donc en des nanoparticules bimétalliques ségréguées en couches, avec au cœur « core » le métal le plus noble et en couche extérieure « shell » le moins noble.

Il existe une influence de débit de dose sur la compétition entre le transfert d'électron intermétallique et le processus de coalescence pendant la réduction radiolytique. Mais la vitesse de transfert varie beaucoup d'un couple de métaux à l'autre : certains se forment spontanément en alliages même avec le débit de dose faible de la radiolyse gamma (Ex : Cu-Pd, Ni-Pt). D'autres sont toujours formés en couches, même au très haut débit de dose d'un accélérateur d'électrons (Ex : Au/Cu). Pour d'autres, on peut synthétiser l'une ou l'autre structure selon le débit de dose, exemple Au-Ag.

## **IV. LES OXYDES METALLIQUES**

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

Les oxydes métalliques représentent un enjeu important pour de nombreuses applications technologiques, comme la catalyse hétérogène (ou la phase du catalyseur est différente de celle des réactifs), la lutte des surfaces métalliques et les dispositifs électroniques contre la corrosion.

Les oxydes métalliques présentent des propriétés diverses (réactionnelles, magnétiques et électriques,...). Ils peuvent être classés selon une de leurs propriétés par exemple du point de vue magnétisme : ferromagnétisme ( $\text{CrO}_2$ ), antiferromagnétisme ( $\text{NiO}$ ), diamagnétisme ( $\text{MoO}_2$ ). Ils peuvent être classés suivant leurs propriétés électriques. Les isolants avec une

large bande interdite, exemple : MgO, CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les semi-conducteurs avec une bande d'énergie étroite, comme : TiO<sub>2</sub>, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, et ceux dépourvus de bande interdite, exemple : V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ReO<sub>3</sub>, ainsi que les Supraconducteurs comme SrTiO<sub>3</sub>.

## IV.2. Synthèse et propriétés de MgO

L'oxyde de magnésium, appelé magnésie, se présente sous forme de poudre blanche très fortement basique absorbant l'eau (H<sub>2</sub>O) et le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) présents dans l'atmosphère. Il a pour formule chimique MgO. Sa température de fusion est très élevée (T = 2800°C). Dans la nature, cet oxyde est largement répandu et se trouve généralement mélangé avec la magnétite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). MgO est un isolant à large bande interdite environ 7,77 eV [35].

Il existe deux méthodes pour la production de MgO : soit à partir de carbonate de magnésium MgCO<sub>3</sub> en utilisant une simple calcination de 700 à 1000°C selon la réaction suivante :



Ou bien à partir de chlorure de magnésium que l'on extrait de l'eau de mer qui se déroule en deux étapes, premièrement par la précipitation de l'hydroxyde de magnésium Mg(OH)<sub>2</sub> par ajout de l'oxyde de calcium à une saumure concentrée en chlorure de magnésium :



Suivi d'une calcination de l'hydroxyde de magnésium



MgO possède une structure CFC de type NaCl (Figure 3.1). La position des atomes d'oxygène et de magnésium dans le réseau cristallin sont représentées dans le Tableau 1.1.

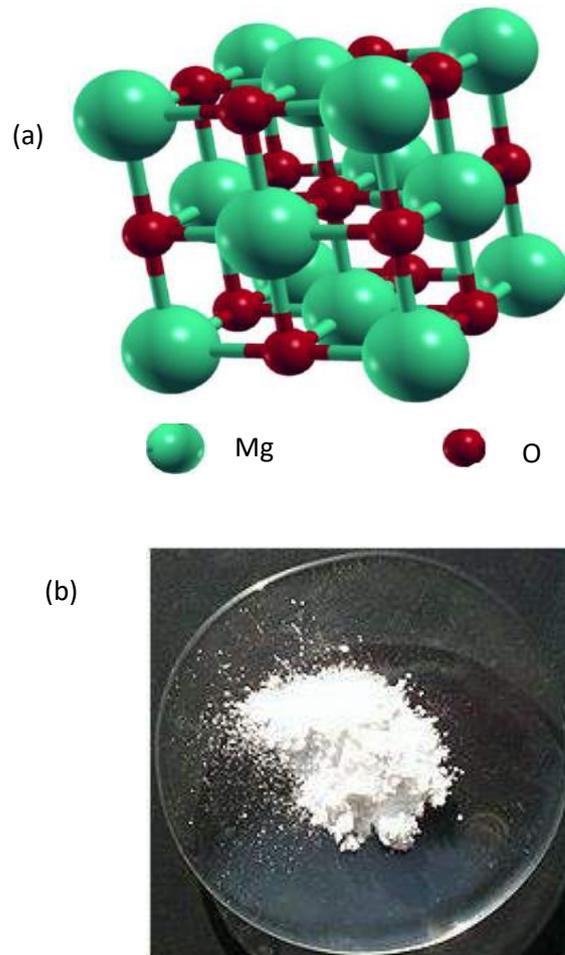


Figure 1.14. (a) Structure de MgO, (b) forme du poudre MgO

La surface la plus stable de l'oxyde de magnésium est la face (100). En présence d'eau la surface de MgO est couverte d'ions hydroxyles qui stabilisent la face (111) [36]. MgO est un matériau modèle des cristaux ioniques où l'électronégativité des atomes de magnésium et la forte électronégativité des atomes d'oxygène conduit à des interactions entre des particules ponctuelles chargés [37].

Tableau 1.1. Positions des atomes d'oxygène et de magnésium dans la structure MgO

<b>Mg</b>	(0 0 0)	(0 ½ ½)	(½ 0 ½)	(½ ½ 0)
<b>O</b>	(½ ½ ½)	(½ 0 0)	(0 ½ 0)	(0 0 ½)

### IV.3. Application des nanoparticules de MgO

L'oxyde de magnésium attire un attention particulier tant en recherche fondamentale qu'en technologie. Il est d'un intérêt catalytique, soit comme support, soit comme promoteur. MgO est très important pour la dépollution des déchets toxiques, comme additif pour produits réfractaires, peintures et semi-conducteurs. C'est un matériau biocompatible, très prometteur pour les implants biologiques en raison de son rapport résistance/poids élevé, sa faible densité, sa bonne fonctionnalité, son activité de recyclage, sa non toxicité et sa nature hygroscopique. A l'état nanométrique, en plus de ces caractéristiques, les nanoparticules d'oxyde de magnésium ont également diverses autres propriétés (point de fusion élevé, production rentable, biodégradabilité et biocompatibilité). Ces nanoparticules d'oxyde de magnésium ont un large éventail d'applications dans les industries et le biomédical pour la régénération osseuse, en tant que médicament pour l'inhibition antibactérienne et antimicrobienne. Ils sont également utilisés dans les cryolésions. En outre, ils sont également utilisés dans la sorption des ions uranium, la catalyse, les batteries lithium-ion et la conservation des déchets toxiques [38-42].

Les nanoparticules d'oxyde métalliques jouent un rôle essentiel dans la dépollution environnementale en traitant les eaux usées, les déchets industriels et domestiques, les sédiments du sol ainsi que la pollution atmosphérique [43]. Les nanoparticules d'oxyde de magnésium possèdent de nombreuses propriétés telles qu'elles agissent comme agents anti-biofilm ; ils présentent également une activité autonettoyante qui les aide à dégrader le colorant méthyle violet ainsi que l'élimination du phosphore des eaux usées, ce qui est une raison pour inhiber la croissance des plantes [44,45]. Les nanoparticules d'hydroxyde de magnésium et d'oxyde de magnésium possèdent une excellente luminescence pour les applications photoniques, en raison de leurs propriétés thermiques uniques, de leur activité de biodégradabilité et de leur nature non toxique. La forme purifiée de nanopoudre d'oxyde de magnésium est utilisée pour améliorer les caractéristiques mécaniques et de fabrication de l'aluminium en tant qu'alliage ; ils sont également utilisés dans la fabrication de missiles et de compléments alimentaires en raison de leurs énormes propriétés telles que la légèreté et la comestibilité [46, 47]. Quelques applications de MgO sont présentées comme suit :

### IV.3.1. Agriculture

Les nanoparticules d'oxyde de magnésium sont également connues pour présenter un certain nombre d'avantages tels qu'une phytotoxicité négligeable, une stabilité thermique, une non-génotoxicité ainsi qu'une non-biotoxicité pour l'homme, ouvrant de brillantes perspectives d'application pour la protection des plantes [48]. Ces nanoparticules ont également diverses autres caractéristiques qui leur offrent une application importante dans les diverses perspectives agricoles. En outre, ces nanoparticules contribuent également à augmenter la production agricole d'arachides en améliorant le développement de la croissance des semis et des plantes et sont également utilisées comme additif alimentaire approuvé, complément alimentaire, retentât de couleur, etc. [49, 50].

### IV.3.2. Activité anti-microbienne

Les nanoparticules d'oxyde de magnésium possèdent une activité antibactérienne contre les agents pathogènes d'origine alimentaire tels que *E. coli* et *Salmonella enteritidis* en provoquant une fuite dans leur membrane cellulaire conduisant finalement à la mort de ces micro-organismes [51]. La rayure brune bactérienne est une maladie connue pour se propager parmi le riz qui détruit complètement sa culture et est causée par la souche bactérienne *Acidovorax oryzae*. Ainsi, à cet égard S.O. Ogunyemi, F et al. ont rapporté la biosynthèse de nanoparticules d'oxyde de magnésium en utilisant *Matricaria chamomilla* L. et les nanoparticules synthétisées ont montré un bon effet inhibiteur sur la croissance des bactéries *Acidovorax oryzae* [52]. D'après une autre étude menée par un groupe de recherche, les nanoparticules d'oxyde de magnésium ont donné une réponse antibactérienne positive contre les bactéries phytopathogènes responsables de la maladie la plus mortelle du flétrissement chez *R. solanacearum* [53]. Selon Y. Abdallah et al. non seulement les nanoparticules de magnésium, et les nanofleurs d'oxyde de magnésium possèdent des propriétés antibactériennes et préviennent les dommages aux cultures [54]. Le magnésium est un élément minéral essentiel pour maintenir une nutrition équilibrée chez les plantes et participe à diverses fonctions physiologiques telles que la protection des plantes et la pathogénèse. Les nanoparticules de magnésium sont connues pour montrer une activité antifongique même à de très faibles concentrations [55 - 57].

### IV.3.3 Activité anti-insecticide

Le *Bacillus thuringiensis* produit le gène cry qui agit comme un insecticide contre plusieurs insectes tels que les nématodes. Cependant, cette protéine est rejetée dans le sol par l'eau et l'activité insecticide est entravée. Ainsi, W. Rao et al. ont synthétisé des nanoparticules à base de magnésium comme support de la protéine cry ils les ont puis transférées à la surface des feuilles de cotonnier. Le résultat de cette étude a montré un taux de mortalité accru des insectes. Ainsi, les nanoparticules à base de magnésium agissent comme nanoporteur pour le transfert de la protéine cry améliorant ainsi son application en tant que bioinsecticide [58]. Ces nanoparticules d'oxyde métallique sont connues pour induire une résistance systémique contre la bactérie phytopathogène à Gram négatif, *R. solanacearum* en limitant la formation de biofilm et elles peuvent également initier des voies de signalisation de phytohormones telles que l'acide salicylique et l'acide jasmonique qui jouent un rôle important dans le mécanisme de défense des plantes. Par conséquent, on peut souligner que les nanoparticules d'oxyde de magnésium dans le domaine agricole en tant qu'agent antimicrobien, anti-insecticide et antibiofilm sont très efficaces [59,60].

### IV.3.4. Environnement

La contamination de l'environnement est un problème grave auquel sont confrontés plusieurs pays du monde entier. Il existe de nombreuses façons de traiter la contamination de l'environnement, mais l'inconvénient réside dans les effets secondaires de ces agents nettoyants lorsqu'ils commencent eux-mêmes à se comporter comme des contaminants. Les nanoparticules ont évolué comme une excellente alternative pour divers autres moyens de propreté environnementale. Les nanoparticules d'oxyde de magnésium, dans un court temps, ont réussi à montrer leur présence dans diverses applications environnementales, par la diversité des propriétés qu'elles présentent. Ces nanoparticules d'oxyde métallique possèdent des propriétés absorbantes élevées ainsi qu'une grande surface et une capacité de réponse élevée en raison desquelles elles sont utilisées comme absorbant potentiel de gaz toxiques tels que le dioxyde d'azote et le dioxyde de soufre [61 -63].

#### IV.3.5. Décoloration

Les nanoparticules d'oxyde de magnésium ont été utilisés dans le domaine de l'environnement pour la décontamination des eaux usées déversés par diverses industries, particulièrement l'industrie textile, du cuir et celle des cosmétique. S. Jorfi et B.J. H Ng et al. ont montré que les NP's de MgO permettent la décoloration les eaux contenant le rouge congo et le bleu de méthyle ainsi que le carmin indigo [64, 65]. A. Bagheri GH et al. ont synthétisé des nanoparticules d'oxyde de magnésium qui ont agi comme photocatalyseur pour la décoloration photocatalytique du carmin d'indigo [66]. Le 2,4-dichlorophénol (2,4-DCP) est un composé toxique couramment rejeté par les industries du papier directement dans différentes sources d'eau agissant comme un effluent primaire dans l'eau. Ce composé de chlorophénol (2,4-DCP) est connu pour montrer des effets néfastes sur ceux qui le consomment, y compris les plantes, les animaux et les humains. Son traitement avec des nanoparticules d'oxyde de magnésium a conduit à sa dégradation vigoureuse car l'oxyde de magnésium agit comme un catalyseur dans le dégradation de ce colorant par la méthode d'ionisation [67].

### V. LES NANOCOMPOSITES MÉTAL/ OXYDE DANS Ni/MgO

#### V.1. Intérêt

Le nanocomposite Ni/MgO a été largement utilisé en catalyse. Les potentiels physico-chimiques multifonctionnels, la grande surface spécifique et les propriétés de liaison puissantes avec une stabilité isoélectrique élevée des NP's NiO et NP's MgO encouragent l'utilisation l'oxyde mixte NiO-MgO dans les capteurs électrochimiques [68]. Dans la photocatalyse les nanocomposite NiO/MgO s'est avéré être d'excellents photocatalyseurs pour la dégradation de le méthylène orange (MO) et du bleu de méthylène (BM) sous l'illumination de rayonnement lumineux artificiel. Les expériences ont démontré que la photodégradation BM était plus efficace (87%) que celle de MO (73%) en utilisant le nanocomposite NiO/MgO comme photocatalyseurs dans les 10 min suivant l'exposition.

## V.2. Interaction métal/support

Le phénomène de l'interaction métal-support est découvert en 1970, un grand intérêt est lié à cette interaction qui influe sur plusieurs propriétés. Par exemple pour les propriétés de chimisorption de CO et H<sub>2</sub> a été étudié pour tous les métaux du groupe VIII. Ils ont trouvé qu'une évaluation du degré de l'interaction métal-support se manifeste par une diminution de la capacité de chimisorption de CO et H<sub>2</sub> lorsque la température de réduction est élevée.

Les propriétés catalytiques aussi sont affectées par l'interaction métal-support. Comme c'est connu les performances catalytiques des métaux supportés sont affectées par plusieurs facteurs tels que la morphologie, la dispersion des particules métallique et leurs propriétés électroniques qui résultent de l'interaction métal-support.

Suite à la forte interaction métal-support, des composés intermétalliques se forment à l'interface.

## VI. PROPRIETES ANTIBACTERIENNES ET TOXICITE DES NANOMATERIAUX METALLIQUES

Un type d'antimicrobiens non traditionnels, récemment introduit sont les nanomatériaux. Ceux-ci ont démontré des effets toxiques contre plusieurs souches bactériennes lors d'études in vitro. En raison de ces résultats, les nanomatériaux pourraient être prometteurs dans plusieurs applications biomédicales, notamment l'administration de médicaments et de gènes, l'ingénierie tissulaire et les techniques d'imagerie.

### VI.1. Nanoparticules d'argent

L'argent en tant que réactif antibactérien remonte à des milliers d'années jusqu'aux premières civilisations lorsqu'il était utilisé pour la conservation des aliments et la production d'eau potable [69]. L'argent a été introduit dans le domaine médical pour des utilisations dans la cicatrisation des plaies et traitement des brûlures lorsque ses propriétés antibactériennes ont été découvertes [70]. Au début des années 1940, l'ère des antibiotiques et l'argent a été largement remplacé par la pénicilline [71]. Aujourd'hui, alors que des souches bactériennes résistantes aux antibiotiques continuent d'émerger et d'augmenter en nombre, l'argent a été réintroduit en tant que matériau prometteur dans le développement de nouveaux bactéricides.

Ces dernières années, plusieurs études ont établi la capacité des nanomatériaux d'argent à présenter des propriétés électroniques, optiques et chimiques uniques [72-74]. Ces études explorent la possibilité d'une relation entre les propriétés physicochimiques caractéristiques des nanomatériaux d'argent et leur ampleur de la toxicité. Des NP's de diverses formes telles que des perles, des tiges, des nattes, des feuilles et des nanoprismes sont développés et étudiés pour leurs effets antibactériens spécifiques. Récemment, des études dans plusieurs applications biomédicales ont rapporté que la taille et le revêtement de surface des nanoparticules d'argent (AgNPs) jouent un rôle important dans l'activité antibactérienne. Les nanoparticules les plus petites ont montré la toxicité la plus élevée [64, 69]. De plus, une étude utilisant des délétions de gènes, impliquées dans la réponse antibactérienne des bactéries gram-négatives *Escherichia coli*, AgNPs a permis de mettre en évidence qu'en plus de la toxicité, un effet important des propriétés physico-chimiques de la nanoparticule sur le mécanisme [76].

De nombreuses études ont cherché à établir un mécanisme d'action de l'activité antibactérienne présentée par l'argent. Deux théories principales sur le mécanisme proposé suggèrent : une perturbation de la fonctionnalité de la membrane à partir d'une interaction entre les ions  $Ag^+$  libérés et une membrane cellulaire formées, endommagée qui permet l'introduction des espèces réactives de l'oxygène (ROS) causant finalement des dommages à la cellule en raison du stress oxydatif [77,78].

En bref, le premier mécanisme suggère que les ions  $Ag^+$  libérés par les AgNPs peuvent se lier aux groupes thiol ( $-SH$ ) des protéines et des enzymes trouvés à la surface cellulaire, provoquant une déstabilisation de la membrane cellulaire et une rupture de la voie de synthèse de l'ATP. Les AgNPs peuvent alors adhérer à la paroi de la membrane, provoquant des trous à travers lesquels ils peuvent ensuite pénétrer dans les bactéries et interagir avec des composants intracellulaires ou des protéines contenant du soufre. Le deuxième mécanisme suggère que les ROS, tels que l'oxygène singulet, peuvent être produits au niveau de la membrane cellulaire et entraîner des dommages irréversibles à la réplication de l'ADN affectant les processus métaboliques et la division cellulaire [78]. À mesure qu'on avance dans la compréhension des deux mécanismes, plusieurs rapports suggèrent que le premier cause les dommages les plus importants aux bactéries.

## VI.2. Nanoparticules d'or

Certaines recherches ont montré que les NPs Au sont des agents bactéricides prometteurs en raison de leurs propriétés optiques et photothermiques polyvalentes [68]. Les progrès dans la synthèse et les applications des NP's Au en tant que réactifs antibactériens sont impératifs dans la lutte contre la résistance antibactérienne [80-82]

Bien qu'ils ne soient pas aussi bien étudiés que le mécanisme antibactérien des NP's Ag, on pense que les activités antibactériennes des NP's Au se déroulent principalement des deux manières suivantes :

1) une modification du potentiel membranaire et la prévention des activités ATPase qui entraîne une diminution du métabolisme cellulaire

2) une inhibition de la sous-unité du ribosome pour la liaison de l'ARNt, ce qui entraîne un effondrement des processus biologiques.

Les nanomatériaux d'or présentent des propriétés antibactériennes favorables qui peuvent être contrôlées en les fabriquant de manière sélective dans la taille et la forme structurelle souhaitées. De plus, l'augmentation du rapport d'aspect des nanostructures d'or permet d'utiliser les propriétés optiques de l'or en combinaison avec son activité bactéricide. Lorsqu'ils sont fabriqués en nanotiges [83], les lasers peuvent être utilisés pour réduire photothermiquement le nombre de cellules bactériennes viables d'environ 98 %. Une augmentation du rapport d'aspect augmente également la stabilité de la nanostructure produite, permettant aux protéines ou aux molécules conjuguées de se fixer et suggérant une faisabilité pour une gamme d'applications biologiques, y compris l'administration ciblée de médicaments et l'identification par fluorescence. Par exemple, lorsqu'elles sont développées en nanoclusters [84], les nanostructures d'or peuvent servir de fluorophores en raison de leur photostabilité. Elles montrent une intensité fluorescente largement améliorée par rapport aux contrôles contenant des nanoclusters sans or. En outre, ces nanoclusters peuvent être synthétisés pour afficher différents modèles, bien que des recherches supplémentaires sur des techniques de synthèse fiables soient nécessaires. Les composites utilisant des nanomatériaux d'or [85] augmentent la stabilité des nanosystèmes tout en maintenant les propriétés physiques optiques et thermiques favorables des nanostructures de métaux nobles.

### **VI.3. Nanoparticules de cuivre**

Le cuivre à l'échelle nanométrique s'est avéré être une solution prometteuse comme agent antibactérien [86]. Ils sont d'excellents antibactériens réactifs en raison de leur résistance à la chaleur et de leur stabilité chimique. Cela peut être attribué à un grand rapport surface / volume, qui permet aux NP's Cu de pénétrer les membranes microbiennes.

En fonction de la dimension du nanomatériau, différents niveaux de performances antibactériennes seront exposés. Dans une comparaison des formes de grain, d'aiguille et de plaque, la structure des nanomatériaux de cuivre en forme de plaque a montré les activités antibactériennes les plus prometteuses en raison de facteurs tels qu'une grande surface spécifique et la libération d'ions cuivre. Certains composites avec du cuivre présentent également une quantité importante d'activités antibactériennes telles que le nanomatériau CuO et les NP's Cu intégrés dans l'acide polylactique [87]. Des études antibactériennes montrent que les nanoparticules de cuivre produisent des ROS contre les bactéries, entraînant des dommages à l'ADN. En raison des performances antibactériennes importantes du cuivre, l'élément a été utilisé pour des applications telles que le contrôle de médicaments, les emballages alimentaires composites antibactériens et le traitement des filtres à eau.

### **VI.4. Nanoparticules de titane**

En raison des activités antibactériennes du titane en tant que nanomatériau, il est un matériau prometteur dans les industries pour la réduction de la croissance des bactéries et dans le domaine médical pour la diminution des infections. Les activités antibactériennes du titane sont dues à la réaction photocatalytique sous illumination solaire ou exposition à la lumière, qui produit  $\text{OH}^\cdot$  qui perforerait la cellule bactérienne, entraînant la mort des bactéries. Dans le domaine médical, le titane a été utilisé en raison de ses propriétés mécaniques et de sa biocompatibilité. La combinaison d'antibiotiques et de nanotitane produit un matériau prometteur en ce qui concerne la diminution des infections et la croissance bactérienne dans les implants orthopédiques et d'autres applications médicales [88]. Dans l'industrie, le titane à l'échelle nanométrique est utilisé pour ses activités antibactériennes telles que le long stockage de la laine qui provoque la croissance bactérienne due à un environnement humide [89]. Les études de toxicité sont importantes pour la vie quotidienne, comme les écrans solaires et les produits cosmétiques.

Le contrôle des surfaces en titane telles que la cristallinité, la taille des nanotubes et la chimie affecte les réponses aux souches bactériennes, telles que *S. epidermidis* et *S. aureus*. De plus, les niveaux de performances antibactériennes sont influencés par le diamètre des nanotubes de titane, les TiNT d'un diamètre de 80 nm présentant l'activité antibactérienne la plus élevée. Par conséquent, la formation contrôlée de la taille du diamètre des nanotubes de Ti anodisés est importante pour des quantités prometteuses de performances antibactériennes, qui peuvent être appliquées pour améliorer le comportement antimicrobien et les propriétés de croissance des tissus [90]. A partir de diamètres, sous une lumière solaire simulée, les nanoparticules TiO<sub>2</sub> co- dopé ont agi comme antibactérien. En utilisant la méthode sol-gel, les NP de TiO<sub>2</sub> à co-dopé ont présenté la plus grande activité antibactérienne par rapport aux NP de TiO<sub>2</sub> à simple dopage sous irradiation à la lumière visible. Cela peut être dû à l'attribution de deux états électroniques différents qui agissent comme des pièges à électrons dans le TiO<sub>2</sub>, qui est responsable d'une bande interdite plus étroite et déplace donc la réponse optique de la région des UV vers la lumière visible. En raison de cette performance antibactérienne significative des NP de TiO<sub>2</sub> co- dopé au lieu de dopage simple, cette étape supplémentaire peut conduire à une application biomédicale supplémentaire pour une diminution des infections [91].

## VII. LES INTERMETALLIQUES Mg-Ni DANS LE DOMAINE DE STOCKAGE D'HYDROGENE

Le stockage de l'hydrogène gazeux est l'un des composants importants de l'économie de l'hydrogène. Une variété de matériaux tels que le métal, les alliages métalliques, les hydrures métalliques, les intermétalliques et les alanates métalliques assemblés par une liaison ionique. Ainsi que sous forme nano ont été étudiés pour obtenir les niveaux de stockage souhaités pour l'hydrogène. Le magnésium, ses alliages et ses composites constituent un matériau unique et prometteur pour l'application de stockage d'hydrogène car ils présentent une capacité de stockage d'hydrogène élevée, un poids léger et un faible coût.

Les alliages Mg-Ni à base d'hydrures métalliques sont des matériaux prometteurs pour les applications de stockage d'hydrogène en raison leur comportement d'hydruration hautement réversible. Pour améliorer la cinétique, de nombreuses solutions ont été proposées telles que la formation de composés non stoechiométriques [92], l'ajout d'élément d'alliage [93], production d'alliages nanométriques [94].

L'absorption d'hydrogène dans les hydrures métalliques implique la dissociation de la molécule d'hydrogène, et le transport de l'hydrogène chimisorbé vers la surface et diffusion adjacente dans le volume [95]. Les hydrures de métaux de transition  $Mg_2 FeH_6$ ,  $Mg_2 CoH_5$  et  $Mg_2 NiH_4$  sont considérés comme des matériaux attractifs notamment en raison de leur capacité de stockage élevée calculée (5,5 % en poids, 4,5 % en poids et 3,6 % en poids, respectivement).

## **VIII. CONCLUSION**

Le chapitre 1 présente une étude bibliographique sur les nanoparticules métalliques d'une part les méthodes d'élaboration, d'autres part les propriétés et applications dans différents domaines. Nous avons fait une synthèse sur les principes de la synthèse radiolytique et le mécanisme de formation des nanoparticules monométalliques et bimétalliques ainsi que les domaines d'application de l'oxyde de magnésium et Ni/MgO.

## **Chapitre 2**

# **ELABORATION ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION**

## I. PRODUITS CHIMIQUES

Les produits chimiques ayant servis à la préparation des échantillons ont été utilisés tels quels et sont présentés sur le tableau 2.1. L'eau distillée a été utilisée comme solvant. Les gazes utilisées (azote et argon) sont de grande pureté.

*Tableau 2. 1. Produits chimiques utilisés pour la préparation des échantillons*

Produit	Symbole chimique	Provenance
Formiate de nickel	$\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Fluka-Biochemica
Hydroxyde d'ammonium	$\text{NH}_4\text{OH}$	Merck
Oxyde de magnésium	$\text{MgO}$	Prolabo

## II. PREPARATION DES ECHANTILLONS

### II. 1. Elaboration des échantillons

Les échantillons ont été préparés par la méthode d'imprégnation avec échange ionique. Cette méthode a été choisie car elle permet d'obtenir une très grande dispersion du métal.

Une solution aqueuse de volume bien défini contenant le précurseur métallique (formiate de nickel) de concentration variable selon la charge voulue (ici 5 %) est ajoutée à une masse précise (300 mg) du support oxyde (MgO). Le pH de la solution est ajusté avec de l'hydroxyde d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) au pH optimal, préalablement déterminé (11.2).

Le mélange est mis sous agitation magnétique pendant 24 heures afin d'assurer une bonne homogénéité du précurseur métallique sur le support oxyde pendant l'imprégnation. Après cette étape, deux séries d'échantillons sont préparés : pour la première série, chaque échantillon est désaéré par barbotage à l'azote (20 min), puis soumis au rayonnement gamma d'une source de cobalt 60 en solution aqueuse (dose = 100 KGy ; débit de dose 25 KGy<sup>-1</sup>). Après irradiation, l'échantillon est centrifugés, puis le surnageant est éliminé, à nouveau sous flux d'azote sous boîte à gants. Les échantillons de la deuxième série sont séchés à 60°C dans une étuve. A cette étape, une poudre de couleur verte est obtenue. Après séchage, les échantillons sont calcinés à diverse températures (100-700°C). Le protocole d'élaboration des échantillons est récapitulé sur la Figure 2.1

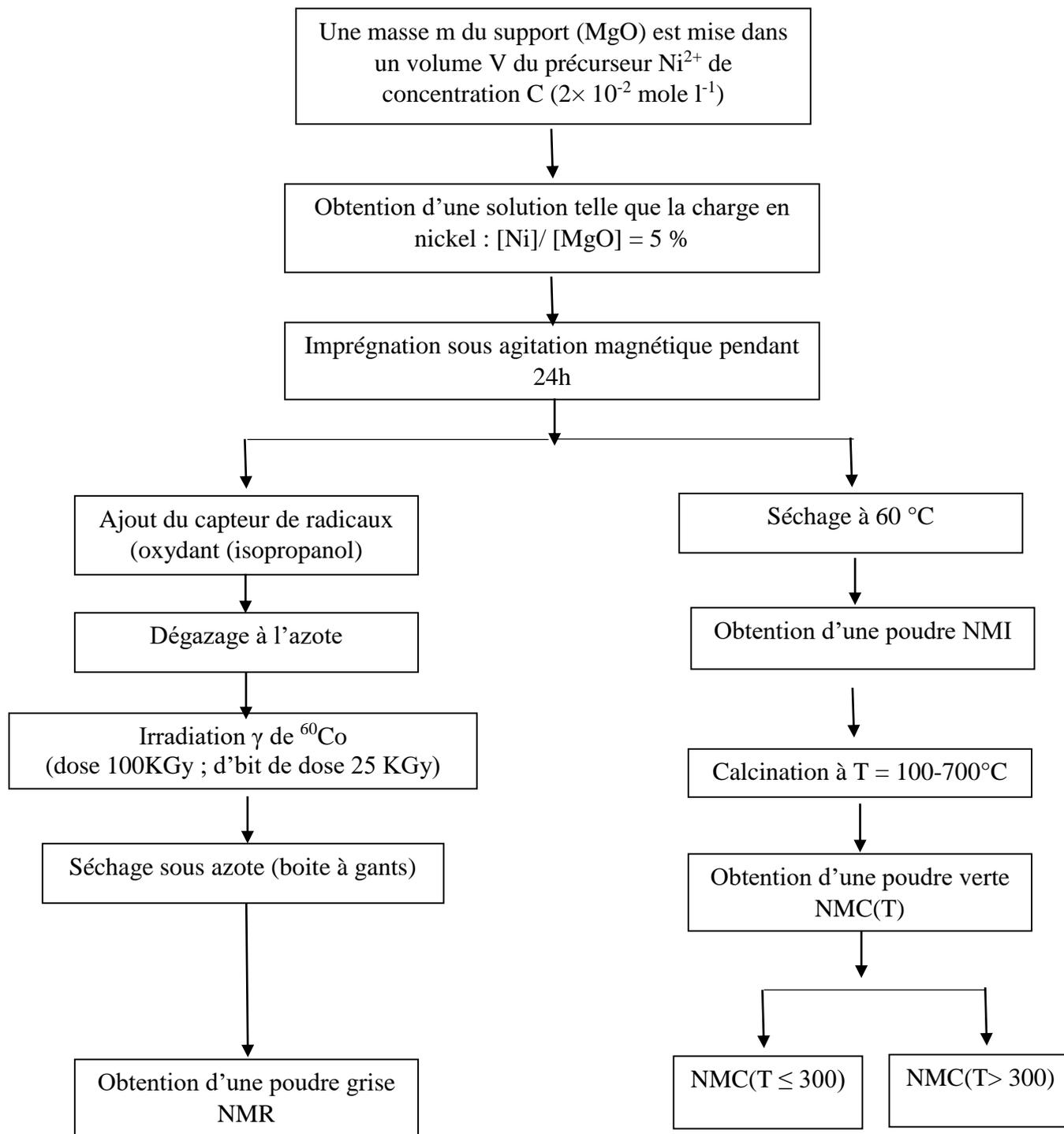


Figure 2.1. Protocole d'élaboration des échantillons

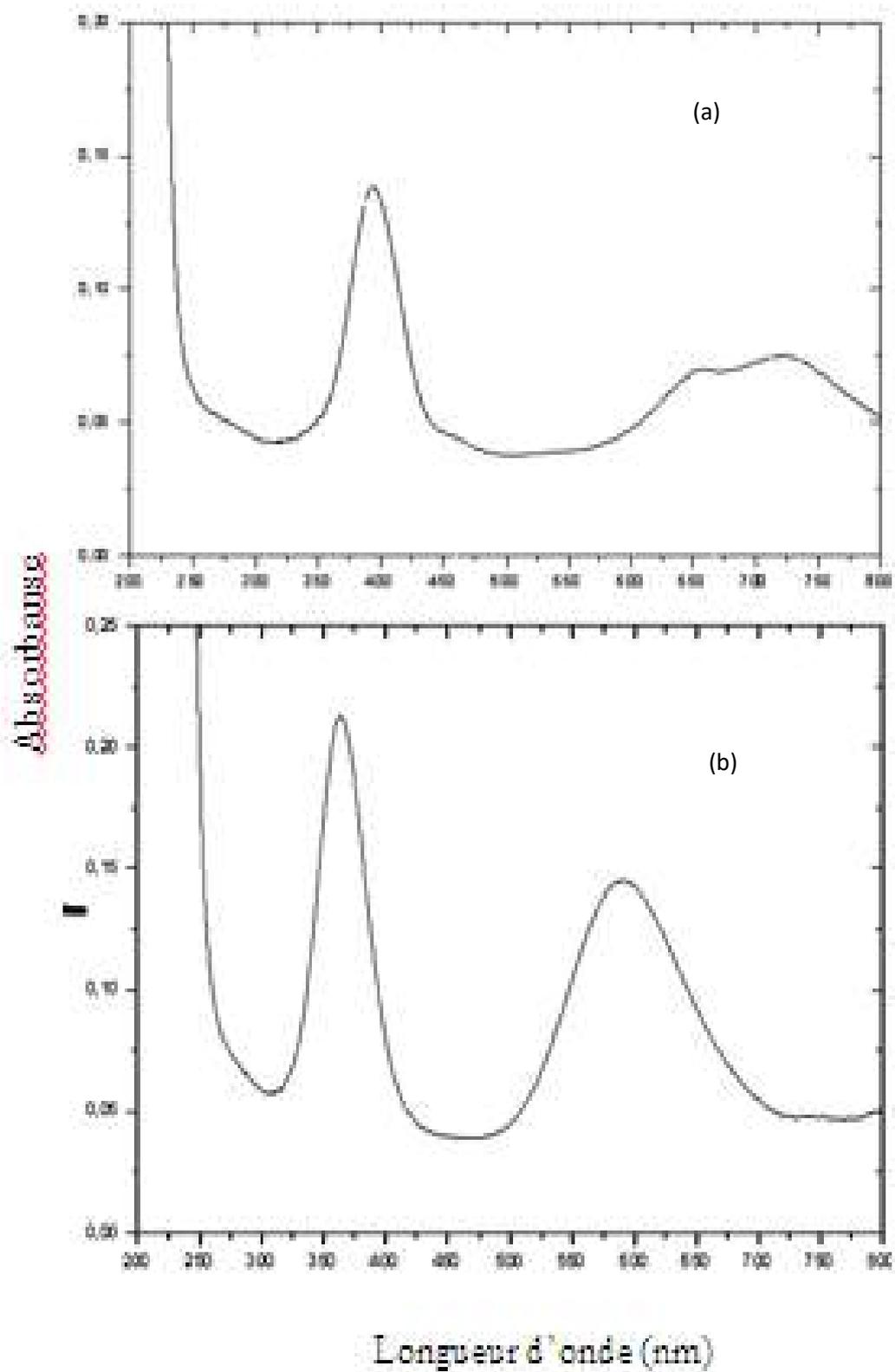
## II. 2. Etude de l'adsorption du nickel ionique sur l'oxyde de magnésium

Cette étude est menée afin de trouver les conditions optimales de préparation du précurseur de nickel, correspondant à une fixation homogène du nickel ionique à la surface de l'oxyde. Ces conditions sont favorables à une répartition homogène et à une grande dispersion du métal (nickel) sur l'oxyde de magnésium.

Nous avons choisi la méthode d'imprégnation avec échange ionique parce qu'elle donne une très grande dispersion de l'agent actif. Cette méthode se fait en présence d'un grand volume de solution par rapport au volume poreux, provoquant l'interaction entre le précurseur et le support.

La valence du nickel étant de (+2), le pH doit être le plus favorable à l'établissement de MgO d'une interaction entre les ions  $\text{Ni}^{2+}$  et la surface de MgO, doit être supérieur à son point isoélectrique, le formiate de nickel est utilisé comme précurseur. Il possède un spectre d'absorption (Figure 2.2) présentant trois pics caractéristiques des ions nickel  $\text{Ni}^{2+}$  aux trois longueurs d'onde respectives  $\lambda = 394, 654$  et  $733$  nm. L'ammoniaque est utilisé pour ajuster le pH à 11. A cette étape, le spectre d'absorption UV- visible de l'échantillon ainsi obtenu est caractéristique du complexe hexamine de nickel  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ , absorbant aux longueurs d'ondes 364 et 590 nm, (Figure 2.2).

Ce spectre est utilisé pour le suivi de la concentration en nickel de la solution surnageante. La quantité de nickel déposé sur le support MgO est déterminée par différence entre la quantité de nickel dans la solution initiale et celle du liquide surnageant. Un autre moyen a également été utilisé ; c'est le suivi au cours d'imprégnation du pH de la solution surnageante qui diminue durant cette étape.



**Figure 2.2.** Spectre UV visible (a) d'une solution de formiate de nickel, (b) d'une solution d'hexamine de nickel

### II.3. Présentation des échantillons

Les échantillons préparés selon le protocole décrit au paragraphe II.1 sont présentés dans le tableau 2.2.

*Tableau 2.2. Echantillons et conditions d'élaborations*

Echantillon	Désignation	Conditions			
		[Ni]/[MgO] pH	Imprégnation	Calcination à T (°C)	Irradiation Dose Débit de dose
MgO	MgO	/	/	/	/
Ni/MgO imprégné	NMI	5 (% pds) pH = 11	Oui	/	/
Ni/MgO imprégné puis calciné à T ≤ 300°C	NMC(100)	5 (% pds) pH = 11	Oui	100	/
	NMC(200)			200	
	NMC(300)			300	
Ni/MgO imprégné puis calciné à T > 300°C	NMC(350)	5 (% pds) pH = 11	Oui	350	/
	NMC(400)			400	
	NMC(700)			700	
Ni/MgO imprégné puis irradié (rayons γ.de <sup>60</sup> Co)	NMR	5 (% pds) pH = 11	Oui	/	100 kGy 25 kGy.h <sup>-1</sup>

### III. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Pour caractériser l'ensemble des échantillons, diverses techniques expérimentales ont été utilisées. Citons pour l'étude structurale la diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB) pour la morphologie, la spectroscopie infrarouge à Transformé de Fourier et RAMAN, pour l'étude de la surface nous avons utilisé la spectroscopie XPS.

### III.1. Microscope Electronique à Balayage (MEB) :

Nous avons utilisé un Microscope Electronique à Balayage de marque TESCAN VEGA TS 5130 MM du Laboratoire Microstructures et Défauts dans les Matériaux. La figure 2.3 représente l'appareillage.



*Figure 2.3. Microscope électronique à balayage*

Le principe de la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) est basé sur l'interaction rayonnement - matière. Le rayonnement est un faisceau d'électrons venant frapper l'échantillon, provoquant plusieurs phénomènes, dont : l'émission d'électrons secondaires, la rétrodiffusion d'une partie des électrons primaires, l'émission de rayons X et l'émission de photons.

Le dispositif d'un microscope électronique à balayage se compose d'un canon qui produit un faisceau d'électrons grâce à un filament de tungstène chauffé par un courant. Ce faisceau est accéléré par la haute tension qui peut atteindre 30 kV entre le filament et l'anode. Il est ensuite focalisé par une série de 3 lentilles électromagnétiques (Figure 2.2). Le faisceau touche la surface de l'échantillon et donne naissance à deux types d'électrons : les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés. Ces derniers seront ensuite récoltés par des détecteurs permettant de capter les différents signaux émis par l'échantillon.

Le microscope MEB que nous avons utilisé pour l'analyse de nos échantillons est de marque TESCAN VEGA TS 5130 MM, de notre laboratoire (LMDM). L'échantillon à observé est dispersé sur une pastille en carbone. Celle-ci est fixée sur le porte échantillon puis

métallisée (dépôt d'une couche d'or) afin d'assurer une bonne conductivité et favoriser la formation de l'image. Le schéma de la Figure 2.4. montre les différentes parties du dispositif de microscope électronique à balayage.

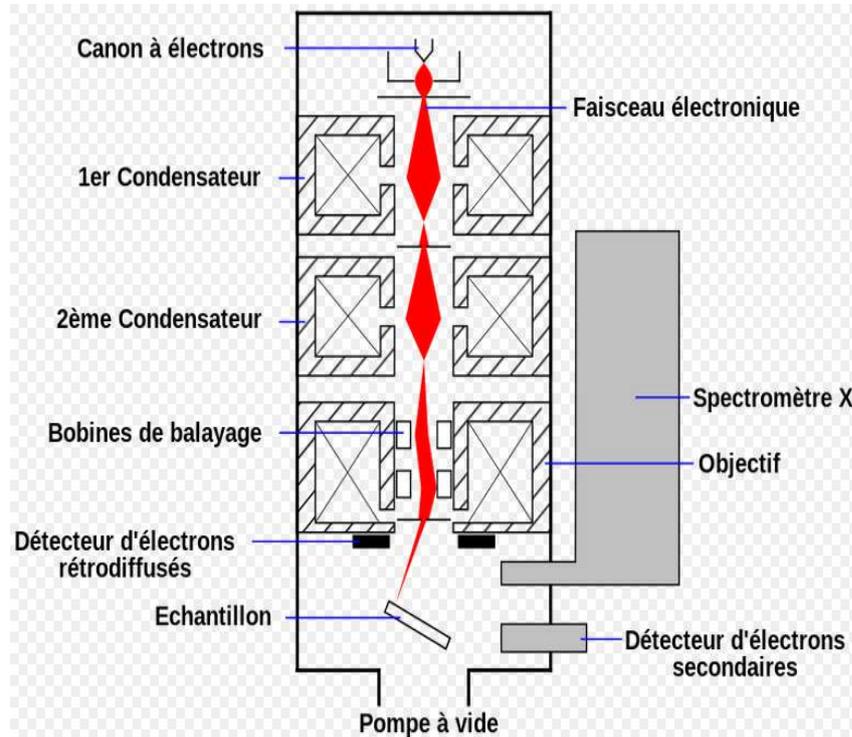


Figure 2.4. Dispositif du microscope électronique à balayage.

### III.2. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode qui permet d'étudier la structure des matériaux cristallisés, la nature des phases, les différentes structures cristallines ainsi que la taille moyenne des particules. Le principe de cette technique consiste à envoyer sur l'échantillon un faisceau de rayons X monochromatique, de longueur d'onde connue  $\lambda$  sous un angle  $\theta$ . La diffraction se fait par les plans réticulaires (hkl) (Figure 2.5) à un angle  $2\theta$  vérifiant la loi de Bragg;

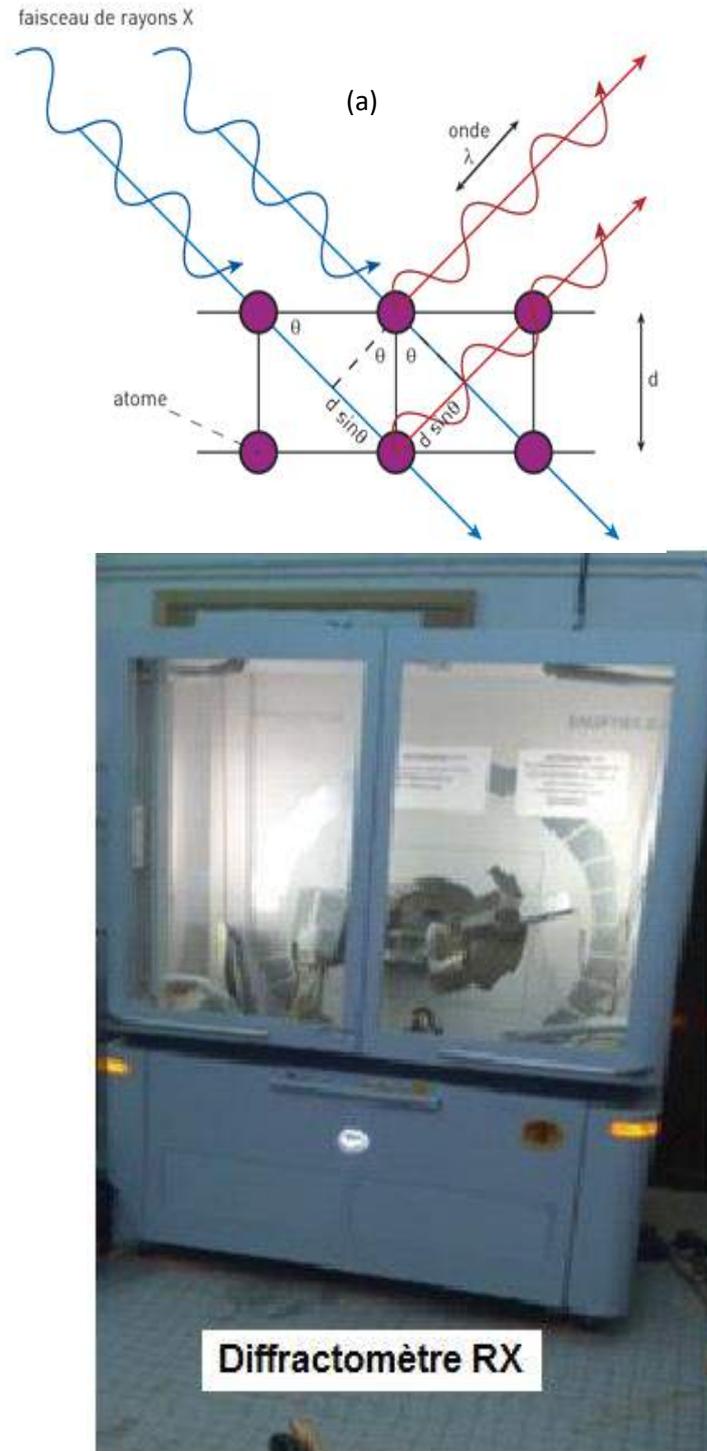
$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta \quad (2.1)$$

$n$  : ordre de réflexion

$\lambda$  : longueur d'onde du faisceau incident (Å)

$d_{hkl}$  : distance inter-réticulaire (Å)

$2\theta$  : angle de diffraction (degré)



**Figure 2.5.** Diffraction de rayon X (a) Schema de Principe  
(b) Diffractomètre

Les spectres DRX présentés dans ce travail ont été réalisés au LMDM à partir d'un diffractomètre de marque Emperean Panalytical (Figure 2.4), opérant dans les conditions de courant 40 mA et voltage 40 mV avec la raie d'anticathode  $K_{\alpha}$  du cuivre ( $\lambda_{K\alpha} = 1.5406 \text{ \AA}$ ). A

l'aide des fiches JCPDF, on peut identifier les structures et les éléments présents. La distance interréticulaire est liée aux paramètres de maille cristalline pour les structures cubique et hexagonale respectivement comme suit :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{a^2} \times (h^2 + k^2 + l^2) \quad (2.2)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left[ \frac{4}{3} (h^2 + k^2 + hk) + l^2 \left( \frac{a}{c} \right)^2 \right] \times \frac{1}{a^2} \quad (2.3)$$

Cette méthode est limitée dans le cas de la présence d'agents actifs sous forme de composés définis amorphes ou mal cristallisés, ou bien dans le cas de phases dispersées dans des substrats, l'identification ne sera possible qu'en corrélation avec les résultats d'autres techniques, telles que l'analyse thermique pondérale et l'analyse thermique différentielle qui permettent de mettre en évidence des changements de structure et de composition ainsi que le microscope électronique à transmission. Ainsi il a été nécessaire de prolonger la durée d'exposition des échantillons .

La diffraction des rayons X permet aussi d'estimer la taille des cristallites à partir de la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction. Plus la largeur à mi-hauteur est importante, plus les cristallites sont petites selon la relation de Scherrer :

$$D_{hkl} = \frac{0.9 \lambda}{FWHM \cos \theta} \quad (2.4)$$

Où,  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau incident (Å) ; FWHM est la Largeur à mi-hauteur (Full Width at Half Maximum) et  $\theta$  est l'angle de diffraction

### III.3. Microscopie électronique en Transmission MET

La microscopie électronique en transmission est une technique très puissante pour la caractérisation des matériaux (échantillon suffisamment mince). Elle est basée sur l'analyse des interactions électrons – matière lors du bombardement de l'échantillon par un faisceau d'électrons de haute énergie (100-200 kV). Elle permet ainsi une observation directe à l'échelle des atomes et peut donner plusieurs informations morphologiques (la taille et forme

de poudres). Par imagerie (identification des phases, structure, paramètres de maille, groupe spatial). Par diffraction électronique chimiques (l'analyse élémentaire quantitative), par spectroscopie dispersive en énergie des rayons X (EDX), donne la composition chimique ponctuel.

### **a) Mode image et haute résolution (HRMET)**

L'image se forme lorsque le plan objet de la lentille de diffraction est confondu avec le plan image de la lentille de l'objectif suite à une interférence qui peut se former entre les électrons déviés et les électrons transmis en ligne directe. Cette figure d'interférence est une image du potentiel périodique créé par les atomes de la matière. Ces derniers apparaissent en taches claires et donc on peut même observer dans ce mode les défauts comme les joints de grains, les dislocations, ...etc.

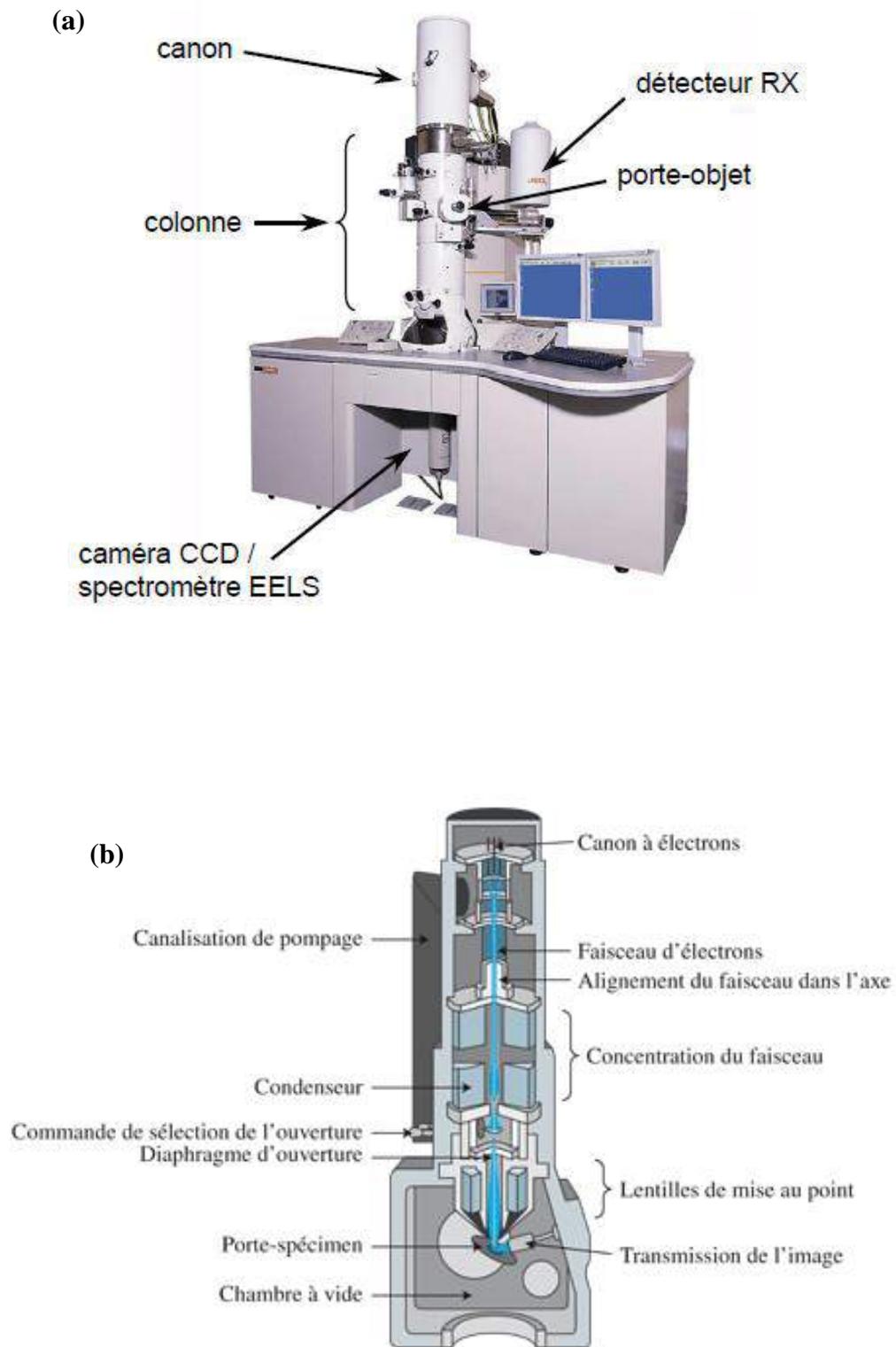
La transformée de Fourier de l'image HRMET permet de déduire les distances interréticulaires ainsi que les angles entre les familles de plans atomiques [96].

### **b) Mode diffraction (SAED)**

Ce mode permet de visualiser les directions de diffraction des électrons. Il peut donc caractériser le matériau (paramètre de maille, familles de plans diffractés, symétrie, groupe d'espace, structure cristallographique). La formation du cliché peut se former en changeant la tension des lentilles électromagnétiques.

L'analyse microscopique en transmission (TEM, SAED, EDS, HRTEM) ont été réalisées au Laboratoire de Réactivité de Surface à l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI) sur deux microscopes électroniques en transmission JEOL JEM 100 CXII de 100 kV pour les images MET et JEOL JEM 2010 de 200 kV pour les images de haute résolution.

La Figure 2.6 représente le microscope électronique en transmission.



**Figure 2.6.** Microscope Electronique en transmission (a) Appareillage.

(b) Différentes parties du MET

### III. 4. Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (FTIR)

Les spectres Infrarouge correspondent à la variation simultanée des énergies de vibration et de rotation, et sont les plus utilisés en analyse fonctionnelle. Les groupements fonctionnels sont généralement détectés par la présence des bandes d'absorption enregistrées sur un spectre infrarouge. L'absorption d'un rayonnement infrarouge par une substance dépend de ses constituants et du type de liaisons qui les relie.

La préparation des échantillons consiste à faire des pastilles des poudres à analyser. Les pastilles sont constituées de 0,01% en masse de l'échantillon, préalablement broyé et dispersé dans KBr. La poudre ainsi obtenue est compactée sous une pression de 10 tonnes par  $\text{cm}^2$  (10 kbars), de façon à obtenir des pastilles translucides de 13 mm de diamètre. Pour être analysées, les pastilles sont placées dans le trajet du faisceau lumineux IR (nombre d'onde varie entre  $4000$  et  $400\text{cm}^{-1}$ ).

Nous avons utilisé un Spectromètre Infrarouge à Transformer de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infra Red Spectroscopy) de type Thermo Nicolet (Figure 2.7)

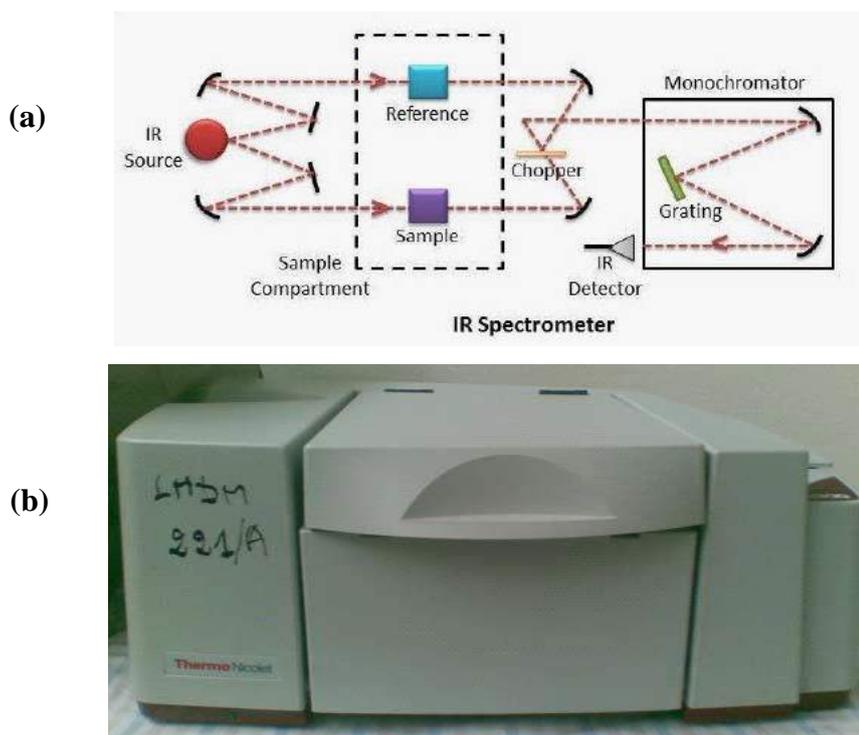


Figure 2. 7. Spectrophotomètre Infrarouge du laboratoire LMDM (a) Schéma de principe

(b) Appareillage

### III.5. Spectrophotométrie UV-visible

La spectrophotométrie d'absorption UV-visible est une méthode simple et rapide pour caractériser une solution contenant une substance absorbante au rayonnement lumineux dans le domaine UV-visible ( $\lambda = 190-800$  nm).

Cette technique permet d'accéder qualitativement à des renseignements comme la nature des liaisons présentes au sein de l'échantillon et de déterminer quantitativement la concentration d'espèces absorbant dans ce domaine spectral.

L'absorption du rayonnement UV-visible produit l'excitation des états électroniques de la molécule, et met en jeu des transitions entre niveaux électroniques tout en modifiant évidemment les sous-structures vibrationnelles et rotationnelles. Ces niveaux électroniques correspondent à différentes configurations électroniques. Le mécanisme d'absorption est dû à l'excitation d'électrons de valence.

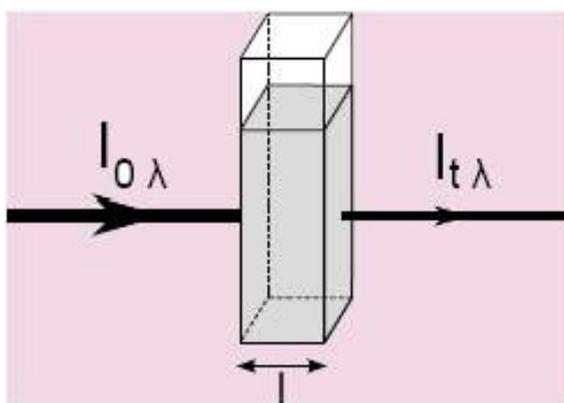
Pour un rayonnement initial  $I_{0,\lambda}$ , l'intensité du rayonnement transmis est  $I_{t,\lambda}$  (figure 2.8),

L'absorbance  $A$  est liée à ses deux intensités par la relation :

$$A = \log(I_{0,\lambda} / I_{t,\lambda}) = -\log T \quad (2.5)$$

Où  $T$  est la transmittance (exprimé en pourcentage) est définie par :

$$T = I_{t,\lambda} / I_{0,\lambda} \quad (2.6)$$



*Figure 2.8. Phénomène de transmittance*

L'intensité de la lumière monochromatique diminue de façon exponentielle lorsqu'elle traverse un milieu transparent en fonction de la distance parcourue et de la concentration des espèces absorbantes dans ce milieu, obéit à la loi de Beer–Lambert

:

$$A = \epsilon l C \quad (2.7)$$

$l$  : la distance traversée par la lumière (épaisseur de la cuve) en cm.

$C$  : Concentration des espèces absorbantes en mol.L<sup>-1</sup>

$A$  : Absorbance de la solution sans unité ( $A = \log(I_0/I)$ )

$\epsilon$  : coefficient d'extinction optique

L'émission du rayonnement dans le domaine visible et U.V (180-800 nm) se fait à l'aide de deux sources lumineuses : une lampe dont le filament est le tungstène dans une enveloppe de verre de silice dans le domaine visible et une lampe à décharge au deutérium sous une pression moyenne pour les longueurs d'onde (UV) plus courtes. Le changement de source se fait généralement à 350 nm. Nous avons utilisé cette technique la caractérisation de la solution du précurseur métallique. L'échantillon est mis dans une cellule en quartz et la référence (H<sub>2</sub>O distillée) dans une cellule jumelle.

Dans cette étude, tous les spectres UV visible ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre Shimadzu UV 3101 PC du département de physique de l'Université de Constantine. Sa gamme de travail s'étend de 190 à 3200 nm et le parcours optique est de 1cm.

### III.6. Spectroscopie des photoélectrons X (XPS)

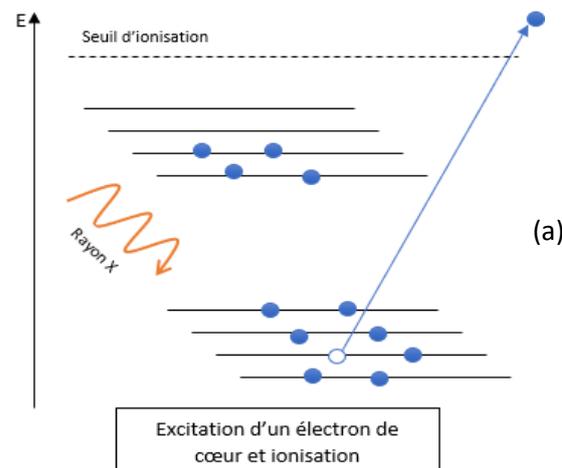
La spectroscopie des photoélectrons X nommée aussi ESCA (Electron Spectroscopy For Chemical Analysis) fut développée vers les années 50 en Suède par K. Siegbahn [97] (Prix Nobel en physique 1981). Elle est connue par sa capacité de différencier les fonctions chimique des éléments détectés. Elle est capable d'analyser la surface jusqu'à quelques nanomètres en raison du faible parcours des photoélectrons dans les solides.

Cette méthode utilise des rayons X de longueur d'onde connue pour éjecter des électrons de valence et de cœur des niveaux d'énergie des atomes vers la surface d'un solide. Les photoélectrons peuvent être éjectés sans perte d'énergie à partir d'une profondeur (quelques nanomètres), l'énergie cinétique des électrons éjectés correspond à la différence entre l'énergie des photoélectrons X et l'énergie de l'électron qui est lié à son atome d'origine. La

quantité exacte d'énergie de liaison varie avec l'environnement et / ou l'état d'oxydation de l'atome. Les atomes près de la surface ont une distribution de charge atomique différente que ceux sur la surface, ce qui aboutit parfois un léger changement d'énergie de photoélectrons éjectés contraignant. Cela peut être représenté par un épaulement, ou par l'élargissement des pics de principaux spectres XPS.

Le spectre d'un échantillon (intensité en fonction de l'énergie) peut fournir des informations sur la forme chimique des atomes de surface. En effet, dans un échantillon contenant plusieurs éléments chimiques, chaque élément est caractérisé par un spectre spécifique des niveaux de cœur [98, 99]. D'autre part, la mesure de la position du pic peut fournir des informations sur l'état chimique de chaque élément.

L'appareil utilisé pour cette étude est de nom K-ALPHA, automatique THERMO-SCIENTIFIC du laboratoire of Low temperatures and nanostructures, Compus de Saint Vicint del Raspeig, Alicante, Spain représenté sur la figure 2.9.



**Figure 2. 9.** Spectroscopie des photoélectrons X (a) Principe. (b) Appareillage

### III.7. Mesure de la surface spécifique BET (Brunauer–Emmett–Teller)

#### III.7.1. Principe de la technique

En 1938, Brunauer–Emmett–Teller ont mis au point cette technique (connus généralement sous les initiales BET) qui repose sur l'adsorption et désorption physique d'un gaz inerte (l'azote par exemple) à basse température.

L'isotherme obtenue permet de calculer les différents paramètres qui caractérisent la surface d'une poudre. En effet, à partir du volume de gaz formant une couche monomoléculaire à la surface des particules, l'appareil calcule la surface spécifique d'un échantillon.

#### III.7.2. Description de l'équipement

Nous avons utilisé un appareil BET de type **Micromeritics ASAP 2010**, du centre de recherche Nucléaire de Draria (CNRD). Il permet de mesurer la surface spécifique et les diamètres des pores (macropores et mesopores).

Cet appareil est constitué d'un analyseur, d'une interface pour contrôler les analyses et d'un système informatique pour les calculs et le traitement des données.

Les éléments de l'analyseur ASAP 2010 sont :

- \*Deux postes de dégazage pour la préparation des échantillons.
- \*Un poste pour l'analyse avec un tube pour la mesure de la pression de saturation de l'azote à la température de l'azote liquide.
- \*Une pompe pour le dégazage.
- \*Un système de contrôle « Control panel » pour programmer la température de dégazage des échantillons selon leur nature et contrôler la pression de dégazage au niveau du manifold et les fuites dans le système.
- \*Des manchons chauffants pour le dégazage des échantillons jusqu'à 400 °C.
- \*Un élévateur automatique du Dewar d'azote.
- \*Deux Dewars pour effectuer l'analyse sous azote liquide.
- \*Une jaquette isothermique pour maintenir le niveau d'azote liquide autour du tube de l'échantillon. Chacune des zones est identifiée dans la figure 2.10.

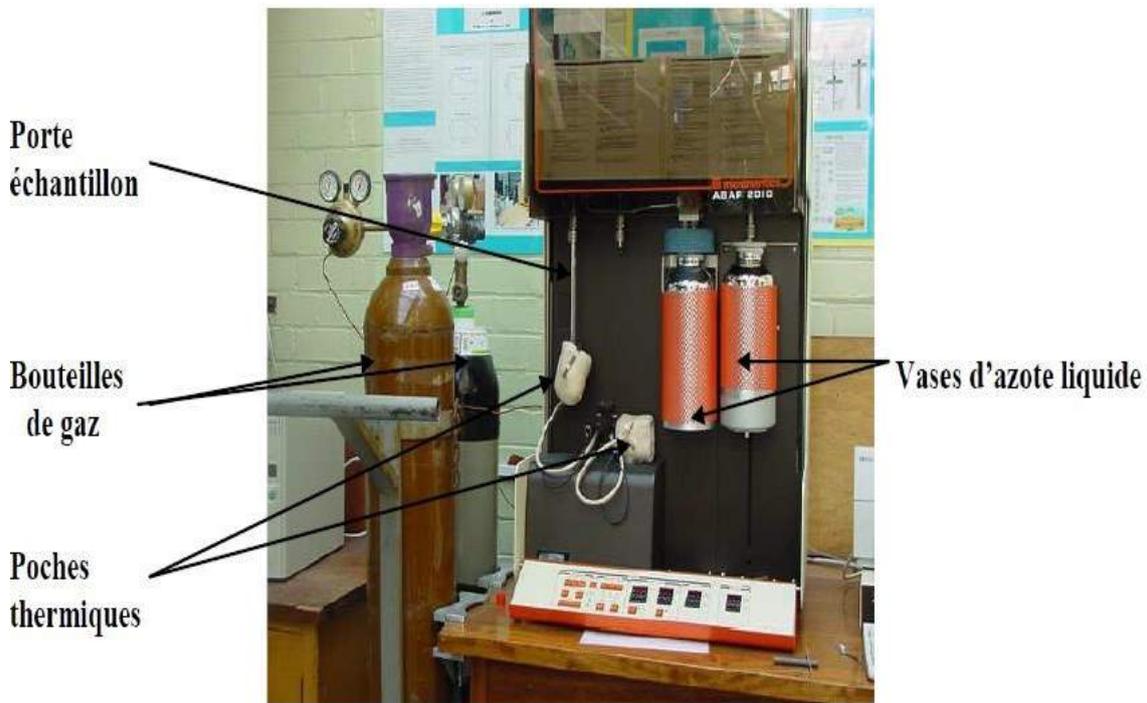


Figure 2. 10. Appareillage Micromeritics ASAP 2010 pour l'étude de surface

### III.8. La spectroscopie Raman

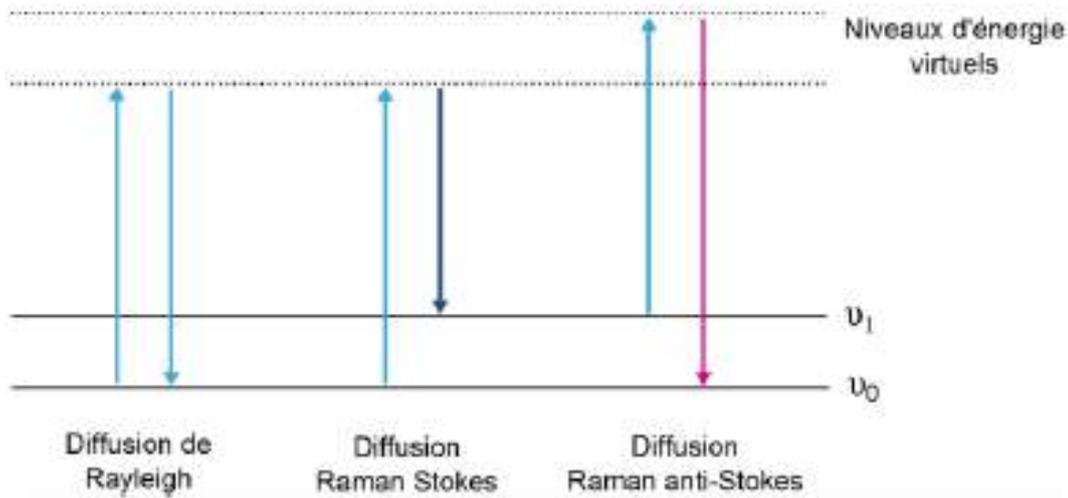
La spectroscopie Raman est une technique de caractérisation non destructive permettant de déterminer la composition moléculaire et la structure d'un matériau. Basée sur l'interaction lumière-matière, cette technique s'appuie sur la vibration des liaisons entre atomes d'une molécule, correspondant à des transitions permises entre les différents niveaux d'énergie vibrationnelle, pour caractériser le matériau analysé.

#### III.8.1. Principe de la spectroscopie Raman

Lorsque l'énergie électromagnétique interagit avec un matériau, elle peut être réfléchiée, absorbée, transmise ou diffusée. Un type de diffusion est la diffusion Raman qui constitue la base de la spectroscopie Raman. Cette technique est utile car la lumière Raman diffusée fournit des données sur les modes vibrationnels des molécules de l'échantillon. Un spectre Raman permet ainsi l'identification des molécules et de leurs groupes fonctionnels, La

spectroscopie Raman est l'étude de l'interaction entre la lumière et la matière où la lumière diffusée de manière inélastique.

Les photons interagissant avec les molécules se dispersent le plus souvent de manière élastique. C'est ce qu'on appelle la diffusion de Rayleigh. Les photons diffusés par Rayleigh ont la même longueur d'onde que la lumière incidente. Cependant, environ 1 photon sur un million est diffusé de manière inélastique, on parle alors de diffusion Raman, soit vers des fréquences plus basses (diffusion Raman Stokes), soit vers des fréquences plus élevées (diffusion Raman anti-Stokes). La Figure 2.11 présente schématiquement ces différents phénomènes de diffusion.



**Figure 2.11.** Les différents types de diffusion mis en jeux lors d'une mesure Raman

L'ensemble des fréquences des modes de vibration d'un spectre Raman dépend du matériau étudié et de sa structure. Les différences d'énergie entre les photons incidents et les photons diffusés non élastiquement correspondent à des fréquences de vibration de la molécule sondée.

Au cours d'une expérience utilisant la spectroscopie Raman, la lumière d'une source monochromatique est focalisée sur un échantillon. Le plus souvent, un laser est utilisé car il s'agit d'une source monochromatique puissante. Les photons du laser interagissent avec les

molécules de l'échantillon et sont diffusés de manière inélastique. Les photons diffusés sont collectés et un spectre est généré à partir des photons diffusés.

#### **IV. Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons présenté les produits chimiques utilisés, le protocole de préparation des échantillons, ainsi que les méthodes de caractérisation des propriétés physico-chimiques, structurales et morphologiques des échantillons étudiés au cours de ce travail. Les informations découlant de ces caractérisations nous ont servi à optimiser les conditions d'élaboration de nos échantillons (conditions optimales d'élaboration de Ni/MgO). Elles ont aussi permis de mettre en avant certaines propriétés originales de ces échantillons.

**Chapitre 3**  
**PROPRIETES STRUCTURALES ET**  
**SURFACIQUES DE Ni/MgO**

## I. INTRODUCTION

L'oxyde de magnésium est un matériau de première importance dans plusieurs domaines. En raison de sa biocompatibilité MgO est utilisé en microbiologie comme agent antibactérien. Sa grande stabilité thermique et mécanique et la maîtrise de sa synthèse avec des aires spécifiques élevées en font un support de choix en catalyse hétérogène. En particulier, le système Ni/MgO attire l'attention des scientifiques et des industriels en raison de ses performances dans plusieurs réactions chimiques telles que le vapocraquage du méthane, la méthanation de CO et de CO<sub>2</sub> et la décomposition de N<sub>2</sub>O. Les performances catalytiques ou microbiologiques de Ni/MgO sont largement dépendantes des propriétés physiques de ces matériaux.

Ainsi, nous nous proposons d'étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques de nanocomposites Ni/MgO aux diverses étapes de leurs élaboration (Chapitre 2, pII) :

- a) après imprégnation (NMI)
- b) après imprégnation puis irradiation gamma à une dose de 100 kGy et un débit de dose de 25 kGy h<sup>-1</sup> (NMR).
- c) après imprégnation puis calcination à T= 100-700°C (NMC(T)).

Les échantillons calcinés seront divisés en deux groupes selon que la température de calcination est soit inférieure ou égale à 300°C soit supérieure à 300°C (NMC(T≤300°C) et NMC(T>300°C)).

Notons que tous les échantillons sont sous forme de poudre. Comme étape préliminaire, le support MgO seul (nu) sera étudié.

Le but de cette étude est d'avancer dans la compréhension de l'interaction nickel oxyde de magnésium et de sonder les applications possibles de ces matériaux au regard de leurs propriétés que nous allons découvrir dans ce chapitre.

## II. ETUDE STRUCTURALE ET MORPHOLOGIQUE DE Ni/MgO

### II.1. Diffraction de rayon X

#### II.1.1. Support MgO seul

Le spectre de diffraction de rayons X de l'oxyde de magnésium seul (Figure 3.1) présente les pics caractéristiques de la forme cubique à faces centrées de MgO (périclasse). Les distances

interréticulaires associées à ces réflexions et les plans (hkl) correspondants sont reportés sur le tableau 3.1. Le paramètre de maille calculé est  $a = 0.423$  nm.

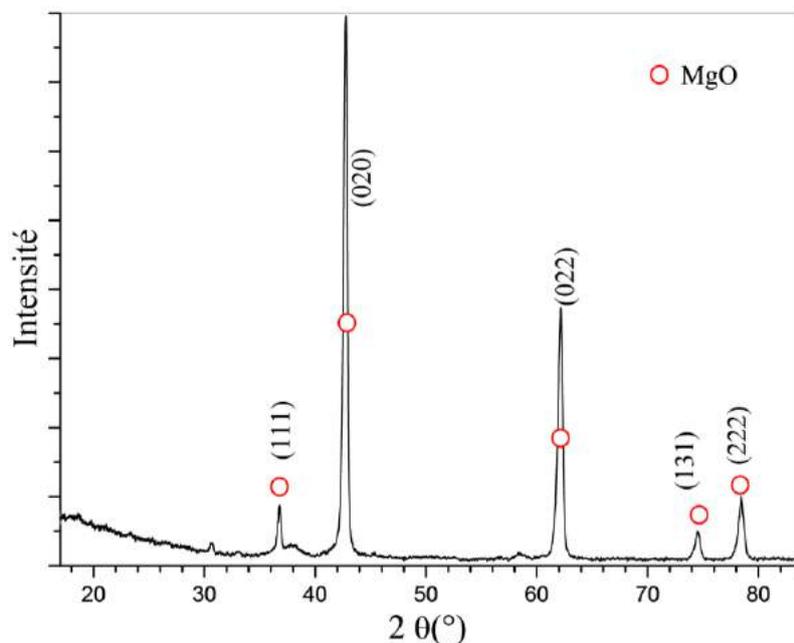


Figure 3.1. Diffractogramme de rayon X du support MgO

Tableau 3.1. Familles de plans diffractés (hkl) et distances interréticulaires ( $d_{hkl}$ ) de MgO d'après la diffraction des rayons X.

$d_{hkl}$ (nm)	0,244	0,212	0,149	0,127	0,121
(hkl)	(1 1 1)	(0 2 0)	(0 2 2)	(1 3 1)	(2 2 2)

### II.1.2. Ni/MgO imprégné

Le spectre de diffraction X de Ni/MgO imprégné (NMI) est représenté sur la figure 3.2. Le traitement de ce diffractogramme, dont les résultats sont portés sur le tableau 3.2, montre que de nouvelles phases sont formées :

- L'hydroxyde de magnésium  $Mg(OH)_2$  appelée brucite, de structure hexagonale.
- Les trois phases intermétalliques :  $Mg_2Ni$ ,  $MgNi_2$  et  $Mg_{6,33}Ni$ . Les deux premières sont de structure hexagonale, alors que la troisième est cubique.

Les paramètres de maille calculés de ces composés (Tableau 3.2) sont proches de celles du fichier PCPDF.

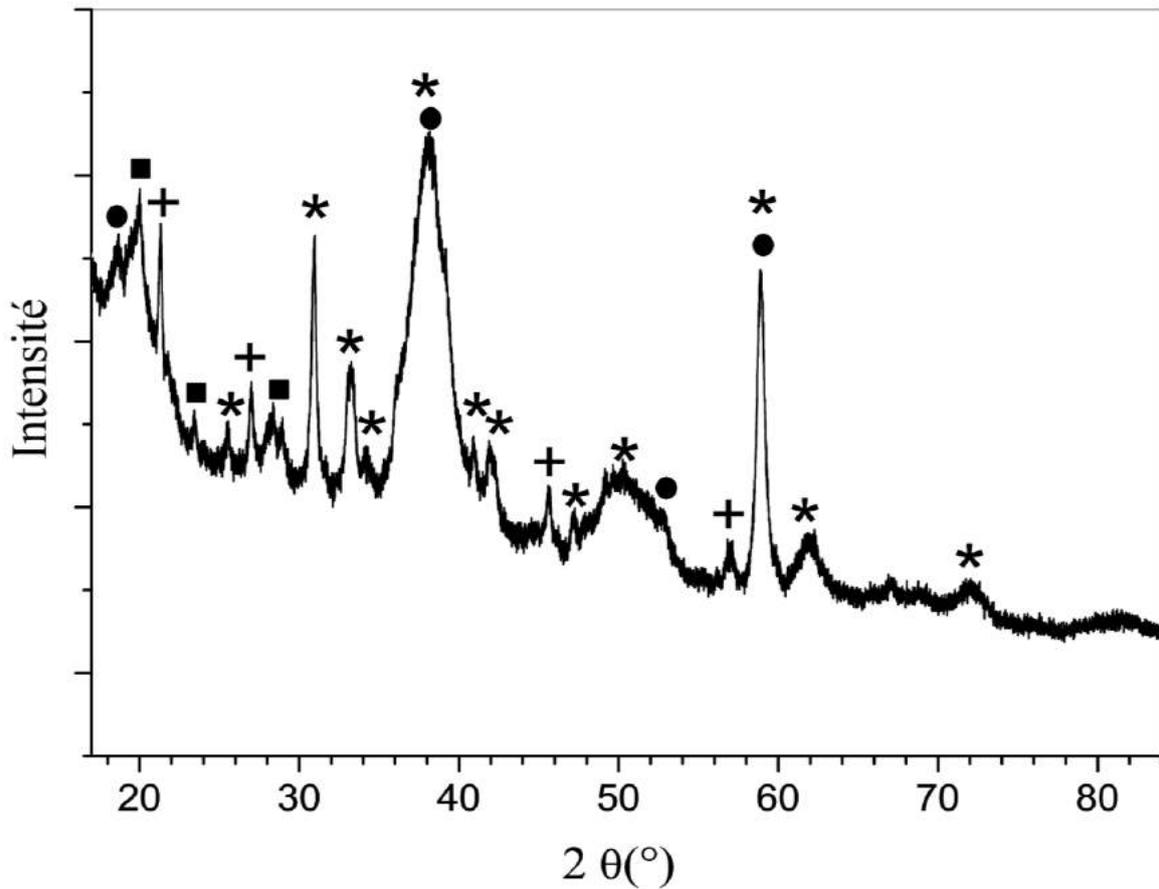


Figure 3.2. Diffractogramme de rayons X de la poudre Ni/MgO imprégné NMI.

(●)  $Mg(OH)_2$ , (\*)  $Mg_{6,33}Ni$ , (+)  $MgNi_2$ , (■)  $Mg_2Ni$ .

Tableau 3.2. Familles de plans diffractés (hkl), distances interréticulaires ( $d_{hkl}$ ) et paramètres de maille (a, c) des phases présentes dans Ni/MgO imprégné déterminés par DRX.

	Phase	$d_{hkl}$ (nm)						a c (nm)
		(hkl)						
NMI	$Mg(OH)_2$	0,482 (0 0 1)	0,269 (0 1 0)	0,235 (0 0 2)	0,170 (0 1 2)	0,156 (0 1 1)	0,269 0,482	
	$MgNi_2$	0,416 (1 0 0)	0,330 (1 0 3)	0,199 (1 0 7)	0,162 (1 0 9)		0,416 1,626	
	$Mg_2Ni$	0,443 (0 0 3)	0,378 (1 0 2)	0,314 (1 0 3)			0,476 1,329	
	$Mg_{6,33}Ni$	0,348 (4 4 0)	0,289 (4 4 4)	0,269 (6 4 2)	0,262 (7 3 1)	0,236 (8 2 2)	0,220 (9 1 1)	2,121
	0,215 (6 6 4)	0,192 (10 2 2)	0,180 (11 1 1)	0,156 (12 4 2)	0,150 (13 3 1)	0,131 (15 3 1)		

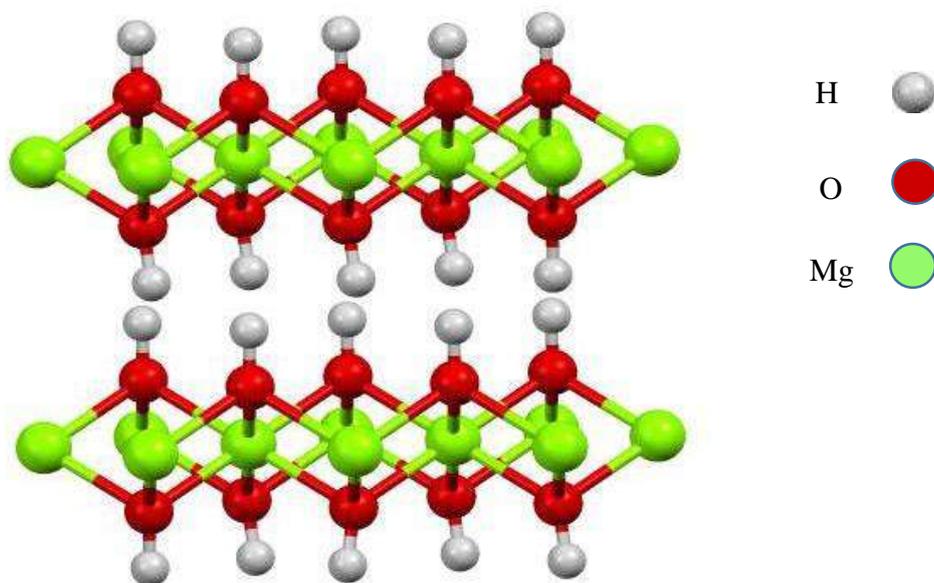
Le tableau 3.3 indique les phases détectées dans MgO et NMI, la structure, la classe cristalline et les numéros des fiches PCPDF associées à ces composés.

**Tableau 3.3.** Structure, symétrie, et numéro du fichier PCPDF des phases présentes dans NMI

Phase	Structure	Symétrie	Numéro fichier PCPDF
MgO	cfc	Fm(-3)m	96-101-1174
Mg(OH) <sub>2</sub>	hc	Pm1	98-003-1053
MgNi <sub>2</sub>	hc	P63/mmc	03-065-4318
MgNi <sub>2</sub>	hc	P6 <sub>2</sub> 22(180)	75-1250
Mg <sub>6.33</sub> Ni	cfc	F(-4)3m	01-077-9182

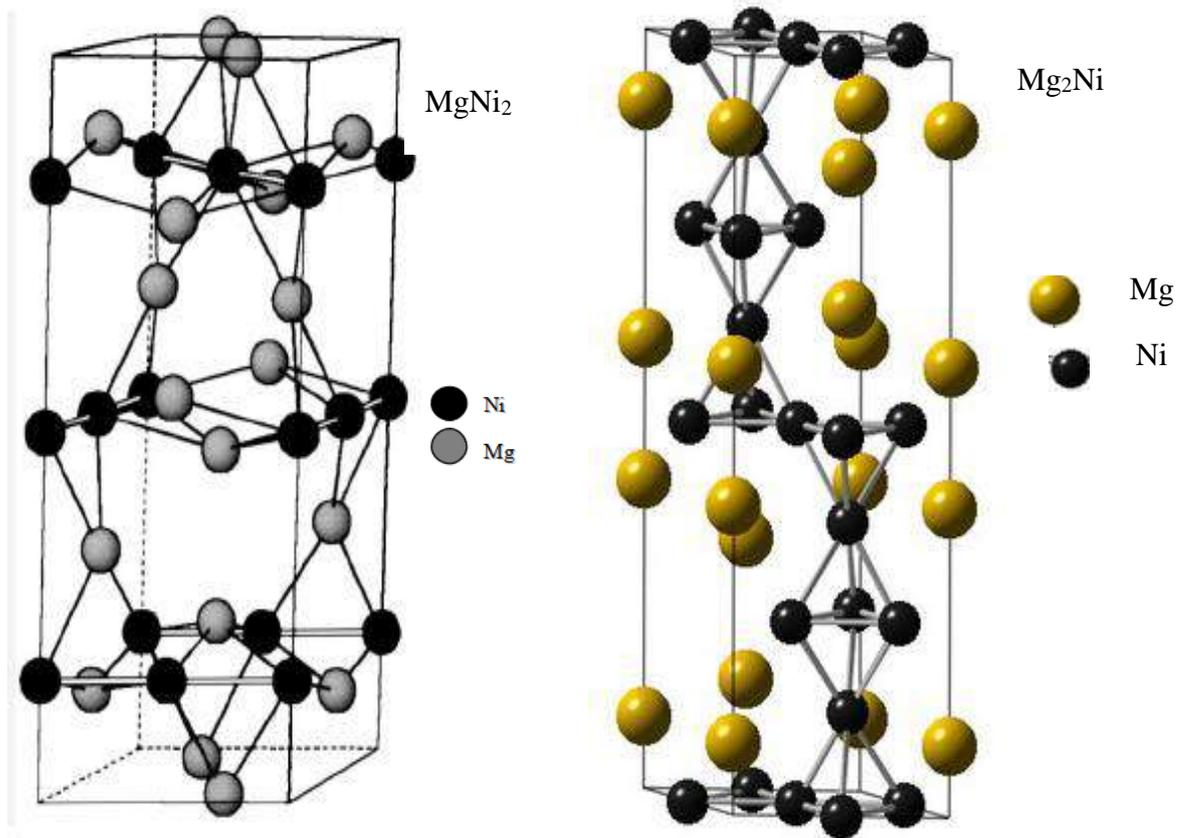
L'hydroxyde de magnésium, représenté sur la figure 3.3., possède une structure lamellaire sous forme de couches successives de magnésium séparées par deux couches de groupements hydroxyles alignés (OH) qui assurent les liaisons latérales entre deux plans successifs de Mg. Cette structure comportant un espace intercalaire est favorable à l'insertion d'autres éléments.

Notons que les conditions de préparations des échantillons (milieu aqueux à pH basique) sont adéquates à la formation de Mg(OH)<sub>2</sub> suite à l'hydratation de MgO.



**Figure 3.3.** Structure cristallographique de Mg(OH)<sub>2</sub>.

Les cations ayant un rayon ionique voisin de celui du magnésium comme le nickel peuvent conduire à la formation d'un hydroxyde double lamellaire. Ainsi, ils sont capables de se substituer au magnésium et de s'insérer dans les espaces placés au centre des octaèdres formés par les groupements hydroxyles dans les couches de type brucite. Dans notre étude les phases intermétalliques  $Mg_2Ni$  et  $MgNi_2$  sont formées. Les mailles élémentaires de ces composés intermétalliques, représentées sur la figure 3.4., possèdent aussi une structure hexagonale. Les sites vacants facilitent l'insertion et la restitution de l'hydrogène, d'où leur intérêt pour le stockage de l'hydrogène.



*Figure 3.4. Structure cristallographique de  $Mg_2Ni$  et  $MgNi_2$*

L'obtention des composés intermétalliques Ni-Mg après l'étape d'imprégnation de Ni/MgO suscite l'attention. En effet, la formation de ces phases dans des conditions douces de pression et de température n'a jamais été reportée dans la littérature. Les méthodes de préparation de ces alliages à partir de Ni et Mg purs nécessitent un traitement à haute température. Par ailleurs, dans le cas des catalyseurs Ni/MgO aucune phase d'interaction métal/support du type Ni-Mg n'a été observée dans d'autres travaux. Généralement le sel de nickel utilisé était le nitrate alors

que dans notre cas c'était le formiate. La raison de ces résultats différents est donc liée à la nature du précurseur de nickel. ( $\text{Ni}(\text{HCOO})_2$ ) au lieu de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ .

Dans les travaux antérieurs de notre équipe sur les catalyseurs de nickel déposé sur d'autres oxydes et préparés selon le même protocole que dans le présent travail utilisé pour MgO, bien que les phases d'interaction métal/support aient été observées dans le cas des oxydes réductibles (Ni-Ce pour  $\text{CeO}_2$  [15] et Ni-Ti pour  $\text{TiO}_2$  [100]), elles n'ont jamais été obtenues après l'étape d'imprégnation : la réduction sous radiolyse était nécessaire. La comparaison de Ni/MgO aux autres systèmes Ni/oxyde, préparés dans les mêmes conditions (précurseur formiate de nickel à pH basique), révèle que c'est le seul cas où il y a formation de phases intermétalliques après imprégnation et séchage. Cette constatation montre le rôle de la nature du support.

La différence de MgO avec les autres supports est son aptitude à s'hydrater à pH basique. Ainsi, la présence de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  serait aussi responsable de la formation des phases intermétalliques. Cette phase est de structure hexagonale de même la structure des intermétalliques  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  et  $\text{MgNi}_2$ , la structure de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  est lamellaire, elle est constituée des plans Mg suivi des plans OH qui facilite l'insertion des ions de nickel dans la structure de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Il en résulte la formation des intermétalliques  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  et  $\text{MgNi}_2$  de même structure suite à une interaction forte entre le magnésium et le nickel.

En conclusion, l'action combinée des ions formiate et l'hydroxyde de magnésium a été favorable à la formation de composés bimétalliques Mg-Ni après l'imprégnation.

### II.1.3. Ni/MgO irradié (dose 100 kGy ; débit de dose 25 KGyh<sup>-1</sup>)

Le diffractogramme de rayons X de NMR, présenté sur la figure 3.5, est presque similaire à celui de NMI. En effet, le traitement des résultats (Tableau 3.2) montre la présence des mêmes phases détectées dans NMI, à savoir :  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ ,  $\text{MgNi}_2$  et  $\text{Mg}_{6.33}\text{Ni}$ .

Cependant, alors que pour  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  tous les pics observés sur le spectre NMI sont présents dans celui de NMR, on constate l'extinction de plusieurs réflexions associées aux phases  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  et  $\text{MgNi}_2$ .

Notons, que les conditions de radiolyse (grand pouvoir réducteur de l'électron solvaté) sont favorables à la formation de très petites particules de nickel, celles-ci se réoxydent très rapidement dès que l'échantillon est mis en contact de l'air. En conséquence, NMR contiendrait probablement des nanoparticules de NiO non détectables au RX

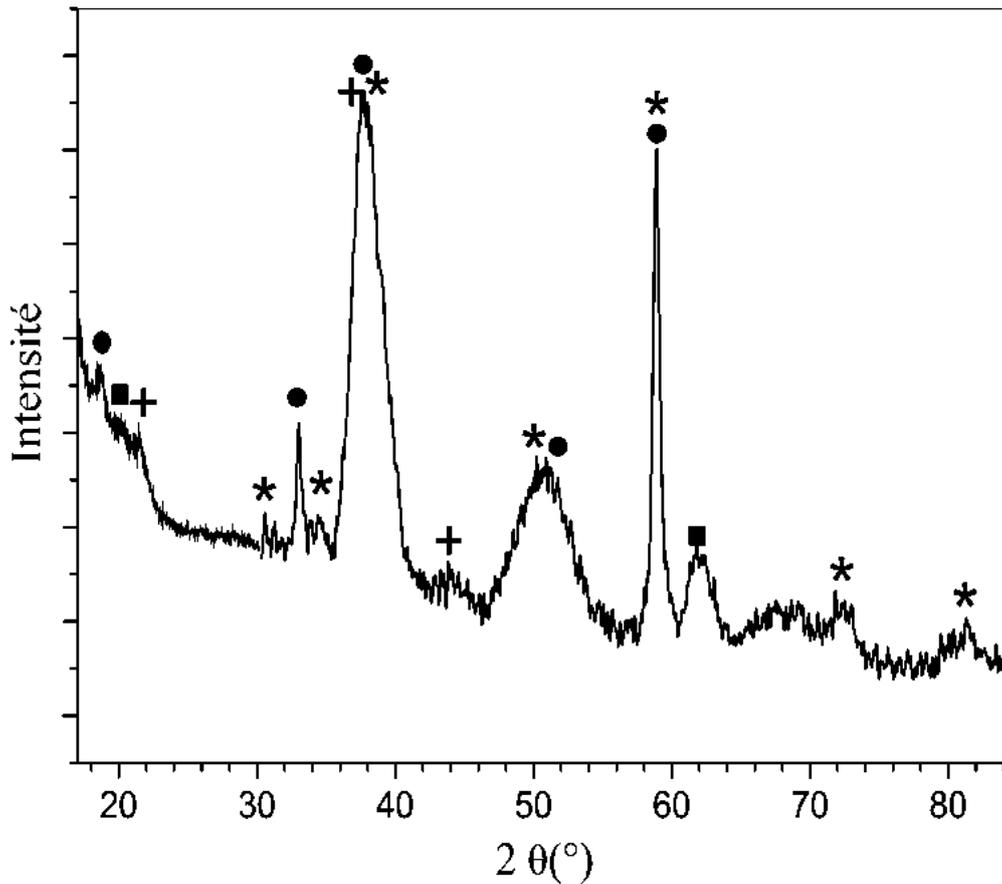


Figure 3.5. Spectre DRX pour Ni/MgO après imprégnation et irradiation (NMR),  
 (●)  $Mg(OH)_2$ , (\*)  $Mg_{6.33}Ni$ , (+)  $MgNi_2$ , (■)  $Mg_2Ni$ , (x)  $MgNiO_2$

Tableau 3.4. Familles de plans diffractés (hkl), distances interréticulaires ( $d_{hkl}$ ) et paramètres de maille (a et c) des phases présentes dans Ni/MgO imprégné puis irradié (NMR) déterminés par DRX.

	Phase	$d_{hkl}$ (nm)						a c (nm)
		(hkl)						
NMR	$Mg(OH)_2$	0,482 (0 0 1)	0,271 (0 1 0)	0,235 (0 0 2)	0,170 (0 1 2)	0,156 (0 1 1)	0,127 (2 0 2)	0,269 0,482
	$MgNi_2$	0,417 (1 0 0)						
	$Mg_2Ni$	0,427 (0 0 3)	0,150 (3 0 0)					0,450 1,281
	$Mg_{6.33}Ni$	0,289 (4 4 4)	0,262 (7 3 1)	0,236 (8 8 2)	0,180 (11 1 1)	0,157 (12 4 2)	0,131 (15 3 1)	2,077

III.1.4. Ni/MgO calciné à  $T \leq 300^\circ\text{C}$ 

Le spectre de diffraction de rayon X après imprégnation et calcination à  $T = 250$  et  $300^\circ\text{C}$  sont représentés sur la figure 3.6. Les mêmes phases présentes dans l'échantillon imprégné sont toujours présentes dont  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ ,  $\text{MgNi}_2$  et  $\text{Mg}_{6,33}\text{Ni}$  (Tableau 3.5).

**Tableau 3.5.** Familles de plans diffractés ( $hkl$ ), distances interréticulaires ( $d_{hkl}$ ) et paramètres de maille ( $a$  et  $c$ ) des phases présentes dans Ni/MgO imprégné puis calciné à  $T = 100\text{-}200^\circ\text{C}$  (NMC(100) et NMC(200)) déterminés par DRX.

	Phase	$d_{hkl}$ (nm)						a c (nm)
		(hkl)						
NMC T = 100 - 200°C	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	0,482 (0 0 1)	0,269 (0 1 0)	0,235 (0 0 2)	0,170 (0 1 2)	0,156 (0 1 1)	0,269 0,482	
	$\text{MgNi}_2$	0,416 (1 0 0)	0,330 (1 0 3)	0,199 (1 0 7)	0,162 (1 0 9)		0,416 1,626	
	$\text{Mg}_2\text{Ni}$	0,443 (0 0 3)	0,378 (1 0 2)	0,314 (1 0 3)			0,476 1,329	
	$\text{Mg}_{6,33}\text{Ni}$	0,348 (4 4 0)	0,289 (4 4 4)	0,269 (6 4 2)	0,262 (7 3 1)	0,236 (8 2 2)	0,220 (9 1 1)	2,121
	0,215 (6 6 4)	0,192 (10 2 2)	0,180 (11 1 1)	0,156 (12 4 2)	0,150 (13 3 1)	0,131 (15 3 1)		

Pour l'échantillon imprégné et calciné à  $250^\circ\text{C}$  alors que pour  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  et  $\text{Mg}_{6,33}\text{Ni}$  plusieurs pic de diffractions sont encore présents sur le spectre DRX, ceux correspondant à  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  et  $\text{MgNi}_2$  ont disparus en grande partie (figure 3.6 et le tableau 3.6).

**Tableau 3.6.** Familles de plans diffractés ( $hkl$ ), distances interréticulaires ( $d_{hkl}$ ) et paramètres de maille ( $a$  et  $c$ ) des phases présentes dans Ni/MgO imprégné puis calciné à  $T = 250^\circ\text{C}$  (NMC(250)) déterminés par DRX.

	Phase	$d_{hkl}$ (nm)					a c (nm)
		(hkl)					
NMC(250)	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	0,482 (0 0 1)	0,269 (0 1 0)	0,235 (0 0 2)	0,170 (0 1 2)	0,156 (0 1 1)	0,269 0,482
	$\text{MgNi}_2$	0,417 (1 0 0)	0,287 (104)				
	$\text{Mg}_2\text{Ni}$	0,427 (1 0 0)					
	$\text{Mg}_{6,33}\text{Ni}$	0,236 (8 2 2)	0,180 (11 1 1)	0,156 (12 4 2)	0,150 (13 3 1)	0,131 (15 3 1)	2,128

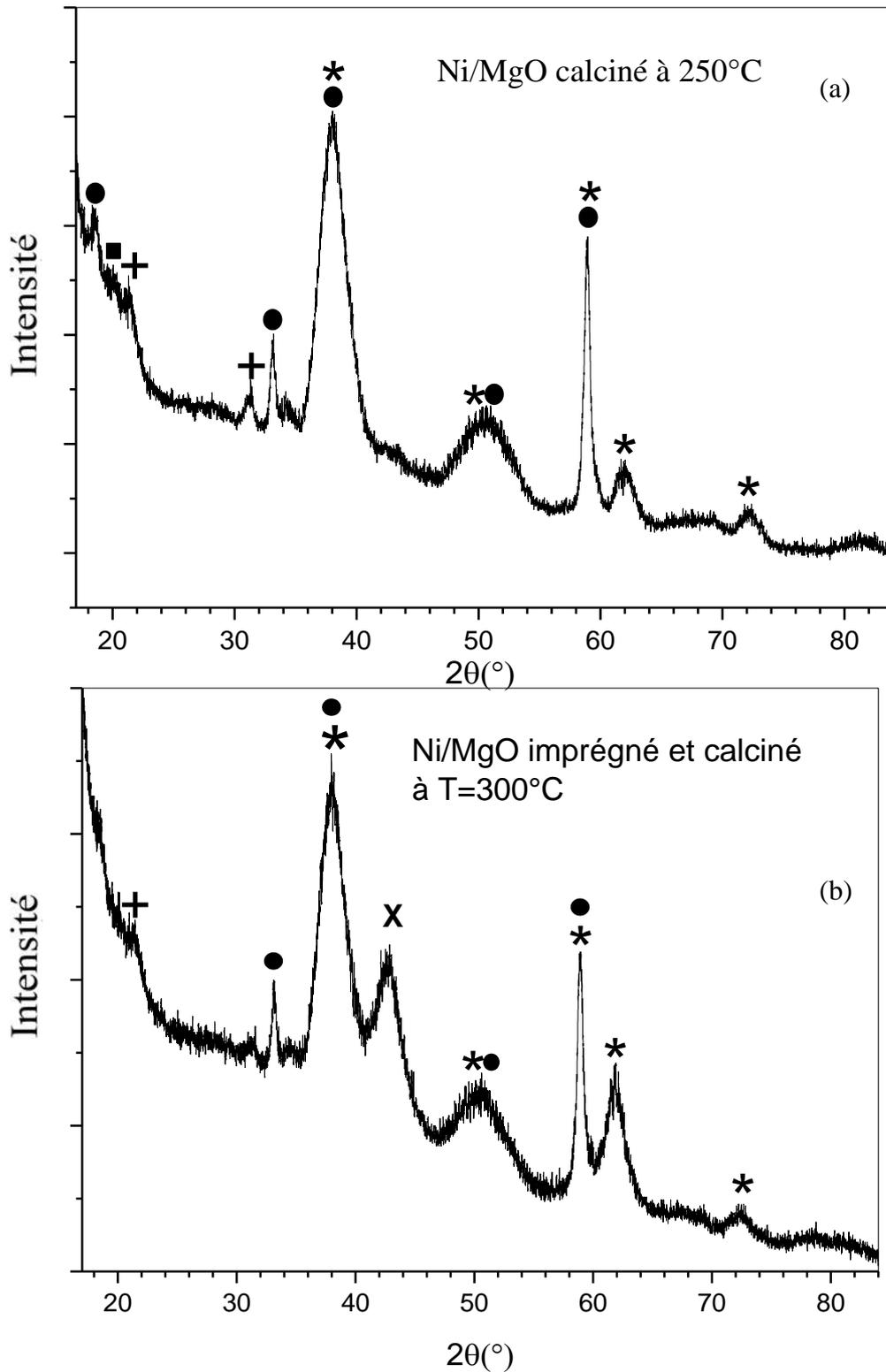


Figure 3.6. Diffractogramme de rayon X de l'échantillon Ni/MgO (a) après imprégnation et calcination à T=250°C (b) après imprégnation et calcination à T=300°C,

(●)  $Mg(OH)_2$ , (\*)  $Mg_{6.33}Ni$ , (+)  $MgNi_2$ , (■)  $Mg_2Ni$ , (X)  $MgNiO_2$

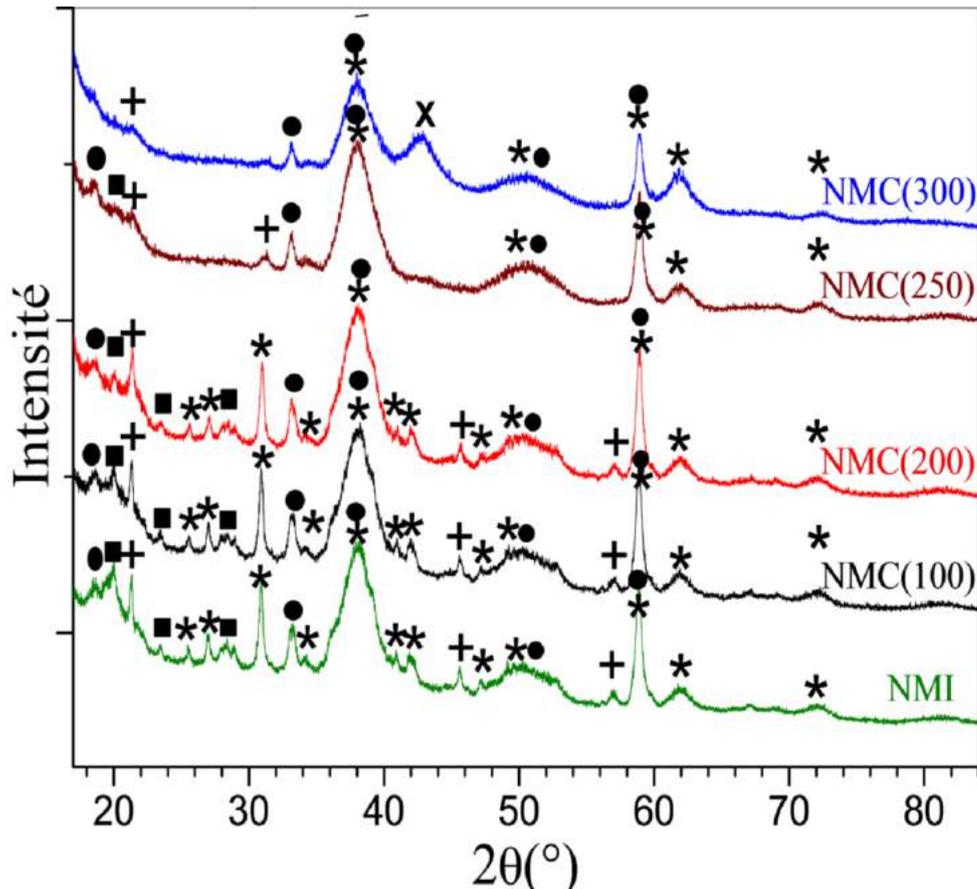
Cette tendance est lorsque la température augmente. En effet à  $T = 300^{\circ}\text{C}$  (Figure 3.6. b),  $\text{MgNi}_2$  et  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  ne sont presque plus détectables par DRX (une seule réflexion pour la première et aucune pour la seconde). La disparition de ces phases est concomitante avec l'apparition de  $\text{MgNiO}_2$ , pour laquelle un seul pic (plan (200)) est observé sur le spectre DRX de NMC(300). En même temps, les phases  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  et  $\text{Mg}_{6,33}\text{Ni}$  sont peu affectés : le nombre de pics correspondants et leur intensité diminuent.

Le tableau 3.7 suivant regroupe les distances interréticulaires  $d_{hkl}$  des phases présentes dans l'échantillon Ni/MgO calciné à  $T=300^{\circ}\text{C}$  ainsi que les paramètres de maille  $a$  et  $c$  des structures cristallines des phases existées dans NMC(300).

**Tableau 3.7.** Familles de plans diffractés ( $hkl$ ), distances interréticulaires ( $d_{hkl}$ ) et paramètres de maille ( $a$  et  $c$ ) des phases présentes dans Ni/MgO imprégné puis calciné à  $T = 300^{\circ}\text{C}$  (NMC(300)) déterminés par DRX.

	Phase	$d_{hkl}$ (nm)					$a$
		(hkl)					$c$
							(nm)
NMC(300)	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	0,270 (0 1 0)	0,269 (0 1 0)	0,170 (0 1 2)	0,156 (0 1 1)		0,269 0,482
	$\text{MgNi}_2$	0,416 (1 0 0)					
	$\text{Mg}_{6,33}\text{Ni}$	0,236 (8 2 2)	0,180 (11 1 1)	0,156 (12 4 2)	0,150 (13 3 1)	0,131 (15 3 1)	2,128
	$\text{MgNiO}_2$	0,211 (2 0 0)					0,422

Lorsque la température augmente  $T=300^{\circ}\text{C}$  le premier pic de la phase  $\text{MgNiO}_2$  apparaisse comme indiqué sur la figure 3.6 (b), c'est une solution solide de structure cubique sa symétrie est  $\text{Fm}(-3)\text{m}$  et son numéro de fichier PCPDF est 24-0712.



**Figure 3.7.** Spectres DRX des échantillons Ni/MgO après imprégnation et calcination à  $T \leq 300^\circ\text{C}$ , (●)  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , (\*)  $\text{Mg}_{6.33}\text{Ni}$ , (+)  $\text{MgNi}_2$ , (■)  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ , (x)  $\text{MgNiO}_2$ .

En conclusion, la calcination de NMI à une température croissante ( $T = 100\text{-}300^\circ\text{C}$ ) mène à la disparition progressive de  $\text{MgNi}_2$  et  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  qui s'oxydent et se transforment en un oxyde mixte ( $\text{MgNiO}_2$ ). Par ailleurs,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  et  $\text{Mg}_{6.33}\text{Ni}$  sont moins sensibles à la calcination.

### II.1.5. Ni/MgO calciné à $T > 300^\circ\text{C}$

Pour les températures  $T > 300^\circ\text{C}$ , les spectres de diffraction des rayons X des échantillons calcinés à  $T > 300^\circ\text{C}$  (NMC(350), NMC(400), NMC(500), NMC(600)) présentent une seule phase (NiO-MgO) de structure cubique (Figure 3.8), avec les plans de diffraction donnés dans le tableau 3.8.

**Tableau 3.8.** Familles de plans diffractés ( $hkl$ ), distances interréticulaires ( $d_{hkl}$ ) de la phase  $MgNiO_2$  présente dans Ni/MgO imprégné puis calciné à  $T > 300^\circ C$  (NMC( $T > 300$ )) déterminés par DRX.

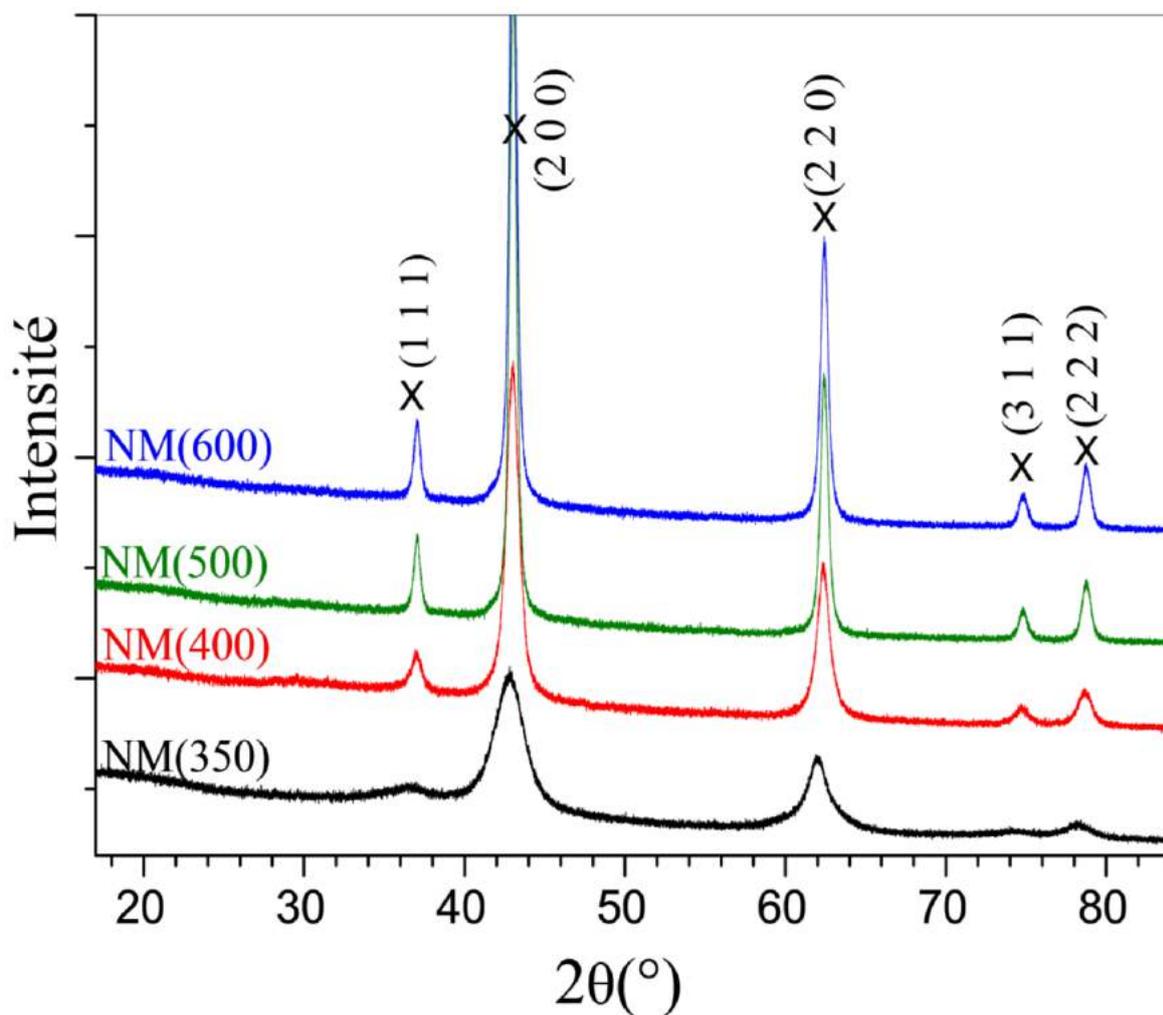
	Phase	$d_{hkl}$ (nm)				
		(hkl)				
NMC( $T > 300$ )	$MgNiO_2$	(1 1 1)	(2 0 0)	(2 2 0)	(3 1 1)	(2 2 2)
		0,243	0,210	0,149	0,127	0,121

Le tableau 3.9 récapitule les résultats obtenus par DRX à partir des deux pics les plus intenses (200) et (220) de la phase  $NiMgO_2$  qui apparaît dans les échantillons Ni/MgO calciné à  $T > 300^\circ C$ . La figure 3.8. montre que lorsque la température de calcination augmente, les pics de diffraction de  $MgNiO_2$  sont de plus en plus intenses et fins. Ceci correspond à une meilleure cristallisation de cette phase et un grossissement de ses grains. Notons que les pics de diffraction de MgO sont très proches de ceux de  $MgNiO_2$ . Par conséquent, l'augmentation de la température au-delà de  $300^\circ C$  mène à une déshydroxylation totale de l'hydroxyde de magnésium et la décomposition de  $Mg(OH)_2$  et sa transformation en MgO. Selon la littérature cette décomposition se produit à  $T = 310^\circ C$  [101].

De plus et du fait du chauffage, on sait que les atomes de Ni occupent des sites de magnésium par substitution [102]. En résumé, la calcination à  $T > 300^\circ C$  conduit à la formation de solution solide NiO-MgO.

**Tableau 3.9.** Taille des particules et largeur à mi-hauteur des deux pics (200) et (220) de  $NiMgO_2$ . FWHM est la largeur à mi-hauteur du pic.

	$2\theta$ ( $^\circ$ )	hkl	FWHM( $^\circ$ )	$d_{hkl}$	Taille (nm)
NMC(400)	42.844	200	1.7266	2.10902	10
	62.119	220	1.3224	1.49313	15
NMC(500)	42.9574	200	0.9441	2.10282	20
	62.3243	220	0.9116	1.4886	28
NMC(600)	43.004	200	0.2471	2.10158	32
	62.384	220	0.2982	1.48734	13
NMC(700)	42.990	200	0.3936	2.10395	25
	62.386	220	0.5279	1.48729	75

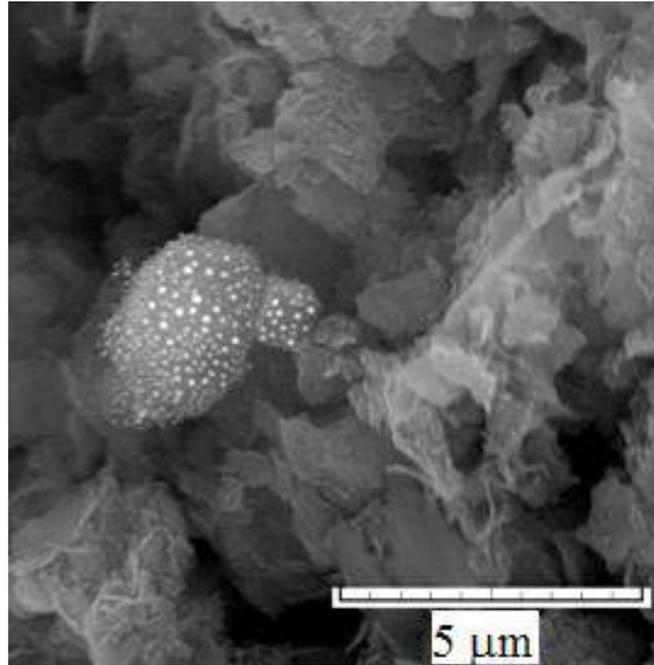


*Figure 3.8. Spectres DRX des échantillons Ni/MgO après imprégnation et calcination à  $T > 300$  °C, (x)  $MgNiO_2$*

## II.2. Morphologie MEB

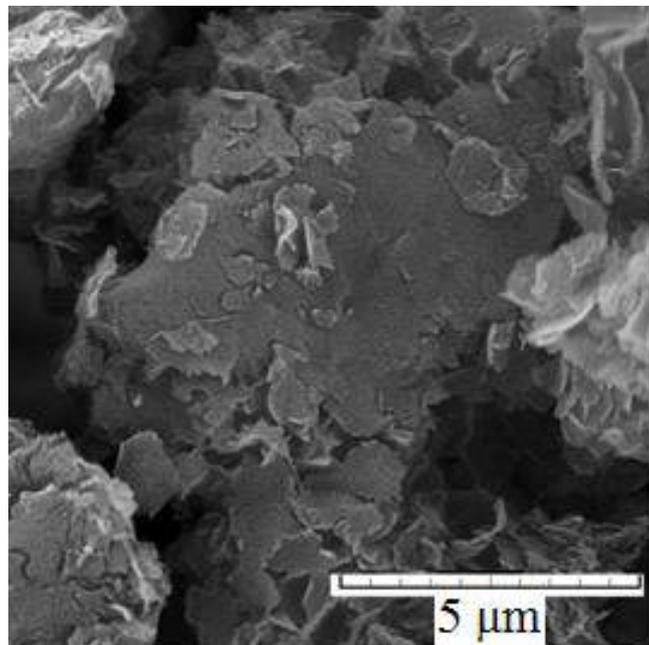
L'observation par MEB du support oxyde (Figure 3.9) présente une structure lamellaire. Par ailleurs, des points brillants apparaissent sur la surface du support, ce qui peut être dû à la formation de  $Mg(OH)_2$ , puisque l'oxyde de magnésium a tendance à s'hydrater facilement à température ambiante.

L'observation MEB lamellaire pouvant être dû à la formation de  $Mg(OH)_2$ . Par ailleurs, on observe un agglomérat de points brillants, probablement  $MgO$ .



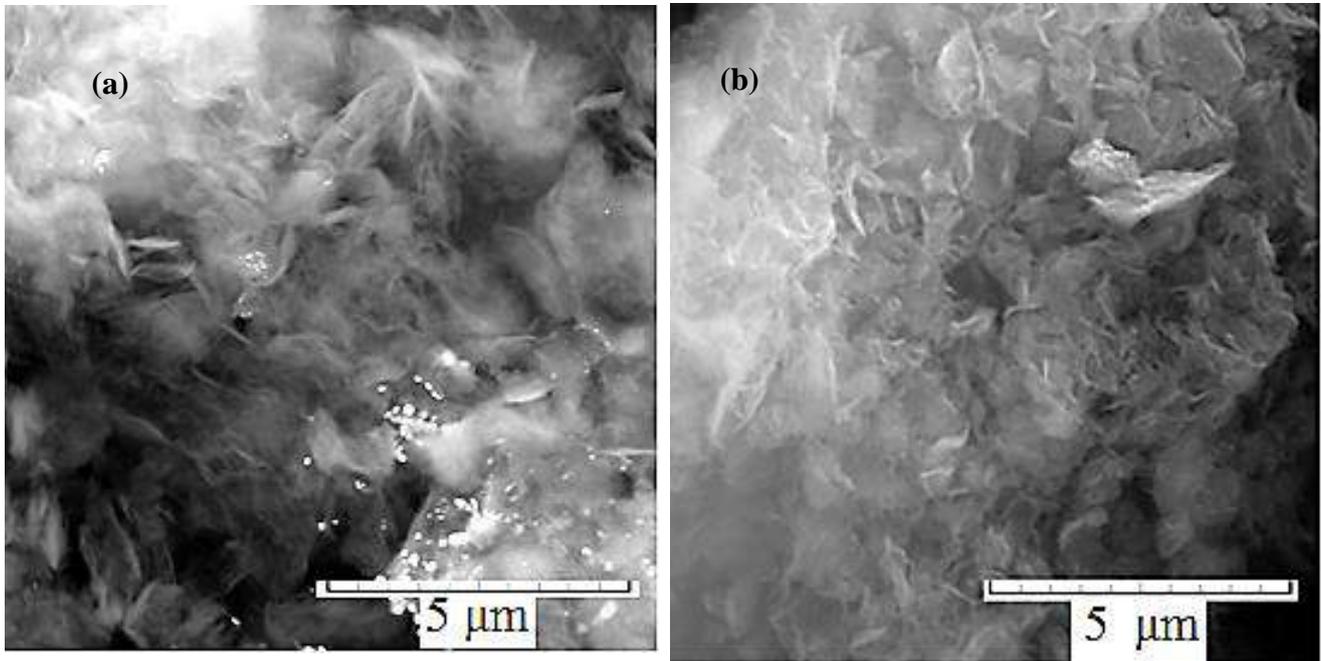
*Figure 3.9. Observation par microscope à balayage de l'oxyde de magnésium*

L'image MEB de NMI présente une structure lamellaire, cette structure peut être liée à  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Comme apparaît sur la figure 3.10 les particules sont sous forme de feuillets.



*Figure 3.10. Imagerie par MEB de l'échantillon Ni/MgO après imprégnation*

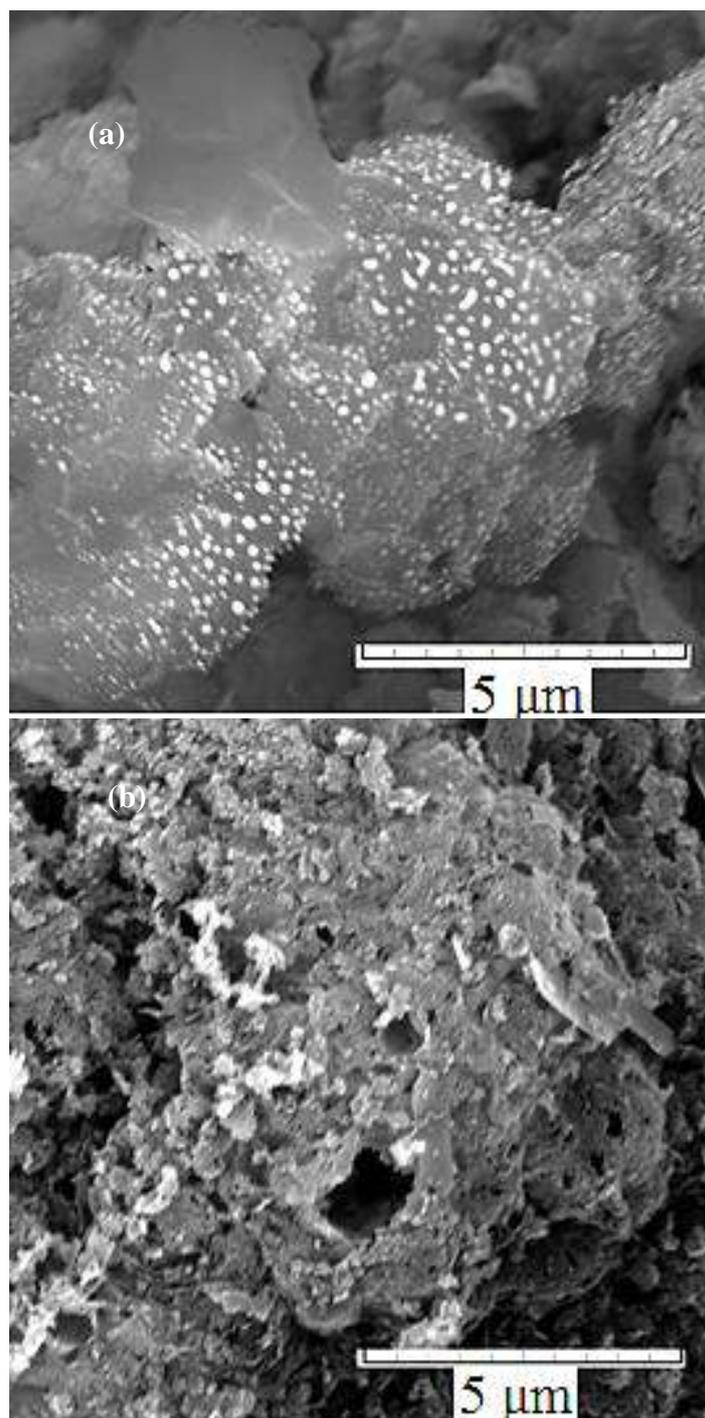
Les échantillons NMR et NMC(300) se présentent sous forme de feuillets structurés en « rose de sable » (Figure 3.11).



*Figure 3.11. Imagerie par MEB des échantillons (a) Ni/MgO irradié(NMR), (b) Ni/MgO calciné à 300°C (NMC(300))*

Les bords de feuillets sont de contraste plus clair indique la présence du nickel. Pour NMR, on constate la présence de particules sphériques, brillants, parfois agglomérés en collier (Figure 3.11.(a))

La calcination à  $T > 300$  °C fait disparaître la structure lamellaire ce qui correspond à la décomposition de  $Mg(OH)_2$ . La calcination à  $T = 350$ °C, l'échantillon présente une agglomération de particules claires sphériques (Figure 3.12), peut-être dû à la présence de  $MgNiO_2$  observé avant par DRX. Pour la température de calcination  $T = 400$ °C, NMC(400) présente une structure poreuse et une coalescence de particules claires probablement dû au grossissement de  $MgNiO_2$ .



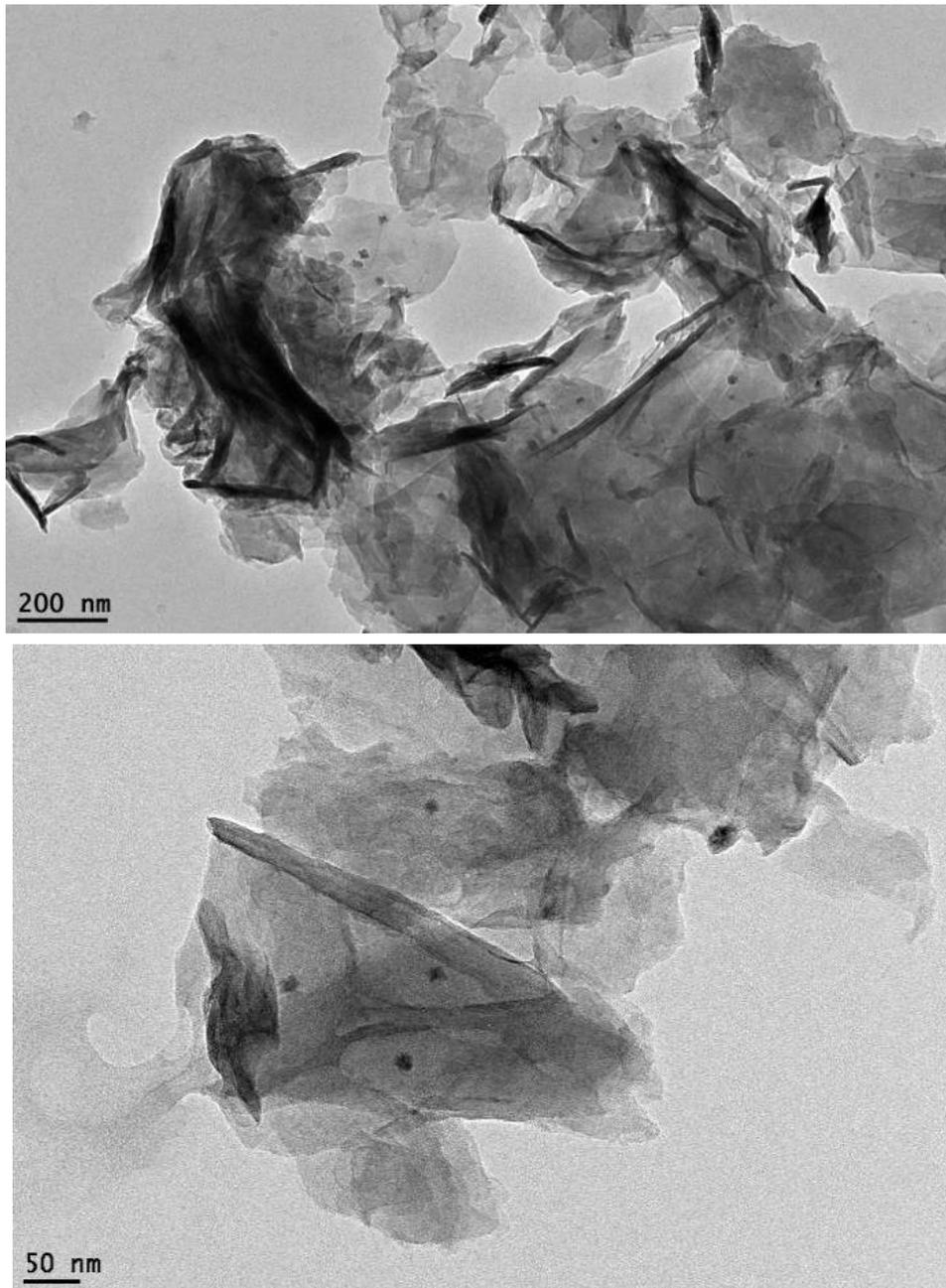
**Figure 3.12.** *Imagerie par MEB des échantillons (a) Ni/MgO calciné à 350°C NMC(350), (b) Ni/MgO calciné à 400°C NMC(400)*

## II.3. Microscopie Electronique en Transmission

### III.3.1. Ni/MgO irradié

Les images de microscopie électronique en transmission de Ni/MgO irradié (NMR) sont représentées sur la figure 3.13. Elles présentent trois types de zones de contraste et de forme différents :

- (a) des zones sous forme de plaques (feuilletés) en gris clair.



*Figure 3.13. Imagerie par MET de l'échantillon Ni/MgO irradié NMR*

- (b) des zones foncées sous forme d'aiguilles au bord des feuillets.
- (c) Des nanoparticules noires de forme sphérique.

Le spectre EDX correspondant (Figure 3.14) révèle que les nanoparticules supportées sont composées principalement de magnésium et nickel.

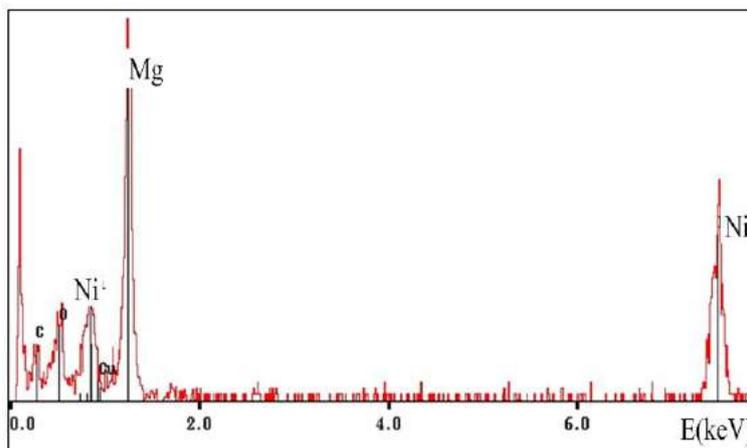


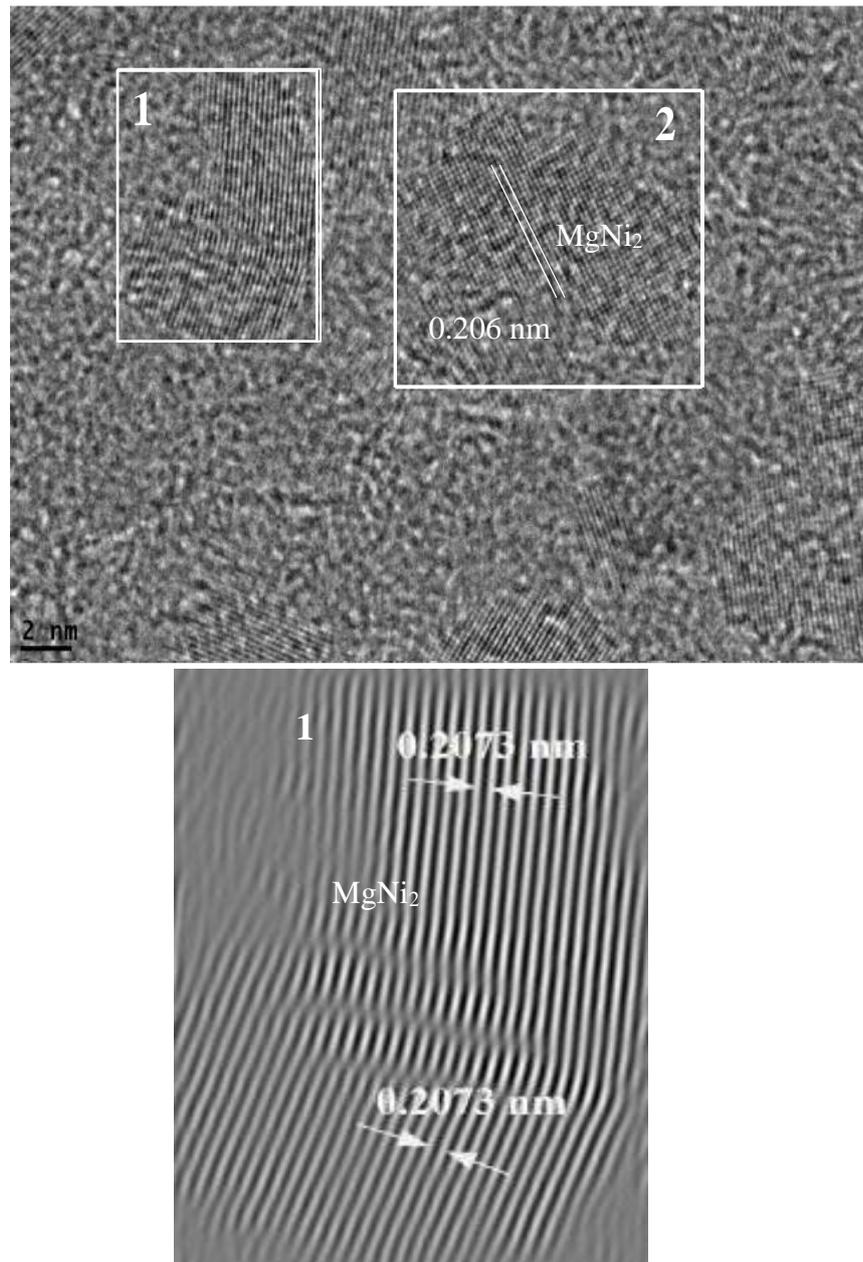
Figure 3.14. Spectre EDS de l'échantillon Ni/MgO irradié sur un des amas

La transformée de Fourier (FFT), indique trois distances interarticulaires égale à : 0,236 et 0,148 nm relatives à Mg(OH)<sub>2</sub>. Les phases intermétalliques Mg<sub>2</sub>Ni, et Mg<sub>6,33</sub>Ni sont détectés avec des d<sub>hkl</sub> comme indiqué sur le tableau 3.10.

Tableau 3.10. Distances interarticulaires d<sub>hkl</sub> et (hkl) associés aux phases intermétalliques d'après La transformé de Fourier (FFT) pour l'échantillon NMR.

	Phase	d <sub>hkl</sub> (nm)				
		(hkl)				
	Mg <sub>2</sub> Ni	0,260 (0 1 1)	0,242 (2 1 1)	0,204 (4 1 1)	0,200 (3 0 1)	0,174 (7 0 1)
	Mg <sub>6,33</sub> Ni	0,236 (8 2 2)	0,213 (6 6 4)	0,204 (8 4 4)	0,201 (9 3 3)	0,145 (8 8 8)

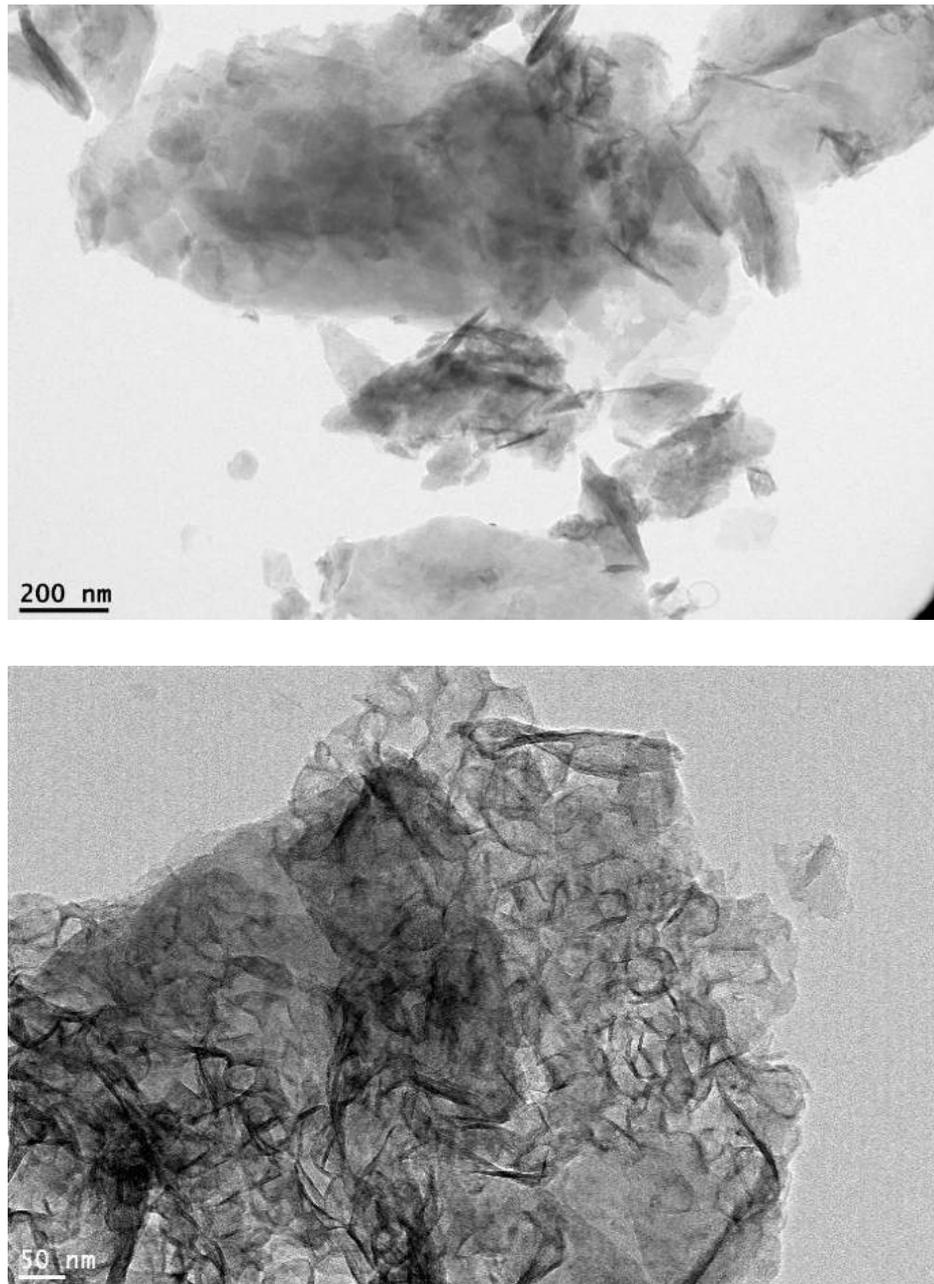
La troisième phase intermétallique MgNi<sub>2</sub> est détectée par HRTEM (haute résolution), comme représenté sur la figure 3.15.



*Figure 3.15. Image de HRTEM sur un agrégat de l'échantillon Ni/MgO irradié*

### II.3.2. Ni/MgO calciné à 300°C

Les images de microscopie électronique en transmission de NMC(300) sont représentées sur la figure 3.16. Ces dernières montrent des particules sous forme de voile fripé avec des courbures remarquables dont les bords sont foncés, indiquant la présence de phase contenant le nickel sous forme allongée. Notons que, contrairement à NMR, les nanoparticules sphériques n'apparaissent pas dans les images de NMC(300).



**Figure 3.16.** Imagerie par MET de l'échantillon Ni/MgO calciné à  $T=300^{\circ}\text{C}$  NMC(300)

De même le spectre EDS dans l'échantillon Ni/MgO calciné à  $300^{\circ}\text{C}$  confirme la présence du magnésium et le nickel comme apparait sur la Figure 3.17.

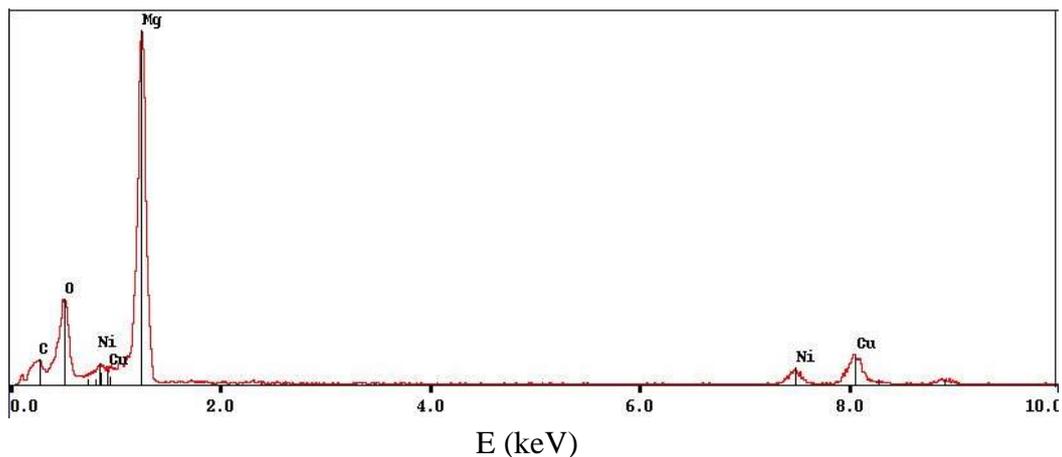


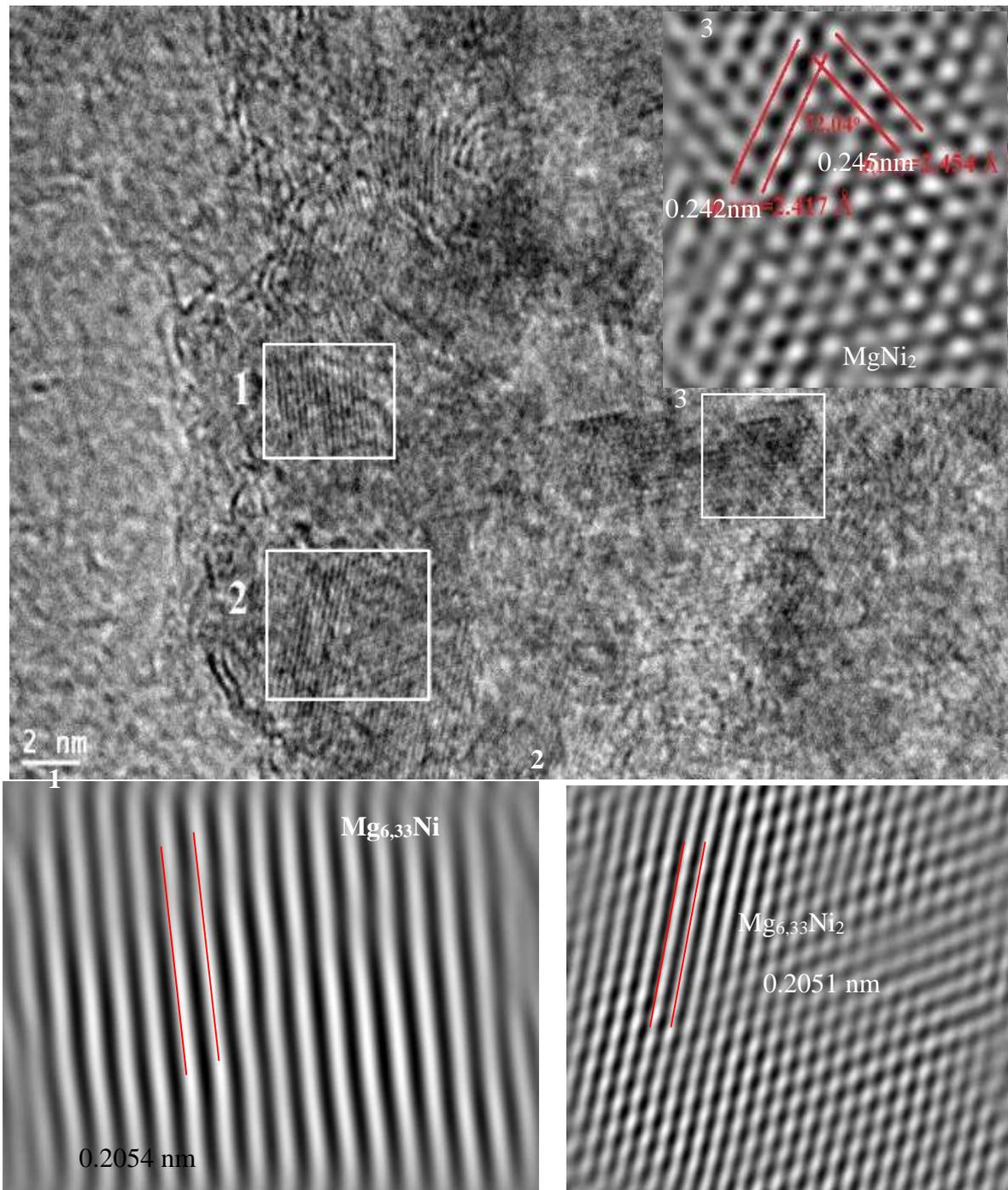
Figure 3.17. Spectre EDS de l'échantillon Ni/MgO calciné à 300°C NMC(300)

Les distances interitculaires calculés correspondent aux phases intermétalliques Mg<sub>2</sub>Ni, MgNi<sub>2</sub>, Mg<sub>6,33</sub>Ni et la phase MgNiO<sub>2</sub>. Tableau 3.11 :

Tableau 3.11. Familles de plans diffractés (hkl) et distances interréticulaires (d<sub>hkl</sub>) des phases présentes dans Ni/MgO imprégné puis calciné à T = 300°C (NMC(300)) déterminés par HRTEM.

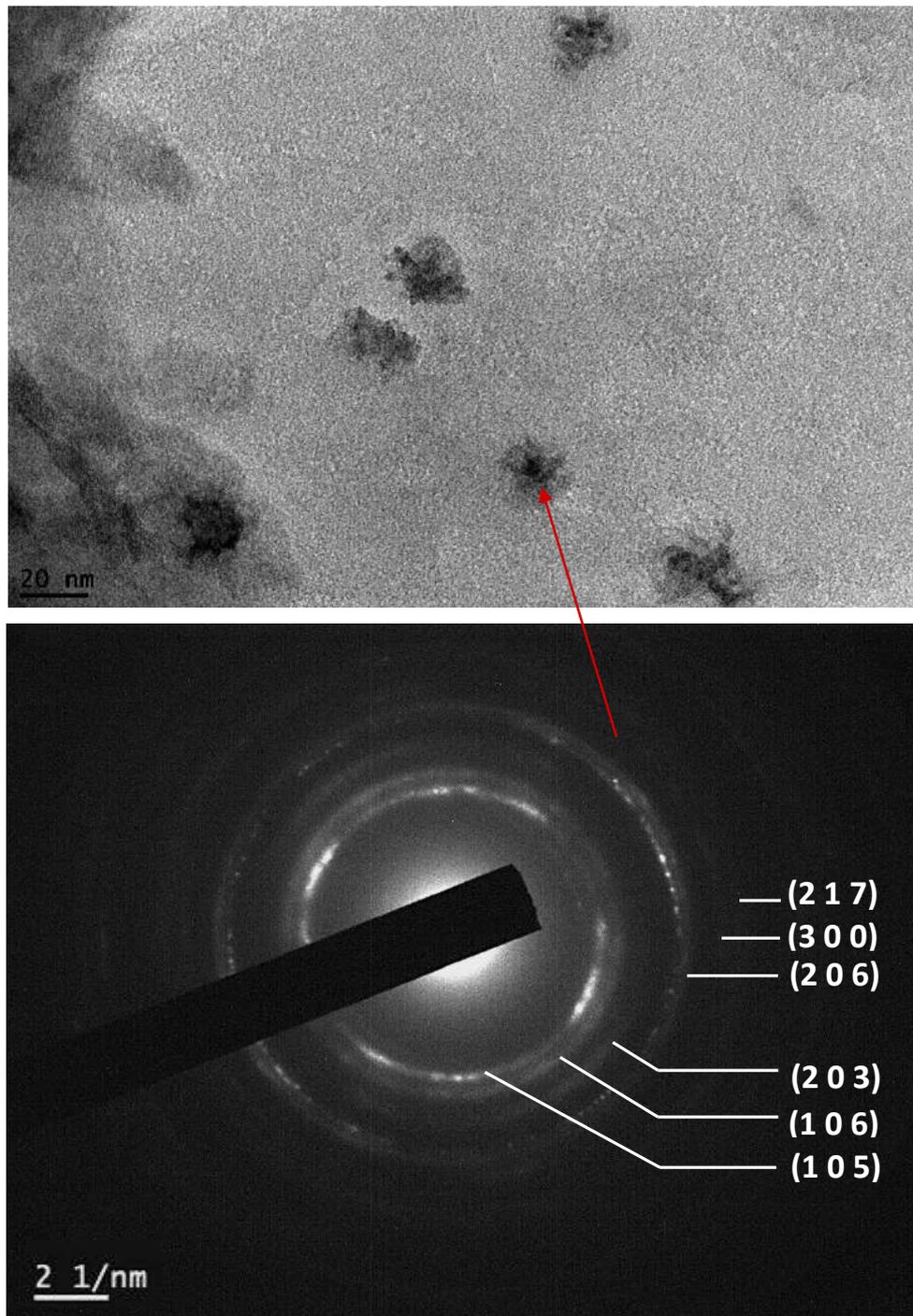
	Phase	d <sub>hkl</sub> (nm) (hkl)				
NMC(300)	Mg(OH) <sub>2</sub>	0,157 (110)	0,148 (111)			
	Mg <sub>6,33</sub> Ni	0,250 (800)	0,242 (644)	0,236 (822)	0,224 (840)	0,200 (10 0 0)
	MgNi <sub>2</sub>	0,241 (110)	0,206 (114)	0,157 (210)		
	MgNiO <sub>2</sub>	0,242 (111)	0,210 (200)	0,148 (220)		

D'autres images de haute résolution confirment la présence de particules intermétalliques comme le montre la figure 3.18.



**Figure 3.18.** Image de HRTEM sur un agrégat de l'échantillon NMC(300)

Une diffraction SAED sur une agglomération de particules présente des anneaux de diffraction de la phase  $\text{MgNi}_2$  comme apparaît sur la figure 3.19 où apparaissent des anneaux correspondant aux plans diffractés (105), (106), (203), (206), (217) et (300).

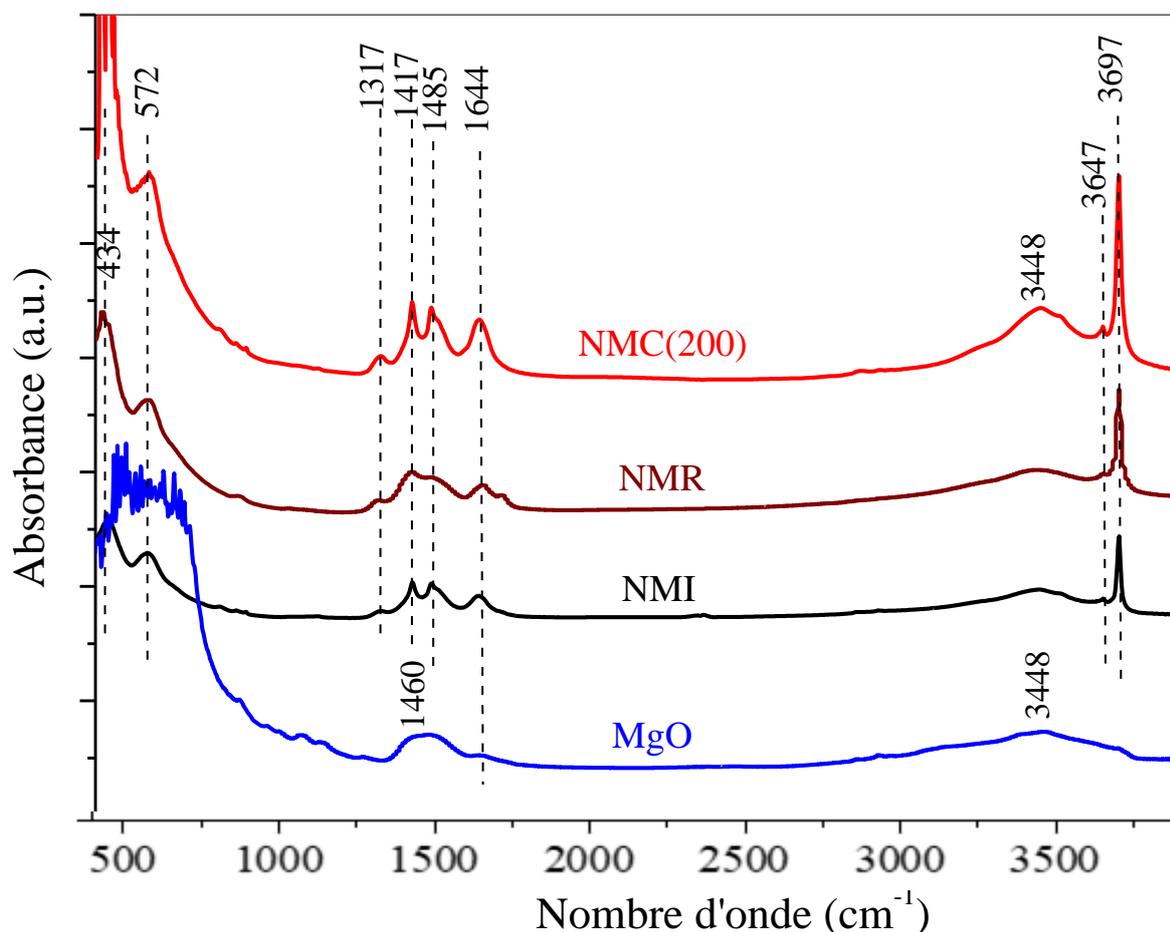


*Figure 3.19. Image MET sur un agrégat de l'échantillon NMC(300) et diffraction SAED sur une agglomération de particules*

## II.4. Spectrométrie infrarouge (FTIR)

Nous avons considéré la gamme  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ , dans cette région se trouvent presque tous les bandes fondamentales, certaines harmoniques et combinaison de vibrations de valence et déformations des groupements fonctionnel des minéraux.

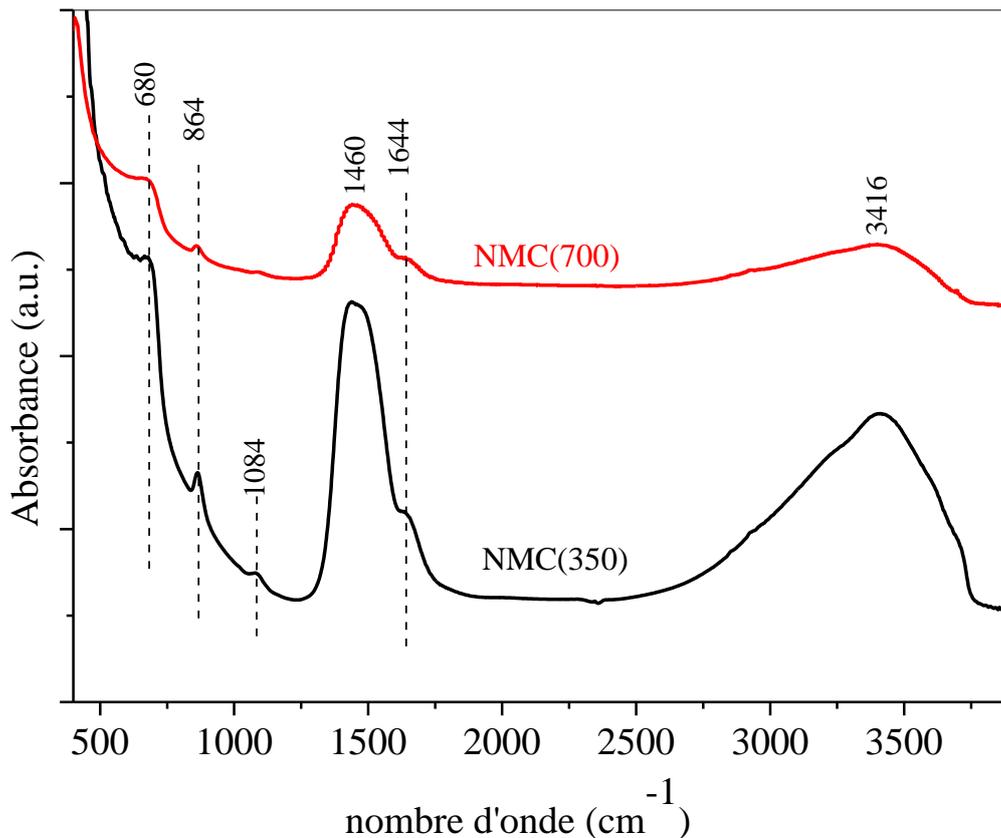
Le spectre FTIR du support MgO (Figure 3.20) présente une grande absorption intense en dessous de  $700\text{ cm}^{-1}$  due à la vibration Mg-O et deux larges bandes correspondant à la vibration des groupes hydroxyles adsorbés sur la surface MgO. Le premier, situé entre  $3300$  et  $3600\text{ cm}^{-1}$ , correspond à l'élongation (stretching) OH. Le second (centré à  $1460\text{ cm}^{-1}$  avec un épaulement à  $1644\text{ cm}^{-1}$ ) est lié au mode de flexion (bending) des groupes OH [103].



*Figure 3.20. Spectres FT-IR de MgO, Ni/MgO impré NMI, irradié (NMR), et calciné à  $T=200^{\circ}\text{C}$  (NMC(200))*

Notons que cette dernière région de nombre d'onde ( $\approx 1400 \text{ cm}^{-1}$ ) pourrait également être due aux modes de vibration des carbonates adsorbés sur la surface de MgO [104]. Après imprégnation (Fig 3.21, NMI), le spectre FTIR de Ni / MgO présente une série de pics fins. Par rapport à MgO, l'absorption à faible nombre d'onde est décomposée en deux pics ( $444$  et  $572 \text{ cm}^{-1}$ ). La bande autour de  $1460 \text{ cm}^{-1}$  se divise en trois pics, à savoir  $1317 \text{ cm}^{-1}$  est attribués à Ni-OH [105] et deux pics à  $1417$  et  $1485 \text{ cm}^{-1}$  qui sont attribués aux carbonates et aux groupes hydroxyles physisorbés sur la surface de MgO. De plus, un nouveau pic fin apparaît à  $3697 \text{ cm}^{-1}$ . Il est typique des fonctions OH faiblement liées ou à des sites de défauts en surface de MgO [106]. Les spectres FTIR de l'échantillon irradié et des échantillons calcinés à  $T \leq 300 \text{ }^\circ\text{C}$  (Figure 3.21. NMR, NMC ( $T \leq 300 \text{ }^\circ\text{C}$ )) présentent les mêmes caractéristiques que celle du spectre de NMI.

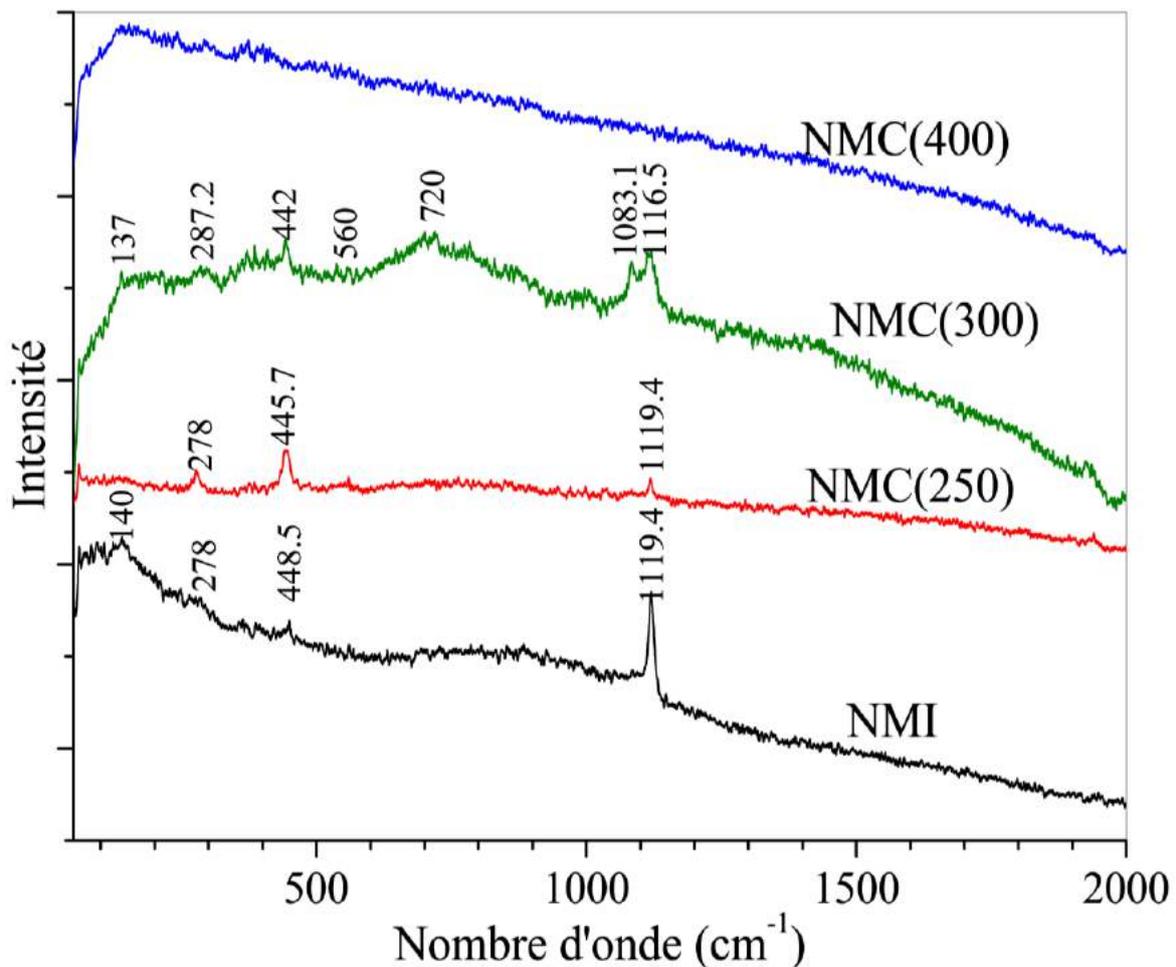
Pour une température de calcination plus élevée ( $T \geq 350 \text{ }^\circ\text{C}$ ), les spectres sont similaires à celui du MgO (Figure 3.21). Ces résultats sont en bon accord avec l'étude structurale, où deux groupes d'échantillons ont été identifiés : d'une part NMI, NMR, NMC ( $T = 100\text{-}300 \text{ }^\circ\text{C}$ ) et d'autre part NMC ( $T \geq 350 \text{ }^\circ\text{C}$ ).



**Figure 3.21.** Spectres FT-IR de Ni/MgO calciné à  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  (NMC(350)) et calciné à  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  (NMC(700))

## II.5. Spectroscopie Raman

Les spectres Raman des échantillons NMI, NMC (250), NMC (300) et NMC (400) sont représentés sur la figure 3.22. Le spectre de Ni / MgO imprégné présente un pic étroit à  $1119,4 \text{ cm}^{-1}$  et deux pics faible intensité à  $448,5$  et  $140 \text{ cm}^{-1}$  attribués à  $\text{Mg(OH)}_2$  [107]. Après la calcination à  $250^\circ \text{C}$  (NMC(250)), l'intensité du premier pic diminue, tandis que celle du second augmente légèrement. De plus, un nouveau pic, celui-ci apparaît à  $278,6 \text{ cm}^{-1}$  et également lié à l'hydroxyde de magnésium [108]. L'augmentation de la température de calcination  $T = 300^\circ \text{C}$  (NMC (300)) conduit à l'apparition d'une large bande autour de  $720 \text{ cm}^{-1}$  dûs à  $\text{Mg(OH)}_2$  et de deux pics à  $287,2$  et  $1084,7 \text{ cm}^{-1}$  due au MgO nanocristallin tel que rapporté par Ishikawa et Soniya [107, 109]. L'apparition de MgO indique un début de déshydroxylation du magnésium. En effet, MgO à l'état massif (symétrie centrosymétrique), ne présente pas de raie de diffusion Raman du premier ordre.



**Figure 3.22.** Spectres RAMAN des échantillons Ni/MgO imprégné NMI, calciné à  $250^\circ \text{C}$  NMC(250) et calciné à  $400^\circ \text{C}$  NMC(400)

Pour  $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , le spectre Raman ne présente aucun pic, ce qui signifie la présence de phases centrosymétriques dans NMC (400). Ce résultat est en accord avec la formation de  $\text{NiMgO}_2$  (groupe  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ) observée par DRX.

### III. ETUDE DE SURFACE PAR XPS

La technique de La spectrométrie photoélectronique X (XPS) permet l'analyse chimique à partir de déplacement des pics du spectre d'énergie et qui donne des informations sur l'état de valence et les liaisons chimiques de l'atome émetteur et par cela son environnement.

#### III.1. Support MgO seul

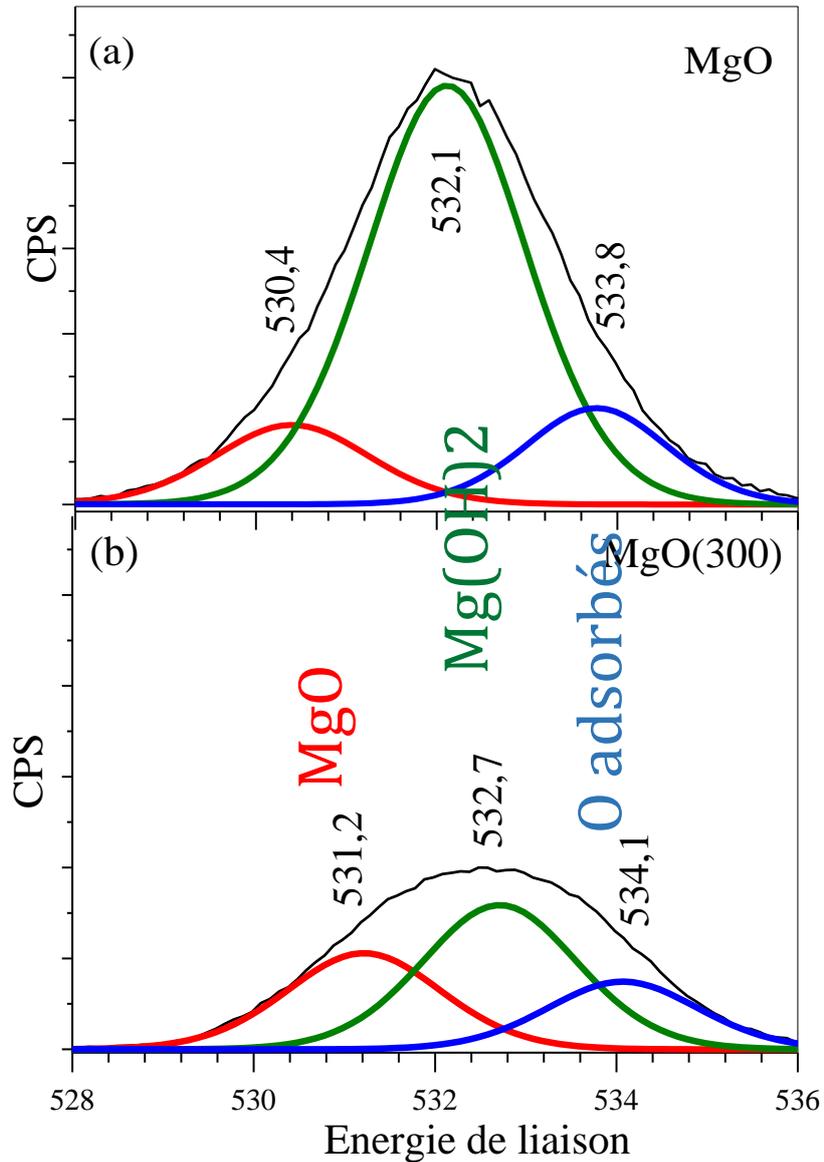
Pour les spectres d'énergie de O1s de l'échantillon MgO et MgO calciné à  $T = 300^{\circ}\text{C}$  (Figure 3.23) présentent un large pic entre 528 et 536 eV, ce dernier est déconvolu en trois pics: le premier, est situé à 531 eV, est lié aux ions  $\text{O}^{2-}$  du réseau [110] ; le second, autour de 532,5 eV, est lié au groupements OH résiduels de l'eau et de l'hydroxyde de magnésium [111]. Finalement le dernier, situé à 533,5 eV, peut être lié aux espèces d'oxygène adsorbées sur la surface [110].

Le tableau 3.12. récapitule les résultats concernant Mg1s, O1s de l'oxyde de magnésium MgO et celui de MgO calciné à  $300^{\circ}\text{C}$ .

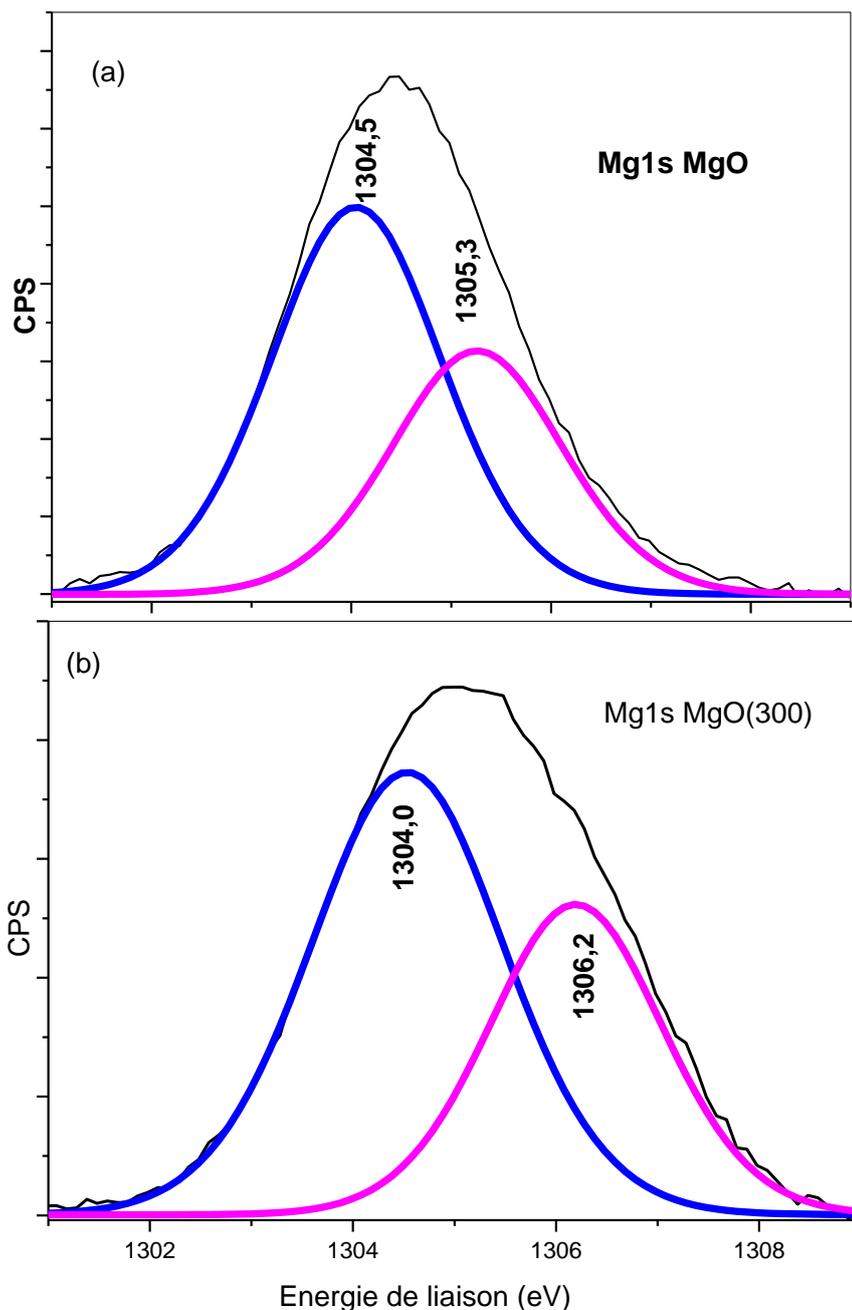
**Tableau 3.12.** Résultats de l'étude XPS de MgO et MgO calciné à  $300^{\circ}\text{C}$  pour Mg1s et O1s.  $E$  (eV) est l'énergie de liaison, FWHM (eV) est la largeur à mi-hauteur du pic et  $C$  (at.%) est la proportion atomique de l'élément.

		E (eV)	FWHM (eV)	C (at. %)
MgO	O1s	530,4	2,02	7,84
		532,11	2,08	42,71
		533,77	1,86	8,77
	Mg1s	1304,05	2,02	12,42
		1305,26	2,02	7,84
MgO (300)	O1s	531,21	2,02	17,91
		532,71	2,02	26,9
		534,07	1,97	12,35
	Mg1s	1304,53	2,25	9,22
		1306,19	2,02	5,82

Le traitement thermique du support MgO provoque un déplacement des raies O1s avec une diminution de l'intensité de la raie intermédiaire (Figure 3.23) au détriment des deux autres raies. Ce-ci peut être expliqué par la deshydroxylation partielle de MgO (décomposition de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  en MgO).



**Figure 3.23.** Energie de liaison O1s (a) MgO, (b) MgO calciné à 300°C (MgO(300))



**Figure 3.24.** Energie de liaison Mg1s (a) MgO, (b) MgO calciné à 300°C (MgO(300))

### III.2. Ni/MgO imprégné

Comme nous l'avons dit précédemment, l'analyse XPS permet de déterminer l'environnement chimique des éléments présents dans l'échantillon.

La spectroscopie de photoélectrons X réalisée en mode haute résolution nous a permis de déterminer avec une bonne précision les énergies de liaison de chaque élément (Figure 3.25).

Pour l'échantillon après imprégnation trois niveaux d'énergie apparaissent Ni2p, O1s et Mg1s. Pour Ni2p deux niveaux correspondent à Ni2p1/2 et Ni2p3/2, le premier dans l'intervalle (870-885 eV), le deuxième dans l'intervalle (850-865 eV). La bande d'énergie de Ni2p3/2 est déconvoluée en trois pics comme représenté sur la figure 3.25 et le tableau 3.13 suivants.

**Tableau 3.13.** Résultats de l'étude XPS de Ni/MgO imprégné (NMI) pour Mg1s et O1s. *E (ev)* est l'énergie de liaison, *FWHM (eV)* est la largeur à mi-hauteur du pic et *C (at.%)* est la proportion atomique de l'élément.

		E (eV)	FWHM (eV)	C (at. %)
NMI	Ni2p3/2	856,19	1,81	0,24
		857,72	2	0,06
		861,87	3,85	0,17
	Mg1s	1303,56	1,73	12,59
		1304,22	1,64	5,56
	O1s	531,72	1,77	59,23
533,59		1,78	4,84	

Les caractéristiques de raies Ni2p1/2 et Ni2p3/2 sont mentionnée sur le tableau 3.14.

**Tableau 3.14.** Caractéristiques de raies Ni (2p3/2) de NMI.  $\Delta E_s$  est la séparation entre la ligne Ni 2p principale et le pic satellite,  $\gamma_i$  et  $\gamma_w$  sont les rapports d'intensité et de la largeur à mi-hauteur des raies Ni2p et satellite,  $\Delta E_{2p}$  est la séparation entre Ni2p 3/2 and Ni2p 1/2.

NMI	$\Delta E_s$	$\gamma_i$	$\gamma_w$	E(Ni2p1/2) (eV)	$\Delta E_{2p}$ (eV)
	5,6	0,3	2,1	873,8	17,6

D'après les deux tableaux précédents, l'énergie de liaison de la raie principale de Ni2p3/2 ( $E_b \geq 856$  eV) correspond au nickel dans un état oxydé. Cette valeur de l'énergie de liaison est supérieure à celle de NiO à l'état massif (854 eV avec épaulement à 855.7 eV). Ce résultat est en accord avec ceux de la littérature pour NiO supporté sur MgO [110,112]. L'oxydation d'un atome, suite à une perte d'un ou de plusieurs électrons entraîne le rapprochement des atomes

de cœur du noyau, car la répulsion entre électrons est moins intense. Ceci a donc pour effet direct d'augmenter l'énergie de liaison des électrons de cœur, puisque ces derniers sont plus proches du noyau. Des travaux concernant la contribution de la surface représentée par une structure pyramidale NiO<sub>5</sub> transmet une énergie Ni<sub>2p3/2</sub> à 855,8 eV. Ceci indique que la composante de surface de NMI. Il en résulte, une grande dispersion de nickel en surface sous forme NiO de taille nanométrique de NiO [113,114].

A l'addition des deux composantes de Ni<sub>2p3/2</sub> (856,19 and 861,87 eV), il existe une composante intermédiaire de faible intensité située à 857,7 eV. Celle-ci est attribuée à la contribution non locale, qui est principalement liée à une configuration écranté par les électrons des seconds voisins des ions Ni [113, 114]. Cette composante a été observée dans le cas des couches minces de NiO déposé sur Mg(100) avec un faible recouvrement [110]. C'est une caractéristique des monocouches de NiO au voisinage de MgO (phase interfaciale). Cela suggère que dans le NMI, l'environnement proche du nickel contient du magnésium.

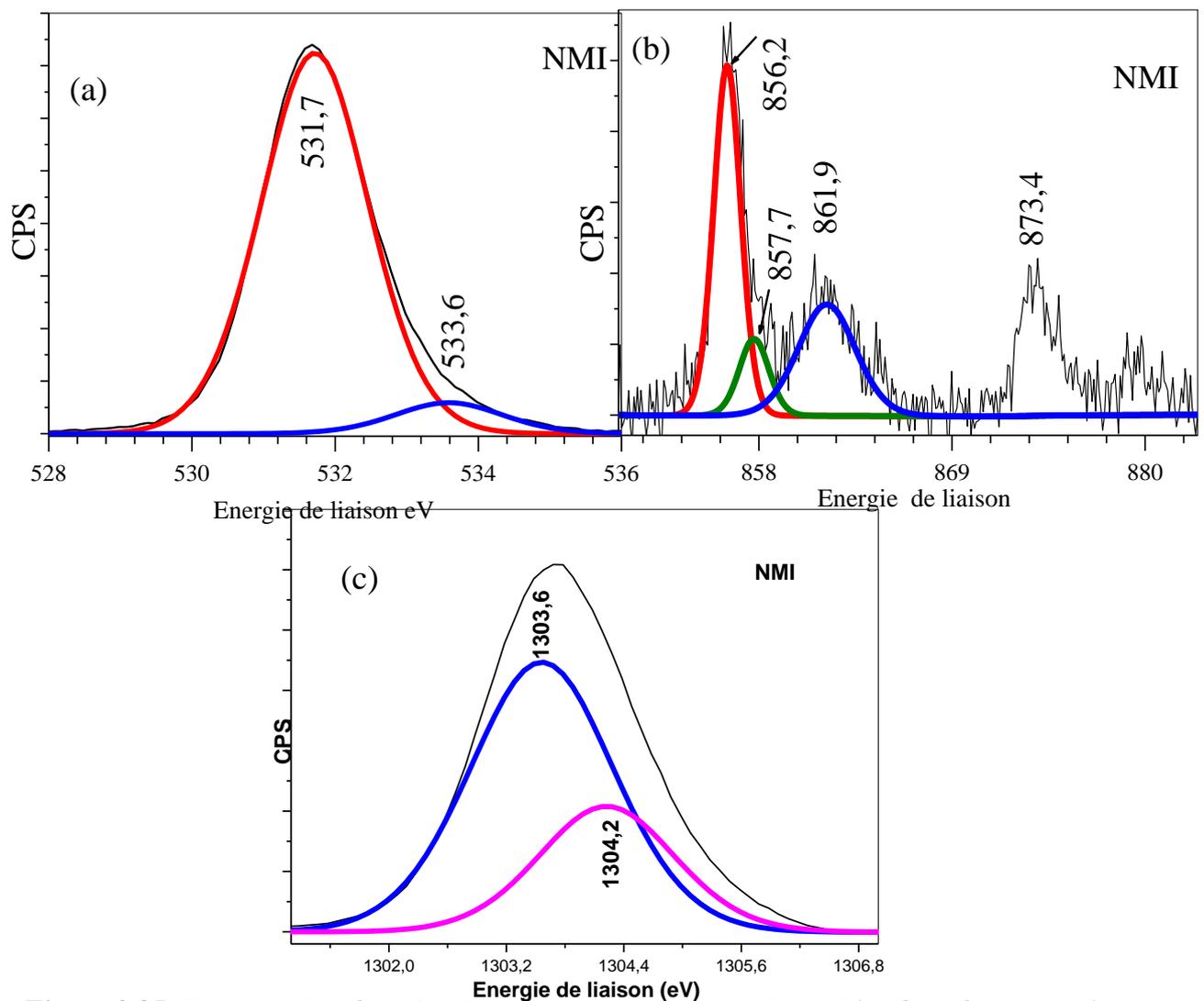


Figure 3.25. Spectres XPS de Ni/MgO après imprégnation NMI (a) O1s, (b) Ni2p, (c) Mg1s

### III.3. Ni/MgO calciné à 100°C

Le chauffage de l'échantillon imprégné à  $T=100^{\circ}\text{C}$  n'apporte pas un grand changement sur les composantes des énergies de liaison par rapport à celui imprégné étudié précédemment comme le montre la Figure 3.26 et tableau 3.15.

**Tableau 3.15.** Résultats de l'étude XPS de Ni/MgO imprégné puis calciné à  $T=100^{\circ}\text{C}$  NMC(100) pour Mg1s et O1s.  $E$  (eV) est l'énergie de liaison, FWHM (eV) est la largeur à mi-hauteur du pic et  $C$  (at.%) est la proportion atomique de l'élément.

		E (eV)	FWHM (eV)	C (at. %)
NMC(100)	Ni2p3/2	856	1,67	0,23
		857,47	2,02	0,08
		861,97	3,85	0,19
	Mg1s	1303,45	1,71	10,79
		1304,02	1,64	6,92
	O1s	531,58	1,68	65,99
533,52		1,9	4,55	

D'après le tableau 3.15, les énergies de liaison de Ni2p3/2, Mg1s et O1s pour NMC(100) sont légèrement inférieures à ceux pour NMI ce qui signifie que les liaisons atomiques sont faiblement influencées par la calcination à  $T= 100^{\circ}\text{C}$ .

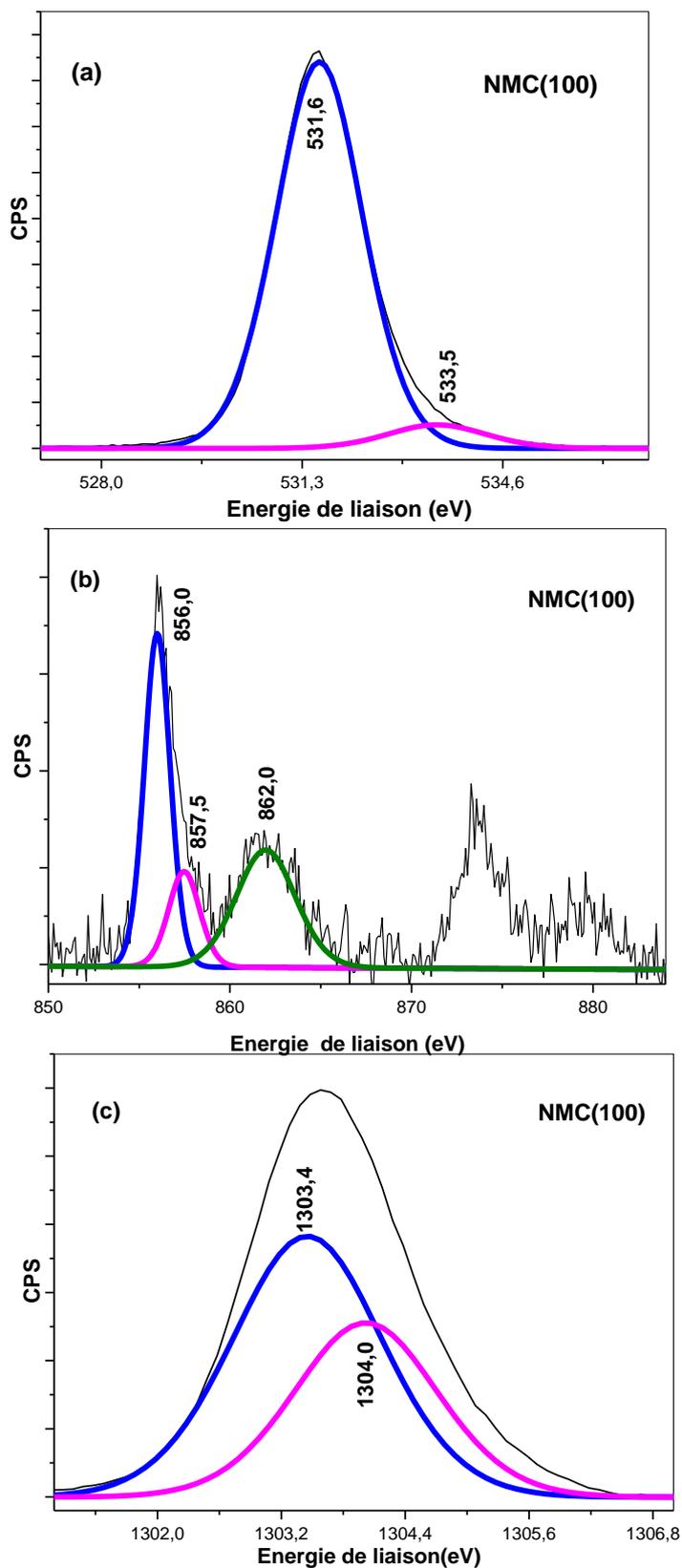


Figure 3.26. Spectres XPS de Ni/MgO après imprégnation et calcination à  $T = 100^{\circ}\text{C}$  NMC(100) (a) O1s, (b) Ni2p, (c) Mg1s

### III.4. Ni/MgO calciné à 300°C

A propos de l'échantillon Ni/MgO imprégné et calciné à  $T=300^{\circ}\text{C}$  (NMC(300)), la composante  $\text{Ni}2p_{3/2}$  à 856.62 eV et  $\text{O}1s$  à 531.63 eV (Figure 3.27 et tableau 3.16) sont caractéristique de NiO nanométrique [113]. En plus des deux composantes  $\text{O}1s$  précédentes (comme dans le cas de NMI) une nouvelle apparaît à 529.51 eV, cette dernière indique qu'il existe NiO stoichiométrique à la surface [115].

**Tableau 3.16.** Résultats de l'étude XPS de Ni/MgO imprégné puis calciné à  $T=300^{\circ}\text{C}$  (NMC(300)) pour  $\text{Mg}1s$  et  $\text{O}1s$ .  $E$  (eV) est l'énergie de liaison,  $\text{FWHM}$  (eV) est la largeur à mi-hauteur du pic et  $C$  (at.%) est la proportion atomique de l'élément.

		E (eV)	FWHM (eV)	C (at. %)
NMC(300)	O1s	529,51	2,02	3,46
		531,63	2,02	44,32
		533,23	2,02	14,8
	Mg1s	1303,82	2,21	14,74
		1305,4	2,02	6,52
	Ni2p3/2	856,62	2,92	0,36
862,14		3,37	0,19	

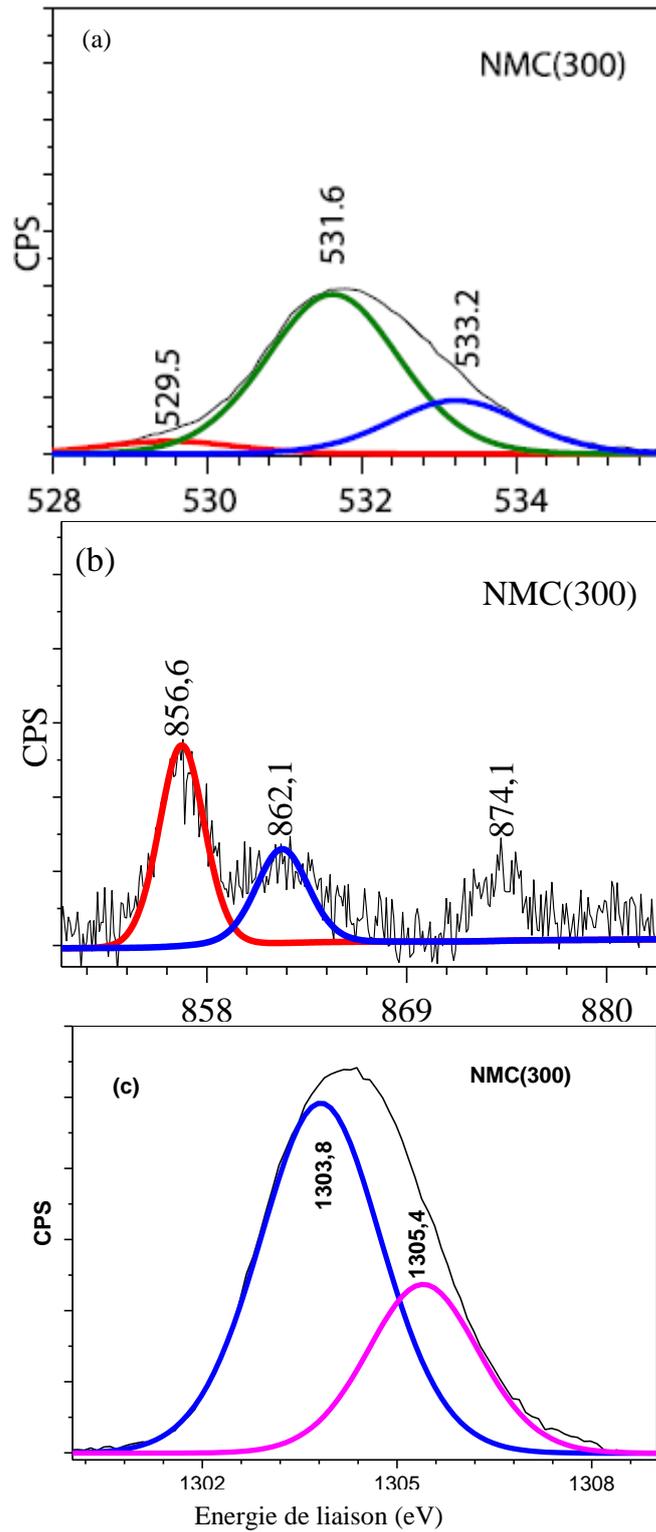


Figure 3.27. Spectres XPS de Ni/MgO après imprégnation et calcination à  $T = 300^{\circ}\text{C}$  NMC(300) (a) O1s, (b) Ni2p, (c) Mg1s

### III.5. Ni/MgO calciné à 350°C

Ni/MgO après imprégnation et calcination à  $T = 350^\circ\text{C}$  NMC(350) (Figure 3.28 et tableau 3.17) présentent pratiquement les mêmes composantes que celui de NMC(300). La première raie O1s est plus intense, ce qui indique que la surface est enrichie de NiO stoechiométrique [115]. Un déplacement vers les hautes énergies de 0,8 eV est remarqué dans l'échantillon NMC(350) indiquant que NiO est en interaction avec MgO. Cela est en accord avec la formation d'une solution solide NiO-MgO dans l'échantillon NMC(350).

Il est important de noter qu'il existe un chevauchement de O1s provenant de NiO et de MgO (superposition des deux signaux) [110]. D'autre part, la raie O1s dans l'échantillon NMC(350) à 530,4 eV est plus intense que celui de MgO, ce qui indique qu'une partie de NiO est liée à MgO.

La disparition de la composante intermédiaire Ni2p3/2 dans NMC(300) et NMC(350) qui apparaît dans le cas de NMI et NMC(100) peut être expliquée par la formation de la solution solide Ni-Mg-O, due à la migration des cations  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ , favorisée par le facteur température, ce qui est en accord avec la littérature [116,117].

**Tableau 3.17.** Résultats de l'étude XPS de Ni/MgO imprégné puis calciné à  $T=350^\circ\text{C}$  (NMC(350)) pour Mg1s et O1s. E (ev) est l'énergie de liaison, FWHM (eV) est la largeur à mi-hauteur du pic et C (at.%) est la proportion atomique de l'élément.

		E (eV)	FWHM (eV)	C (at. %)
NMC(350)	O1s	530,35	1,78	19,34
		532,47	2,02	37,04
		534,24	1,59	3,44
	Mg1s	1303,96	2,17	8,09
		1305,56	2,02	4,1
	Ni2p3/2	856,65	2,5	0,3
862,24		3,37	0,24	

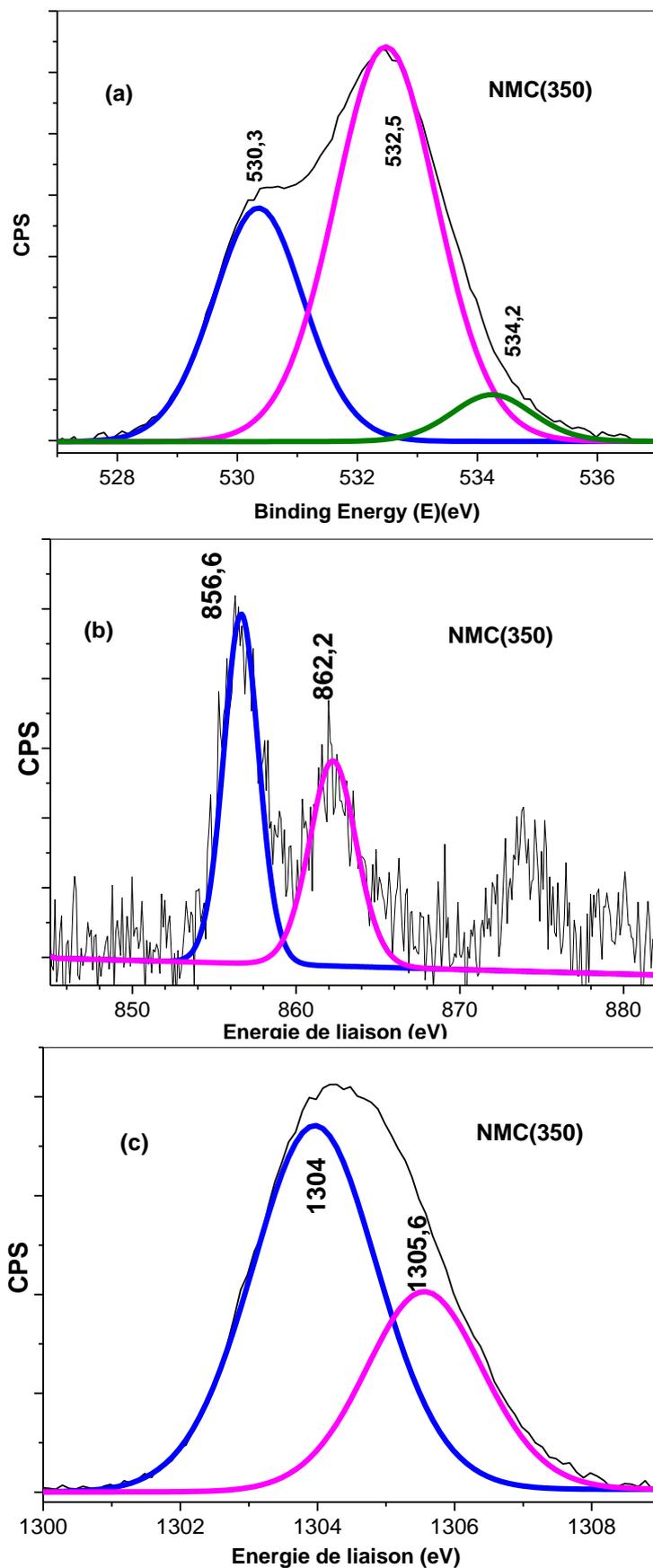


Figure 3.28. Spectres XPS de Ni/MgO après imprégnation et calcination à  $T = 350^{\circ}\text{C}$  NMC(350) (a) O1s, (b) Ni2p, (c) Mg1s

### III.6. Ni/MgO irradié

Dans le cas de NMR (Figure 3.29), la première bande d'énergie pour Ni2p3/2 est déconvoluée en deux composantes, la première vers 856,5 eV, et la seconde autour de 861,9 eV (Tableau 3.18).

Comme pour Ni/MgO imprégné (NMI), le nickel à la surface de NMR se trouve à l'état oxydé et il est bien dispersé : NiO est à l'état nanométrique. Cependant, la composante intermédiaire autour de 855.7 eV observé dans le spectre de NMI, n'apparaît pas dans le spectre XPS de NMR. Ceci peut être interprété par une répartition de nickel en surface différente entre NMI et NMR, ce qui pourrait correspondre à des modes de croissances différentes entre les deux échantillons : alors que le nickel est dispersé en monocouche (epitaxial) dans NMI, il est sous forme d'îlots séparés dans NMR.

**Tableau 3.18.** Résultats de l'étude XPS de Ni/MgO imprégné puis irradié sous rayonnement  $\gamma$  (dose 100 kGy ; débit de dose 25 kGy h<sup>-1</sup>) pour Mg1s et O1s. E (eV) est l'énergie de liaison, FWHM (eV) est la largeur à mi-hauteur du pic et C (at.%) est la proportion atomique de l'élément.

		E (eV)	FWHM (eV)	C (at. %)
NMR	O1s	531,83	1,83	47,72
		533,56	2,05	7,28
	Ni2p3/2	856,53	2,34	0,42
		861,91	3,37	0,28
	Mg1s	1303,72	1,55	6,24
		1304,95	1,92	3,54

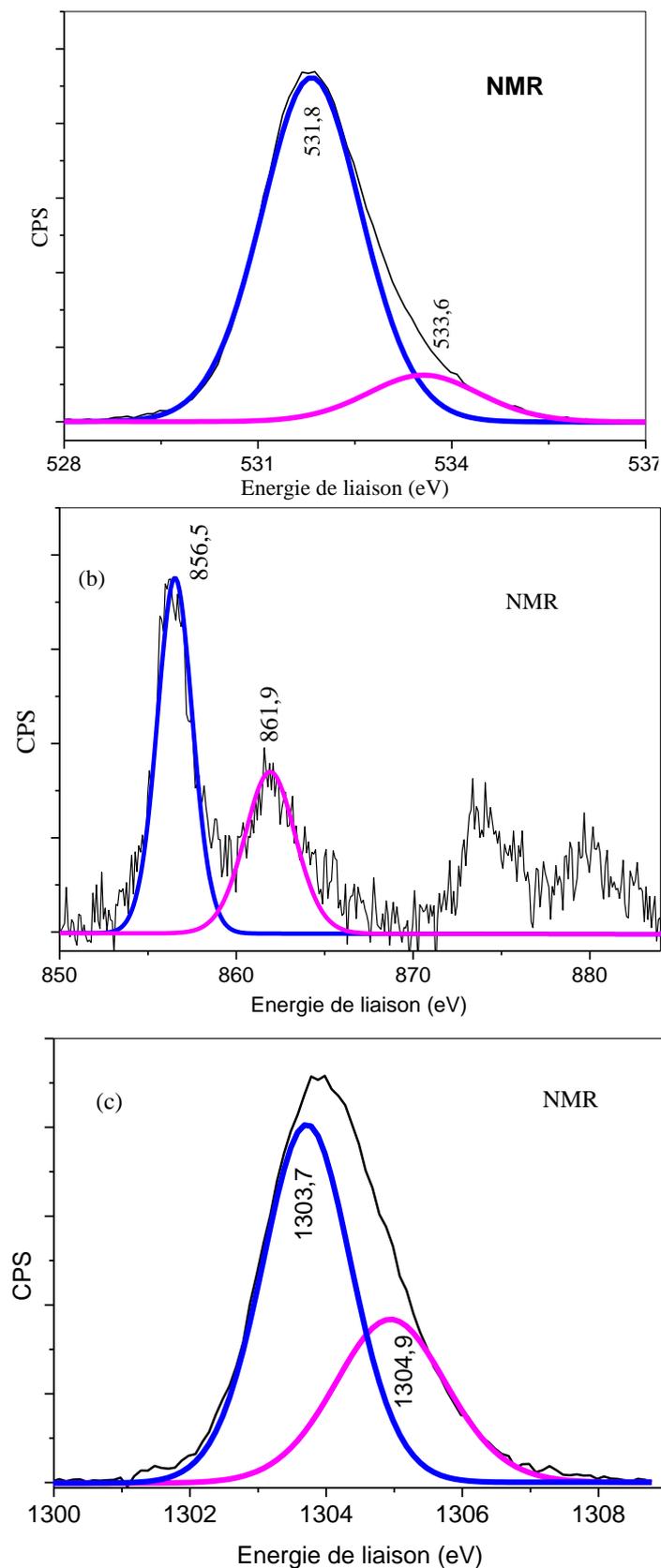


Figure 3.29. Spectres XPS de Ni/MgO après imprégnation et irradiation NMR (a) O1s, (b) Ni2p, (c) Mg1s

#### IV. ETUDE DE SURFACE SPECIFIQUE PAR BET

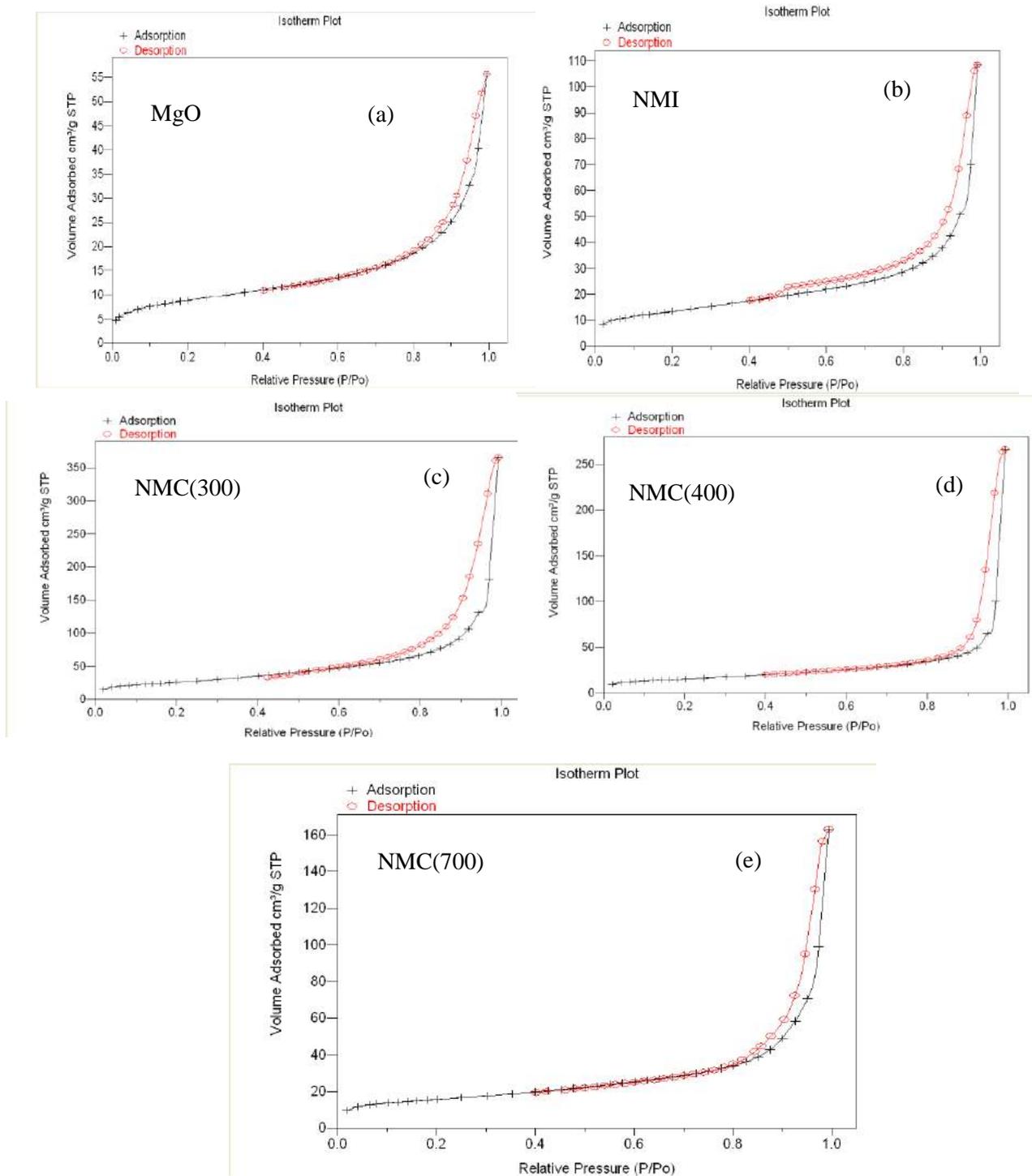
La surface spécifique BET et la porosité des échantillons sont reportées dans le tableau 3.19. La surface BET de MgO nu est de  $32 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Après imprégnation et séchage à  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , la surface BET de (NMI) est de  $48,2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Elle est supérieure de 56 % à celle du support MgO, du fait du nickel adsorbé. La calcination à  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , dans le cas de NMC(300) conduit à une augmentation de la surface spécifique qui atteint  $93,3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Il est à noter que, par rapport à l'échantillon imprégné NMI, la différence de  $42,6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  (à peu près la moitié de la surface totale) est principalement due aux phases à base de nickel métallique supportées et à l'élimination des espèces faiblement liées. Cependant, à des températures de calcination plus élevées ( $400$  et  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ), la surface diminue ( $55$  et  $56 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , respectivement) et la différence devient très faible, apparemment à cause du frittage des phases actives.

**Tableau 3.19.** Résultats BET de MgO et Ni/MgO imprégné (NMI) et calciné à  $300$ ,  $400$  et  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  (NMC(T)).  $S_{\text{BET}}$  est la surface spécifique de l'échantillon.  $S_{\text{micropore}}$  est la surface totale des pores à la surface de l'échantillon,  $D_{\text{BJHpor-des}}$  est le diamètre moyen des pores de désorption.

	MgO	NMI	NMC(300)	NMC(400)	NMC(700)
<b><math>S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \text{g}^{-1})</math></b>	32,0	50,7	93,3	55,3	56,0
<b><math>S_{\text{micropore}} (\text{m}^2 \text{g}^{-1})</math></b>	3,3	5,5	3,91	6,8	12,4
<b><math>D_{\text{BJHpor-des}} (\text{nm})</math></b>	17,0	19,2	18,1	29,5	21,9

Selon la figure 3.30, les courbes isothermes sont du Type IV [118] : la caractéristique de l'isotherme de type IV est sa boucle d'hystérésis, qui est associée au capillaire la condensation se produisant dans les mésopores. L'adsorption se produit principalement sur une plage  $p/p_0$  élevé.

Les courbes d'hystérésis sont de type H3. Elles sont caractéristiques des matériaux contenant des mésopores et des macropores d'une part et des structures lamellaires (en couche) d'autre part, ceci est en accord avec les résultats obtenu par d'autres techniques



**Figure 3.30.** Courbes isothermes BET pour (a) MgO, (b) NMI, (c) NMC(300), (d) NMC(400) et (e) NMC(700)

## V. CONCLUSION

Ce chapitre concerne l'étude structurale et surfacique de MgO et les nanocomposites Ni/MgO. Les échantillons MgO, Ni/MgO imprégné (NMI), Ni/MgO irradié (NMR), ceux calcinés à T (NMC(T)) ont été caractérisés par diverses techniques. L'étude par DRX a révélé qu'en plus de l'hydroxyde de magnésium ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$  de structure hexagonale), les échantillons, à  $T \leq 300$  contiennent des nanoparticules intermétalliques  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ ,  $\text{MgNi}_2$  et  $\text{Mg}_{6.33}\text{Ni}$  de structure hexagonale pour les deux premiers et cubique pour le dernier. Quand la température de calcination augmente, toutes ces phases disparaissent au détriment d'une nouvelle phase NiO-MgO ( $\text{NiMgO}_2$ ) de structure cubique. La microscopie en transmission a confirmé les résultats obtenus par DRX avec plus de précision de taille des nanoparticules de Ni-Mg (de taille nanométrique 2-4 nm). L'étude par FTIR révèle la présence des OH à la surface ainsi que la liaison Ni-Mg pour les échantillons NMC(T,  $T \leq 300$ ). Les résultats obtenus par spectroscopie RAMAN sont en bon accord avec ceux de FTIR, pour les températures  $T > 300^\circ\text{C}$  le spectre RAMAN confirme la présence de phase centrosymétrique ( $\text{NiMgO}_2$  détectée par DRX). La spectroscopie XPS démontre que la contribution de la surface représentée par une structure pyramidale  $\text{NiO}_5$  autour de 855,8 eV. Ceci indique que la composante de surface est prédominante, résultant d'une grande dispersion de NiO. A la surface le nickel est à l'état oxydé et la dispersion en surface des phases intermétalliques Ni-Mg sont en monocouche pour NMI et en îlots pour NMR.

**Chapitre 4**  
**ACTIVITE ANTIBACTERIENNE DES**  
**NANOCOMPOSITES Ni/MgO**

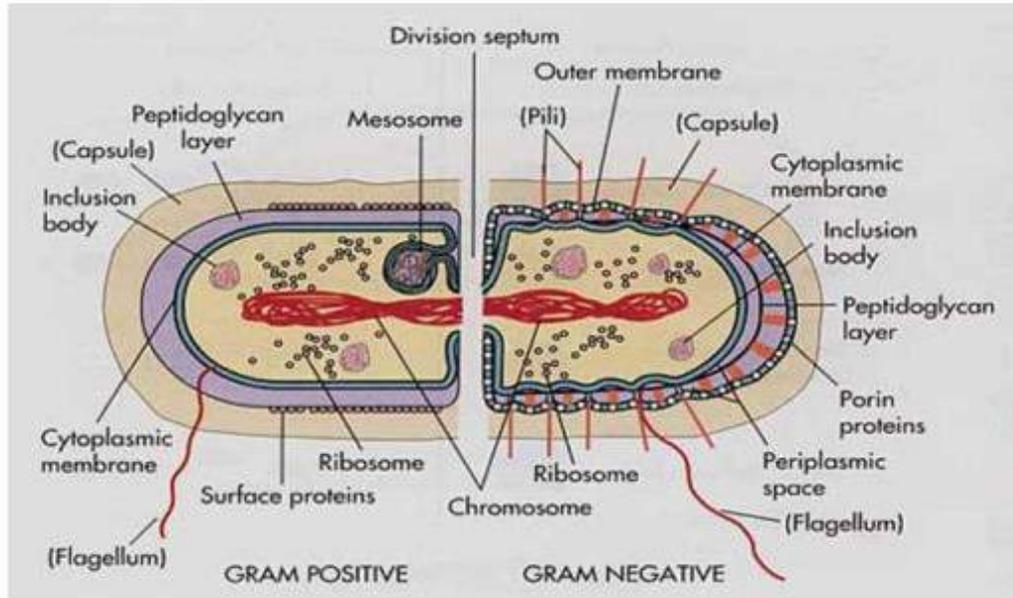
## **I. INTRODUCTION**

La progression dans le domaine des nanosciences et des nanotechnologies ont conduit au développement de nanocomposites inorganiques et leur utilisation comme agents antibactériens. En effet, la réactivité nanoparticules-bactéries dépend de la surface disponible pour l'interaction. Sachant que le rapport surface/volume est d'autant plus important que la dispersion est grande, l'efficacité antibactérienne devrait être importante. Par ailleurs, la taille limitée des nanoparticules les aide à atteindre facilement le contenu nucléaire des bactéries, donnant un effet bactéricide conséquent. Les oxydes céramiques, tels que MgO, CaO et ZnO sont connus pour leur forte activité antibactérienne [119]. Afin de révéler l'influence des facteurs efficaces sur leur activité antibactérienne, de nombreuses études se sont concentrées sur les caractéristiques de la poudre, telles que la surface spécifique, la taille des particules et les paramètres de maille du réseau [120-122].

## **II. SYSTEMES BIOLOGIQUES**

Les bactéries sont des êtres vivants microscopiques, donc des microbes. Ce sont des microorganismes unicellulaires, de taille de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$ . Leur structure cellulaire est plus simple que celle d'autres organismes car il n'existe pas d'organites liés au noyau ou à la membrane. Leur centre de contrôle contenant les informations génétiques est contenu dans une seule boucle d'ADN (le chromosome). Par ailleurs, certaines bactéries ont des cercles supplémentaires de matériel génétique appelés plasmides. Ce dernier contient souvent des gènes qui confèrent aux bactéries le portant un avantage par rapport aux autres bactéries qui n'en possèdent pas. Par exemple, il peut contenir un gène qui rend la bactérie résistante à certains biocides.

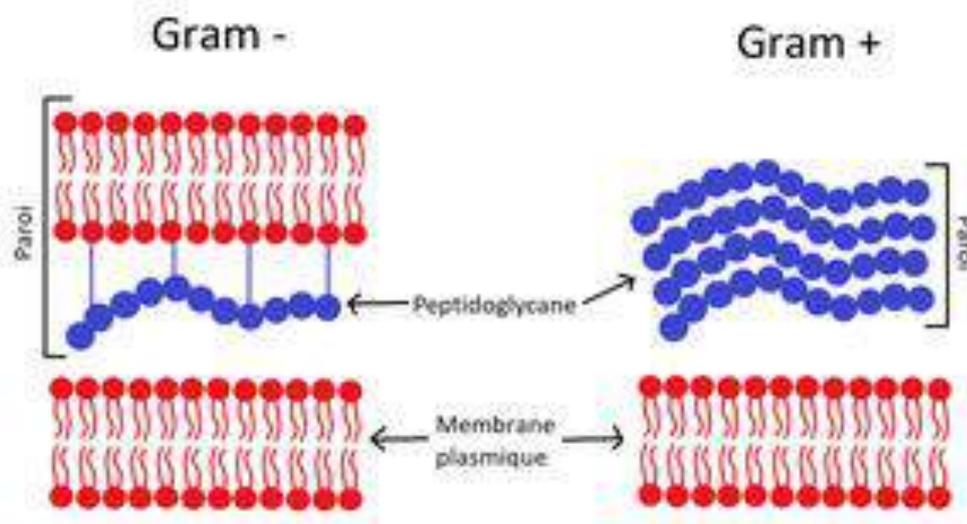
Nous nous intéressons dans ce travail à deux types de bactéries : bactéries à gram positif ( $G^+$ ) et bactéries à gram négatif ( $G^-$ ) (Figure 4.1). La différence entre ces deux bactéries est liée au type de peptidoglycane qui est un composant de la paroi bactérienne. Celui-ci maintient la forme des cellules et assure une protection mécanique contre la pression osmotique. Le peptidoglycane forme une couche épaisse chez les bactéries  $G^+$  et une couche fine chez les bactéries  $G^-$  (Figure 4.2).



**Figure 4.1.** Structure bactérie à Gram positive (à gauche) / à Gram négative (à droite) [123]

Les bactéries à Gram négatif possèdent en plus du peptidoglycane une membrane supplémentaire : membrane externe (Figure (4.2)). Cela crée une barrière de perméabilité supplémentaire et nécessite des mécanismes de transport à travers cette membrane.

Certaines bactéries à Gram positif sont également capables de former des spores (germes). Les spores permettent aux bactéries de survivre à une exposition à des conditions extrêmes et peuvent conduire à une recontamination.



**Figure 4.2.** Comparaison des parois des bactéries  $G^-$  et  $G^+$

### **III. LES SOUCHES BACTERIENNES**

#### **III.1. Escherichia coli**

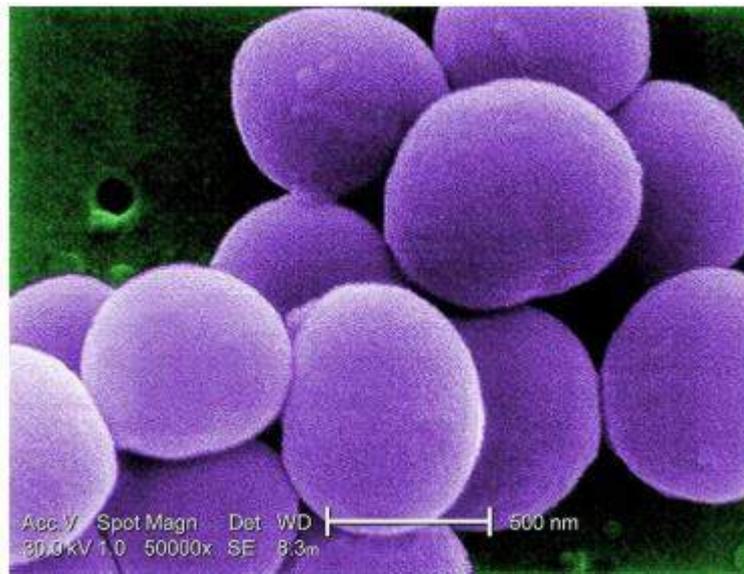
Escherichia coli est appelée aussi **colibacille** et abrégée en *E. coli* (Figure 4.3). C'est une bactérie de gram négatif qui réside dans le tube digestif de l'homme et des animaux à sang chaud. La majorité des souches de *E. coli* sont inoffensives, quelques-unes seulement sont porteuses de maladies pour l'homme. C'est le cas des souches *E. coli* dites entérohémorragiques (ECEH). Ces dernières provoquent des diarrhées sanglantes. Régulièrement, des souches ECEH sont la cause d'intoxications alimentaires via la consommation de produits d'origine animale (viande ou produits laitiers) mal cuits ou consommés crus. Les produits d'origine végétale tels que les fruits et les légumes frais, ayant été en contact avec des ECEH peuvent être également à risque.



*Figure 4.3. Image microscopique d'E. coli [124]*

#### **III.2. Staphylococcus aureus**

La bactérie appelé staphylococcus aureus (Figure 4.4) est très fréquente à l'état commensal ou pathogène. Elle est présente, comme hôte inoffensif, au niveau de la peau (particulièrement les mains) et des muqueuses de l'homme et des animaux (rhino-pharynx, intestin). Elle colonise la peau et le tube digestif des nouveaux nés très rapidement après la naissance. Elle est du genre des cocci à Gram positif, groupés en amas ayant la forme de grappe de raisin, immobiles. Lorsqu'elle est éliminée dans le milieu extérieur, cette bactérie peut survivre longtemps dans l'environnement.



*Figure 4.4. Image microscopique de S. aureus [125]*

### **III.3. Pseudomonas Aeruginosa**

La bactérie *Pseudomonas Aeruginosa*, autrement connue sous le nom de bacille pyocyanique (Figure 4.5), est un microorganisme qui provoque des infections aiguës ou chroniques, parfois graves et mortelles. Elle sévit particulièrement en milieu hospitalier et expose les patients présentant un faible système immunitaire. Elles préfèrent les endroits humides, tels que les éviers, les toilettes, les piscines insuffisamment traitées par le chlore, les spas et les solutions antiseptiques périmées ou inactivées. *Pseudomonas aeruginosa* appartient à la classe des protéobactéries. C'est un bâtonnet aérobie à Gram négatif appartenant à la famille *Pseudomonadaceae* dont le biotope est l'environnement (sol, eau). Cependant, il est aussi isolé à la surface des plantes et parfois à la surface des animaux

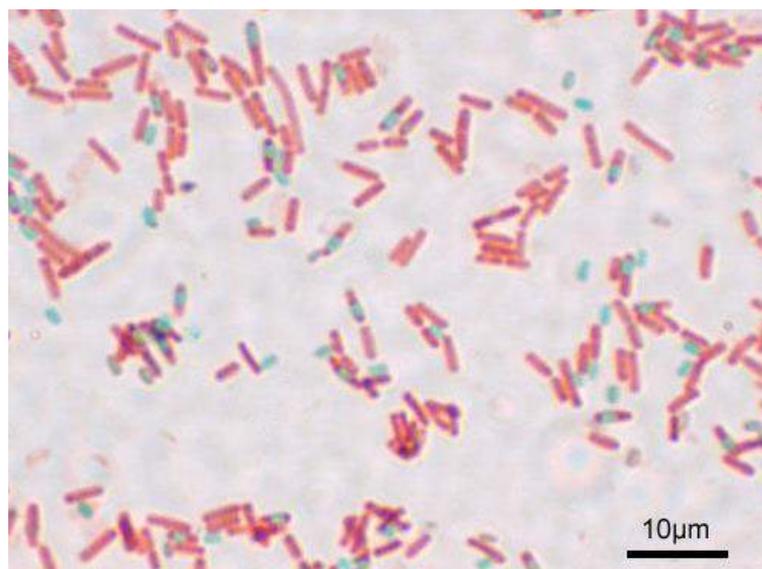


*Figure 4.5. Image microscopique de Pseudomonas aeruginosa [126]*

### **III.4. Bacillus subtilis**

Cette bactérie se trouve habituellement dans le sol, c'est une bactérie à gram positif. Elle est sous forme de bâtonnets droits à bout arrondis. Sa longueur varie de 2 à 4  $\mu\text{m}$  et sa largeur de 0,5 à 2  $\mu\text{m}$  (Figure 4.6).

*B. subtilis* peut se constituer une coque protectrice dure lui permettant de tolérer des conditions environnementales difficiles ou extrêmes, c'est une espèce aérobie facultative qui croît en utilisant du nitrate ou du nitrite comme accepteur d'électrons, ou par fermentation.



*Figure 4.6. Image microscopique de Bacillus subtilis [127]*

## **IV. ACTIVITE ANTIBACTERIENNE**

### **IV .1. La méthode de diffusion sur disque**

La méthode de diffusion sur disque fait partie des méthodes de test de sensibilité les plus flexibles en termes d'agents antimicrobiens pouvant être testés. La méthode consiste à placer des disques de papier saturés d'agents antimicrobiens sur un tapis de bactéries ensemencées à la surface d'un milieu gélosé, à incuber la plaque pendant une nuit, et à mesurer la présence ou l'absence d'une zone d'inhibition autour des disques. Des études menées à l'université de Washington au milieu des années 1960 ont abouti à la technique appelée «méthode Kirby-Bauer», publiée par Bauer et ses collègues en 1966 [128]. Cette méthode a standardisé les variables de la taille du disque, la température et le temps d'incubation. Il existe trois types d'interprétation selon le diamètre de la zone d'inhibition qui entoure le disque d'antibactérien : bactérie sensible, intermédiaire ou résistante (Figure 4.7).



*Figure 4.7. Apparition de zones d'inhibition dans un test antibactérien*

La méthode de diffusion sur disque a été développée et améliorée par Clinical and Laboratory Standards Institute (CLSI) aux États-Unis. Plusieurs autres sociétés internationales (par exemple, le Comité de l'Union européenne pour les tests de sensibilité aux antimicrobiens EUCAST) et la Société britannique pour la chimiothérapie antimicrobienne) utilisent des techniques similaires. Des méthodes alternatives sur disque, notamment Roscoe NeoSensitabs et la méthode CDM australienne, sont également utilisées dans certains pays. Les instruments qui mesurent les zones d'inhibition à l'aide de caméras peuvent accélérer le processus de lecture

des plaques de diffusion à disque. Ces instruments peuvent également transformer les lectures de diamètre de zone en valeurs MIC (Concentration minimale inhibitrice) approximatives.

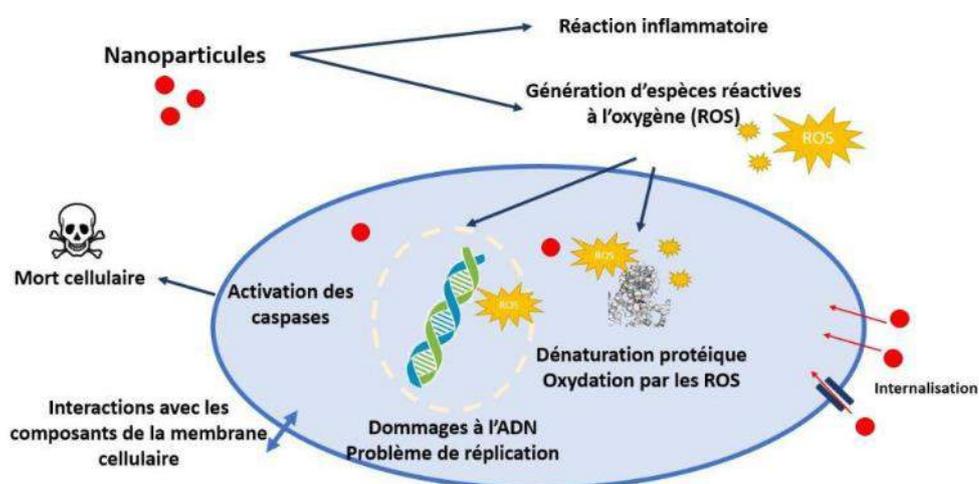
## **IV. 2. La méthode de diffusion en puits**

Cette technique pour la formation de milieux agar Mueller-Hinton et la mise en culture est la même que celle de la méthode de diffusion sur disque. Cependant, contrairement à cette dernière, à la place des disques de papier, des puits sont percés dans la gélose. Ceux-ci sont remplis de suspensions de nanoparticules antibactériennes de concentrations variables. Le CMI sont calculées de la même manière que la méthode de diffusion sur disque [129]. Les conditions aseptiques sont également obligatoires pour maintenir un environnement sans contamination.

## **IV.3. L'activité antibactérienne des nanoparticules**

### **IV.3.1. Influence des nanoparticules sur les bactéries**

Les nanomatériaux (NM) antimicrobiens actuellement utilisés (c'est-à-dire les métaux, les oxydes métalliques et les nanoparticules organiques) présentent une diversité de propriétés de composition chimique intrinsèques et modifiées. Ainsi, il n'est pas surprenant qu'ils aient de nombreux modes d'action (figure 4.8).



*Figure 4.8. Mécanismes d'action supposés des nanoparticules [130]*

Les bactéries cibles varient considérablement dans leur génétique et par conséquent dans la structure de leur paroi cellulaire, leurs voies métaboliques essentielles et dans de nombreux composants qui, une fois perturbés, pourraient entraîner la mortalité des micro-organismes. L'état physiologique de la bactérie, c'est-à-dire la forme planctonique, le biofilm, le taux de croissance, peut grandement contribuer à la sensibilité des bactéries aux nanoparticules NPs [131,132]. Dans quelques cas, le rapport entre les bactéries et les NPs est essentiel à la toxicité de ces bactéries. En plus, de nombreux facteurs environnementaux comme le pH et la température jouent un rôle et ont une incidence sur la létalité des NPs sur les bactéries. Les propriétés physicochimiques des particules, par exemple : leur taille, leur forme, et leur mélange dans divers rapports avec d'autres nanoparticules et solvant utilisés, affectent grandement leur activité antibactérienne [133].

Des hypothèses de fonctionnement des NPs sur les bactéries sont proposées comme étant à l'origine des effets toxicologiques des nanomatériaux :

- Le passage des nanoparticules par des porines non spécifiques de la paroi, les plus grosses porines ayant un diamètre de 2 nm, seulement pour des particules inférieure à 2 nm et c'est rare d'élaborer des particules aussi petites. Pour cela, cette explication semble donc peu probable.

- Une pression mécanique sur la paroi est exercée par les nanoparticules, en raison d'une différence de concentration en osmolytes de part et d'autre de la membrane, et donc de traverser celle-ci en forçant le passage.

- Des trous dans la membrane sont formés et permettraient la pénétration des nanoparticules dans le périplasme ou le cytoplasme. Ces trous sont d'origine d'un contact de la particule avec la membrane qui pourrait produire des espèces réactives d'oxygène et ainsi provoquer des dommages membranaires.

### **IV.3.2. Activité antibactérienne de ZnO**

Les mécanismes de l'activité antibactérienne des particules de ZnO ne sont pas bien comprises. Sawai et *al.* [121, 134, 135] ont proposé que la génération de peroxyde d'hydrogène soit l'un des principaux facteurs de l'activité antibactérienne, tandis que Stoimenov et *al.* [136] ont indiqué que la liaison des particules à la surface des bactéries appliquent des forces électrostatiques sur la surface de la membrane, qui peut être l'origine de mortalité des bactéries. Les espèces d'oxygène actif générées par les particules de ZnO pourraient être responsables d'un autre mécanisme bien qu'il n'y a aucune preuve directe des résultats de cette étude.

Cependant, le processus de production des espèces d'oxygène actif et son amélioration est moins clair. Il est connu que ZnO est un photo-catalyseur sous la lumière UV, ce qui pourrait être une raison pour la production d'espèces d'oxygène actif.

### **IV.3.3 Activité antibactérienne de MgO**

MgO est connu pour présenter un mécanisme antibactérien unique, qui est entièrement différent des autres agents antibactériens inorganiques (tels que les agents antibactériens à base d'argent et à base de photocatalyseurs [137]). L'existence d'oxygène actif ( $O_2^-$ ) dans la solution de MgO est considérée comme l'un des facteurs clés de son action antibactérienne [138]. Celle-ci résulte de la réduction monoélectronique de  $O_2$  adsorbé sur les lacunes d'oxygène à la surface de MgO [139]. De plus,  $O_2^-$  est relativement stable dans un environnement alcalin et la stabilité de  $O_2^-$  augmente avec l'augmentation de la valeur du pH dans le milieu [140]. En bref, l'oxygène actif joue un rôle important dans le mécanisme antibactérien de MgO, qui dépend principalement de la lacune en oxygène et de la basicité de MgO.

A l'état divisé, les nanoparticules de MgO sont extrêmement stables, biocompatibles et exceptionnellement efficaces en tant qu'agent antibactérien. Cependant, jusqu'à présent le mécanisme d'action n'est pas bien connu.

En raison de l'importance de la surface comparée au volume, MgO nanométrique comporte un grand nombre de défauts (lacunes de surface). Ainsi, des quantités importantes de  $O_2^-$  sont produites. Par ailleurs, l'effet inhibiteur de croissance et destructeur de bactéries est d'autant plus important que la taille de nanoparticules est petite [141].

En résumé, MgO nanométrique possède une activité antibactérienne plus importante que MgO massif [141-143].

## **VI.4. Protocole d'activité antibactérienne**

Dans cette étude, nous avons utilisé la technique de diffusion sur Agar. L'activité antibactérienne de nanocomposites Ni-MgO a été testée sur les deux bactéries suivantes :

- (a) Staphylococcus Aureus (*S. Aureus*, ATCC 43300) Gram positif ( $G^+$ ).
- (b) Escherichia coli (*E. coli*, ATCC 25922) Gram négatif ( $G^-$ ).

Les agents antibactériens utilisés sont : MgO, Ni/MgO imprégné (NMI), calciné à 300°C (NMC(300)) et calciné à 400°C (NMC(400)).

Pour chaque agent, des solutions de diverses concentration : 2,5 ; 5 et 10  $\mu\text{g/ml}$  dissoutes dans le diméthyle sulfoxyde (DMSO) ont été testées. Les colonies bactériennes sont préparées

à partir de cultures âgées de 20 heures. Des cylindres d'Agar (ou boîtes Pétri) contenant le milieu de culture Muller Hilton sont préalablementensemencés des bactéries à tester.

Des disques en papier absorbant de 6 mm de diamètre sont immergés dans les solutions d'agents antibactériens, puis déposés à la surface du milieu de culture/bactérie.

En référence, l'activité de DMSO seul a été testée sur les bactéries.

Les boîtes de Pétri sont incubées à 37°C pendant 24h puis examinées.

Afin de déterminer le mécanisme de l'action antibactérien de l'agent inorganique, certains travaux ont étudié l'influence de divers paramètres sur l'activité de ces agents, en particulier : la nature des souches bactérienne, le temps d'action, et les caractéristiques des nanoparticules. Un des mécanismes établi relie l'activité antibactérienne au stress oxydatif, ce qui est désigné par ROS (espèces réactives d'oxygène), telles que les radicaux hydroxyles, oxyde et oxygène qui sont chargés négativement. Le contact des cellules bactériennes à des nanoparticules en faible concentration provoque leurs désintégration totale et l'élimination de la couche lipopolysaccharidique (LPS) qui présente une barrière à de nombreuses substances.

## **V. ACTIVITE ANTIBACTERIENNE DE MgO ET Ni-MgO CONTRE *E. coli* ET *S. aureus***

### **V.1. Influence de la nature de l'agent antibactérien**

Le tableau 4.1 présente l'activité antibactérienne de MgO, Ni/MgO après imprégnation NMI, Ni/MgO imprégné et calciné à 300 et 400°C (NMC(300) et NMC(400)). MgO et les nanocomposites Ni/MgO sont testés sur les bactéries *S. aureus* (G+) et *E. coli* (G-).

**Tableau 4.1.** Activité antimicrobienne (exprimée par le rayon en mm des zones d'inhibition) de MgO et Ni/MgO à différentes concentrations testées sur des microorganismes *E. coli* et *S. aureus*.

Diamètre (mm)	<i>Staphylococcus aureus</i> (G+)			<i>Escherichia coli</i> (G-)		
	2µg/ml	5 µg/ml	10 µg/ml	2µg/ml	5 µg/ml	10 µg/ml
<b>MgO</b>	~0	~0	~0	10	15	18
<b>NMI</b>	3	4	5	10	/	15
<b>NMC(300)</b>	~0	~0	28	6	8	18
<b>NMC(400)</b>	5	20	22	~0	~0	~0

Les résultats portés sur le Tableau 4.1 montrent que MgO est actif contre *E. coli* mais inactif contre *S. aureus*. Tandis que NMC(400) a un comportement inverse de celui de MgO .Il est actif contre *S. aureus* et ne l'est pas contre *E. coli*.

## **V.2. Influence de la concentration de l'agent antibactérien**

D'après la figure 4.9 et 4.10 montrent que dans le cas des deux bactéries, en cas d'activité antibactérienne, la toxicité d'agent antibactérien augmente avec la concentration. Concernant les deux autres agents antibactériens, NMI est moyennement actif contre les deux bactéries, alors que NMC(300) possède la plus grande activité : le diamètre d'inhibition est de 28 mm pour la concentration 10 µg/ml. (tableau 4.1)

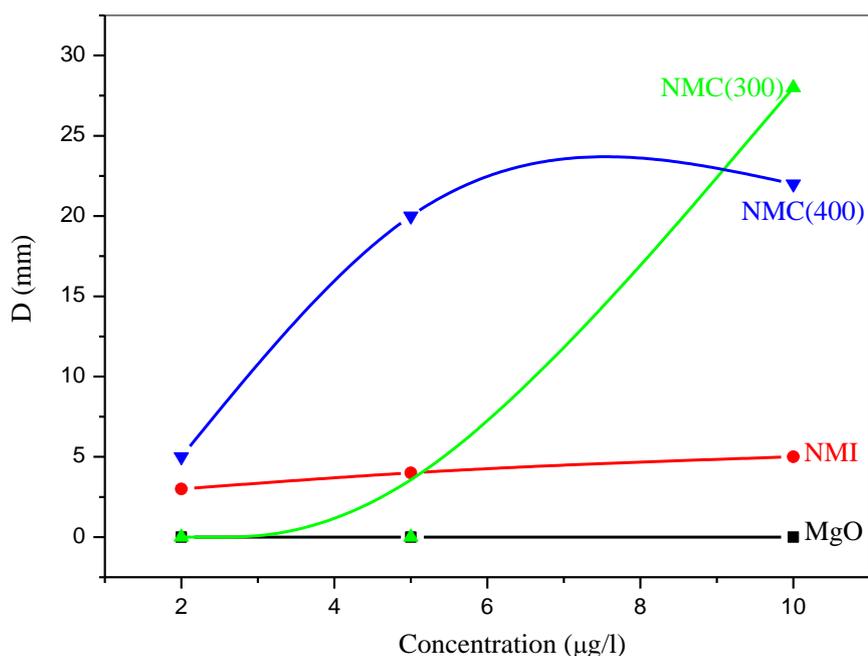


Figure 4.9. Evolution du diamètre de la zone d'inhibition en fonction de la concentration pour *S. aureus*

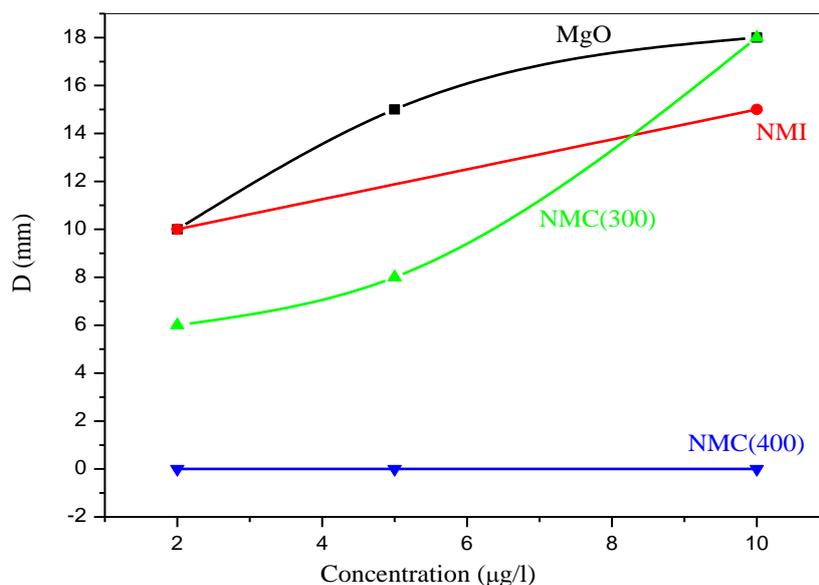


Figure 4.10. Evolution du diamètre de la zone d'inhibition en fonction de la concentration pour *E. coli*

L'augmentation de la concentration conduit à une augmentation de diamètre d'inhibition. Ainsi que l'activité antibactérienne de Ni/MgO contre *E. coli* ( $G^-$ ) semble être corrélé au magnésium hydroxylé en concordance avec les résultats obtenus par FTIR où à basse température jusqu'à 300 °C une grande quantité d'hydroxyle existe dans les échantillons en volume et en surface (pic vers  $3697\text{ cm}^{-1}$  et à  $1644\text{ cm}^{-1}$ ) et qui disparaissent à des températures supérieures à 300 °C.

### V.3. Influence de la surface spécifique sur l'activité antibactérienne

La figure 4.11 représente l'évolution de l'activité antibactérienne contre les bactéries *E. coli* et *S. aureus* en fonction de type d'échantillons MgO, NMI, NMC(300) et NMC(400). A titre comparatif, la variation de la surface spécifique de ces échantillons est également représentée.

Cette figure montre que la surface spécifique ( $S_{BET}$ ) augmente, passe par une valeur optimale NMC(300), puis diminue. Concernant la bactérie *S. aureus*, l'évolution de l'activité antibactérienne est similaire à celle de  $S_{BET}$  : l'activité optimale est obtenue pour NMC(300). Par contre, l'activité antibactérienne contre *E. coli* est moins sensible à la surface spécifique : le diamètre  $D$  ( $G^-$ ) a une valeur presque constante (autour de 16 mm) pour MgO, NMI, NMC(300), et est nulle pour NMC(400).

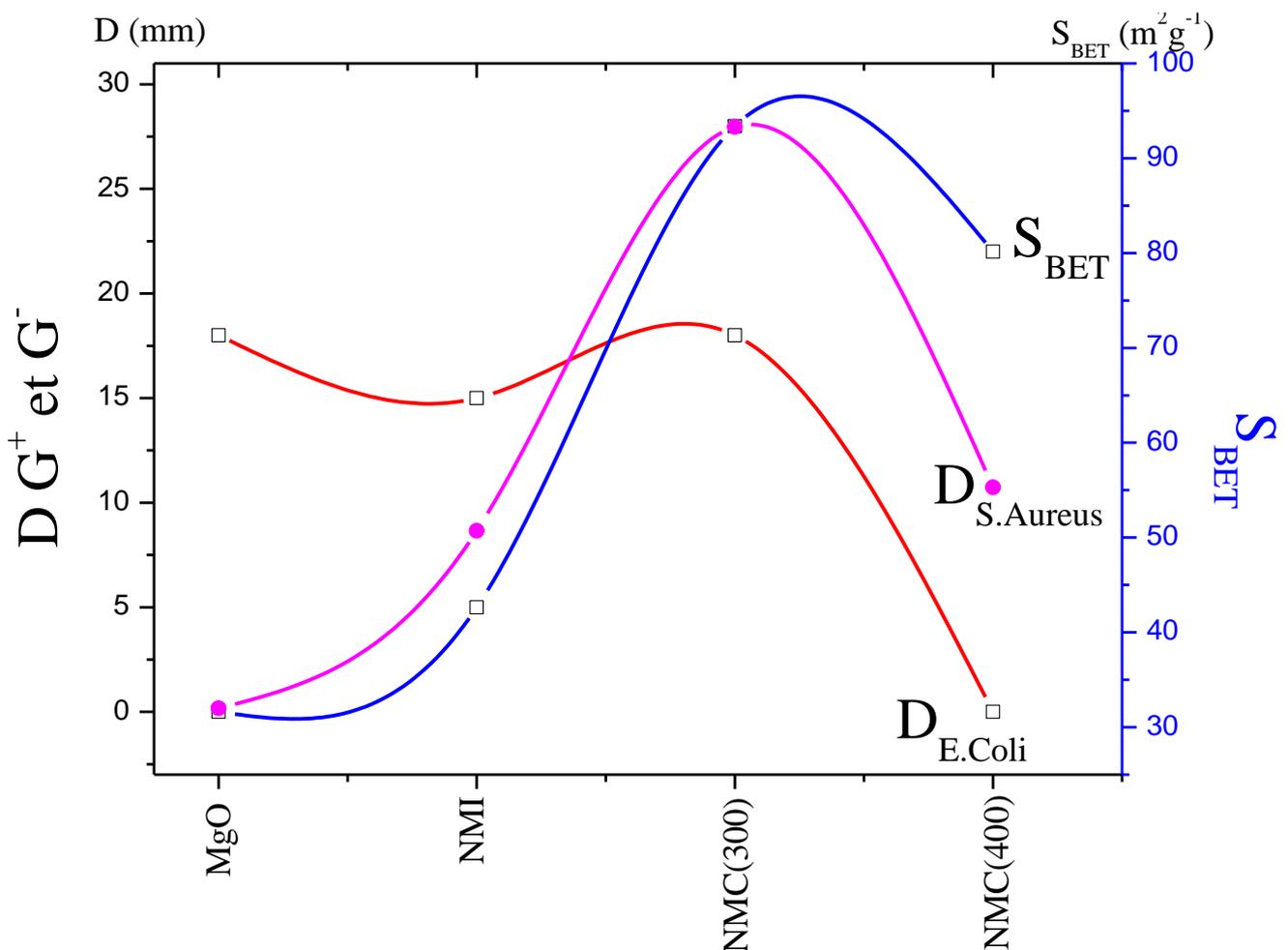


Figure 4.11. Evolution de l'activité antibactérienne avec la surface BET

## **V.4. Discussion**

Les résultats présentés dans les paragraphes précédents montrent que plusieurs facteurs interviennent dans l'activité antibactérienne de MgO et Ni/MgO à revoir :

- (a) la nature de l'agent antibactérien c-à-d la nature des phases qui le constituent
- (b) Sa concentration.
- (c) Sa surface spécifique.

Les éléments métalliques sont connus pour avoir un rôle primordial sur le métabolisme bactérien et sur les réactions enzymatique. Mg intervient dans les deux processus, alors que Ni joue un rôle important dans le second. Notons que ces métaux agissent aussi bien à l'état ionique ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) que métallique ( $\text{Ni}^0$ ,  $\text{Mg}^0$ ).

Tous d'abord, rappelons qu'en raison de la facilité d'hydratation de MgO. En milieu basique (voir étude structurale), MgO en solution, NMI et NMC(300) contiennent aussi  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , alors que NMC(400) n'en contient pas. Les trois premiers sont toxiques vis-à-vis E.coli ( $G^-$ ), alors que le quatrième ne l'est pas. L'activité antibactérienne est donc corrélée à la présence de l'hydroxyde de magnésium, soit la présence de  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{OH}^-$ . Ainsi, le processus oxydatif (ROS) serait dominant dans l'action antibactérienne contre E. coli ( $G^-$ ).

Les échantillons actifs contre S. aureus ( $G^+$ ) contiennent les phases mixtes Mg-Ni pour NMI et NMC(300) et NiO-MgO pour NMC(400), avec une prédominance de NiO nanométriques en surface (voir étude XPS). Ainsi, la fine couche de NiO en surface dont l'environnement contient du magnésium serait responsable des agents étudiés contre S. aureus ( $G^+$ ). En effet, les NP's de NiO sont connu pour avoir, en plus d'une grande stabilité, une capacité de transfert électronique en surface importante.

Ce processus est d'autant plus conséquent que l'état de division de nickel est grand. Ceci en bon accord avec le fait que la meilleur activité est obtenue pour NMC(300) qui a la surface spécifique la plus grande.

Ainsi, en plus du processus oxydatif (ROS) qui cause la destruction de la membrane cellulaire des bactéries, NiO interviendrait aussi dans le processus enzymatique : les nanoparticules à base de nickel agiraient comme catalyseur de transfert électronique à l'interface Ni/bactérie.

Pour les autres agents antibactériens, la variation de la toxicité contre S. aureus est similaire à l'évolution de leur surface spécifique, bien sûr à condition qu'il y ait du nickel (MgO seul n'était pas actif contre cette bactérie).

Pour ce qui est de l'effet de concentration de l'agent antibactérien, nous remarquons qu'en cas d'activité, la toxicité est d'autant plus importante que la concentration de l'agent antibactérien est importante. Ceci peut être relié à l'augmentation des sites actifs avec la quantité de l'agent antibactérien.

En conclusion de cette étude, l'action antibactérienne des nanoparticules Ni/MgO est due à un effet synergique du magnésium et du nickel ; le premier par sa capacité d'hydratation en milieu alcalin et le second par ses propriétés catalytiques dans les réactions de transfert électroniques, exercer à l'état divisé.

L'échantillon NMC(300) possède les meilleures activités antibactériennes contre les deux bactéries *E. coli* et *S.aureus*.

### **VI. CONCLUSION :**

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats concernant l'activité antibactérienne contre deux bactéries : *E. coli* et *S. aureus*. Les échantillons testés comme agents antibactériens sont : MgO, NMI, NMC(300) et NMC(400). MgO présente une activité contre *E. coli* et pas contre *S. aureus* par contre NMC(400) a une toxicité inverse (toxique contre *S. aureus* et pas contre *E. coli*). Cependant NMI et NMC(300) sont actifs contre les deux bactéries étudiés. D'autres parts, en cas d'activité antibactérienne, la toxicité augmente avec la concentration. Une corrélation entre l'activité antibactérienne contre *E.coli* ( $G^-$ ) et la présence d'hydroxyde de magnésium a été observée. Par ailleurs, la toxicité contre *S.aureus* a été reliée à la présence de NiO et la surface spécifique de l'agent antibactérien. Ainsi la meilleure toxicité a été obtenue avec NMC(300).

## CONCLUSION GENERALE

L'augmentation de la résistance pathogène est devenue une menace sérieuse pour la science médicale dans le traitement de plusieurs maladies humaines. Plus de 70 % des infections bactériennes sont désormais résistantes aux antibiotiques conventionnels/traditionnels utilisés pour traiter l'infection. Comme voie alternative, il a été montré récemment que les nanoparticules de métaux et d'oxydes métalliques ont une activité antimicrobienne contre un large éventail de souches bactériennes, particulièrement celles résistantes aux antibiotiques. C'est dans cette optique que nous avons étudié des nanocomposites métal-oxyde, à savoir Ni-MgO, afin de tester leurs performances antibactériennes contre les deux souches, *E. coli* ( $G^-$ ) et *S. aureus* ( $G^+$ ).

Dans une première partie, nous avons optimisé les conditions de synthèse des échantillons Ni/MgO. Ceux-ci ont été préparés en deux étapes : la première a consisté en une fixation par échange ionique des ions  $Ni^{2+}$  sur le support MgO ( $[Ni]/[MgO]=5\%$ pds) ; la seconde a été effectuée de deux manières différentes, le support imprégné de nickel est soit irradié à température ambiante sous rayonnement  $\gamma$  de  $^{60}Co$ , soit calciné ( $T = 100-700^\circ C$ ). Ce qui a donné lieu à deux groupes d'échantillons désignés par NMR et par NMC(T). Après imprégnation, les échantillons ont été nommés NMI. L'étape d'imprégnation, suivie par spectrophotométrie UV visible, nous a permis de déduire que les meilleures conditions de fixation du nickel sur MgO correspondent à la formation du complexe hexamine de nickel  $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$  en milieu basique.

Dans une seconde partie, nous avons étudié les propriétés structurales des échantillons ainsi préparés. La diffraction des rayons X a révélé que, d'une part, les conditions de synthèse sont favorables à l'hydratation de MgO en  $Mg(OH)_2$ . D'autre part, l'interaction du nickel avec l'oxyde de magnésium mène dès l'étape d'imprégnation à la formation de phases intermétalliques  $Ni_2Mg$ ,  $NiMg_2$  et  $Mg_{6.33}Ni$ . Ces phases Ni-Mg et  $Mg(OH)_2$  ont été observées aussi bien dans l'échantillon imprégné NMI, que les échantillons irradiés (NMR) ou calcinés à  $T \leq 300^\circ C$ . Par contre, à  $T \geq 350^\circ C$ , toutes ces phases disparaissent au détriment de MgO et d'une nouvelle phase NiO-MgO.

Pour les échantillons étudiés par microscope électronique en transmission (NMR et NMC(300)), les résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par DRX. En effet, la diffraction électronique (SAED) corrélée à la microscopie électronique à haute résolution (HRTEM) montre une fine dispersion de nanoparticules Ni-Mg ( $Ni_2Mg$ ,  $NiMg_2$  et  $Mg_{6.33}Ni$ ) de taille variant de 2 à 4 nm.

La spectrométrie FTIR révèle la présence de groupements OH à la surface des nanocomposés Ni/MgO irradié NMR et calciné NMC( $T \leq 300^\circ\text{C}$ ). Les spectres de ces échantillons sont caractérisés particulièrement par un pic fin à  $3697\text{ cm}^{-1}$ , attribué aux fonctions OH faiblement liées à la surface. Ce pic n'apparaît plus dans les spectres de NMC( $T > 300^\circ\text{C}$ ), concordant avec une déshydratation totale de ces échantillons.

Dans une seconde partie, nous avons entrepris une étude de l'état de surface de MgO, NMI, NMR, NMC(300) et NMC(350) par XPS. Celle-ci démontre que pour tous les échantillons le nickel est très dispersé et qu'il est à l'état oxydé en surface. Par ailleurs, cette étude a permis de déduire que, bien que les échantillons NMI, NMR et NMC( $T \leq 300^\circ\text{C}$ ) contiennent le même type de phase, la répartition, soit le mode de croissance, des nanoagrégats Ni-Mg est différent : en monocouche pour NMI et NMC et en îlots pour NMR.

Dans une troisième partie, nous avons étudié les propriétés antibactériennes de MgO et Ni/MgO (NMI, NMC(300) et NMC(400)) contre les deux bactéries : *E. Coli* et *S. Aureus*. De façon générale, lorsque les agents antibactériens sont actifs, leur activité augmente avec leur concentration. Cette étude a révélé que MgO est toxique vis à vis de *E. coli* et inactif contre *S. aureus*. Un comportement inverse est observé pour NMC(400). Concernant les deux autres agents antibactériens, NMI est moyennant actif contre les deux bactéries alors que NMC(300) possède la plus grande toxicité contre les deux bactéries.

La corrélation de ces résultats avec la surface spécifique des échantillons d'une part, la nature des phases présentes a permis de relier les performances de Ni/MgO calciné à  $300^\circ\text{C}$  (NMC(300)) à sa grande surface spécifique. Concernant MgO, son activité contre *E. coli* est reliée à la présence de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Concernant l'ensemble des agents antibactériens étudiés contre *S. aureus*, une parfaite concordance activité / surface spécifique a été observée.

L'ensemble de ces travaux laisse entrevoir de larges perspectives pour les matériaux étudiés : dans le domaine de l'énergie comme catalyseurs de reformage des hydrocarbures ou comme matériaux stockeurs d'hydrogène, pour l'environnement comme photocatalyseurs pour la dégradation des polluants. En outre, le dépôt d'autres métaux tels que Co, Au, ... sur MgO, leur comparaison au système Ni/MgO ouvre la voie à une avancée dans la compréhension des phénomènes se produisant à l'interface métal/oxyde dans les nanocomposés et de la panoplie d'applications qui en découlent.

## REFERENCES

- [1] W.F. Ng, K.F. To, W.L. Lam William, T.K. Ng, K.C. Lee, *Hum. Pathol.*, 37, (2006), 381–390.
- [2] M. Fang, J.H. Chen, X.L. Xu, P.H. Yang, H.F. Hildebrand, *Int. J. Antimicrob. Agents*, 27, (2006), 513–517
- [3] M. Premanathan, K. Karthikeyan, K. Jeyasubramanian, G. Manivannan, *Nanomedicine*, 7, (2011), 184–192
- [4] C. Fang, N. Bhattarai, C. Sun, M. Zhang, *Small*, 5, (2009), 1637–1641.
- [5] N.L. Rosi, C.A. Mirkin, *Chem Rev.*, 105, (2005), 1547-1562.
- [6] A. Azam, A.S. Ahmed, M. Oves, M.S. Khan, A. Memic. *Int J Nanomedecine.*, 7, (2012), 3527-3535
- [7] A.P. Magiorakos, A. Srinivasan, R. B. Carey, *Clinical Microbiology and Infection*, 18-3, (2012), 268–281.
- [8] T.C. Horan, R.P. Gaynes. In: Mayhall CG, editor *Philadelphia: Lippincott Williams and Wilkins*, (2004), 1659–702,
- [9] K.R. Raghupati, R.T. Koo dali, A. C. Manna, *Langmuir*, 27, (2011), 4020-4028.
- [10] N. Tran, A. Mir, D. Mallik, A. Sinha, S. Nayar, T.J. Webster, *Int J Nanomedecine*, 5, (2010), 277-283
- [11] A. Azam, A.S. Ahmed, M. Oves, M.S. Khan, A. Memic, *Int J Nanomedecine*, 7, (2012), 3527-3535.
- [12] U. Kreibig, J. Bourdon, Eds. *Elsevier, Amsterdam*, (1980), p.371.
- [13] L. François, thèse de Docteur en Science, Université de Paris Sud XI, (2000).
- [14] N. Keghouche, S. Chettibi, F. Latréche, M.M. Bettahar, J. Belloni, J.L. Marignier, *Radiation Physics and Chemistry*, 74, (2005), 185–200.
- [15] S. Chettibi, R. Wojcieszak, E.H. Boudjennad, J. Belloni, M.M. Bettahar, N. Keghouche, *Catalysis Today*, 113, (2006), 157–165.
- [16] F. Kim, J. H. Song, P. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, 124(48), (2002), 14316–14317
- [17] T. Redjala, G. Apostolecu, P. Beaunier, M. Mostafavi, A. Etcheberry, D. Uzio, C. Thomazeau, H. Remita, *New J. Chem.*, 32 (8), (2008), 1403-1408.
- [18] A. Gedanken, *Ultrasonics Sonochemistry*, 11 (2), (2004), 47-55.
- [19] K. S. Suslick, S. B. Choe, A. A. Cichowlas, and M. W. Grinstaff, *Nature*, 353, (1991), 414-416.
- [20] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin and R. Whyman, *J. Chem. Soc., Chem.Com.*, (1994), 801-802
- [21] S. H. Wu, D. H. Chen, *J. Coll. Inter. Sci.* 259, (2003), 282-286.

- [22] Y. Wang, J. Ren, K. Deng, L. Gui, Y. Tang, *Chem. Mat.*, 12, (2000), 1622-1627.
- [23] T. S. Ahmadi, Z. L. Wang, A. Henglein, M. A. El-Sayed, *Chem of Mater*, 8, (1996), 1161-1163.
- [24] A. Henglein, B. G. Ershov, M. Malow, *J. Phys. Chem.*, 99 (38), (1995), 14129–14136
- [25] M.O.Delcourt, J.Belloni, *Radichem.Radinal. lett.*, 13, (1973), 329
- [26] G. V. Buxton, *Phys.Chem. Reference Data*. 17(2), (1988), 513-886.
- [27] N. Keghouche, Thèse de doctorat 3ème cycle, Univ. Paris XI Centre d'Orsay, (1983).
- [28] S. Remita, M.Mostafavi, M.O. Delcourt, *Radiat. Phys. Chem.* 47, (1995), 275-279.
- [29] J. L. Marignier : Thèse de doctorat, Université Paris-Sud, Centre d'Orsay, (1987).
- [30] M. Tréguer, Thèse de doctorat, Univ. Paris XI, Centre d'Orsay (1998).
- [31] T. Sosebee, M. Giersig, A. Holzwarth, P. Mulvaney, Ber. Bunsenges, *Phy. Chem.* 99, (1995), 40-49.
- [32] S. Remita, G. Picq, J. Khatouri, M. Mostafavi, *Radiation Physics and Chemistry*. 54, (1999), 463-473.
- [33] J. Belloni, M. Mostafavi, in: C.D. Jonah, M. Rao (Eds.), *Radiation Chemistry: Present Status and Future Trends*, Elsevier, (2001), 411-452.
- [34] M.Z. Lin: Thèse de doctorat, Univ. Paris XI, Centre d'Orsay (1996).
- [35] D.M. Roessler, W.C. Walker, *Phys Rev*, 159 (1967), 733-738.
- [36] R. Hacquart, J. Jupille, *Journal of Crystal Growth*, 311, (2009), 4598–4604
- [37] M. Masanori, *J. Phys. Chem.*, 91, (1989), 489-494
- [38] W. Yang, J.I. Peters, R.O. Williams, *Int. J. Pharm.*, 356, (2008), 239-247.
- [39] Z. X. Tang, B. F. Lv, *Brazilian J. Chem. Eng.*, 31, (2014), 591-601.
- [40] K. Krishnamoorthy, J.Y Moon, H.B. Hyun, S.K. Cho,; S. J. Kim,; *J. Mater. Chem.* 22, (2012), 24610-24617.
- [41] Y. Haldorai, J. J. Shim, *Appl. Surf. Sci.*, 292, (2014), 447-453.
- [42] S. Anu Mary Ealia, M.P. Saravanakumar, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, 263, (2017), 032019, 1-15.
- [43] M.M. Khin, A.S. Nair, V.J. Babu, R. Murugan, S. Ramakrishna, *Energy Environ. Sci.*; 5, (2012), 8075-8105.
- [44] J. Chimenos, A. Fernández, G. Villalba, M. Segarra, A. Urruticoechea, B. Artaza, F. Espiell, *Water Res.*, 37, (2003), 1601-1607.
- [45] S. Mahdavi, M. Jalali, A. Afkhami, *Chem. Eng. Commun.*, 200, (2013), 448-470.
- [46] K. Ramanujam, M. Sundrarajan, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.*, 141, (2014), 296-300.

- [47] M.R. Anilkumar, H.P. Nagaswarupa, H. Nagabhushana, S.C. Sharma, Y.S. Vidya, K.S. Anantharaju, S.C. Prashantha, C. Shivakuamra, K. Gurushantha, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, *149*, (2015), 703-713.
- [48] R.P. Singh, Springer Publisher, New York, USA, 2017, Ch14, 293-303. In book Editors: Prasad, Ram; Manoj, Kumar; Kumar, Vivek (Eds.).
- [49] R.P. Singh, *Food Saf. Hum. Heal., Elsevier*, (2019), 285-318.
- [50] K. Ganapathi Rao, C. Ashok, K. Venkateswara Rao, C. Shilpa Chakra,; *Int. J. Sci. Res.*, *3*, (2014), 43-46.
- [51] Y. He, S. Ingudam, S. Reed, A. Gehring, T.P. Strobaugh, P. Irwin,; *J. Nanobiotechnology*, *2016*, *14*, 54, 1-9.
- [52] S.O. Ogunyemi, F. Zhang, Y. Abdallah, M. Zhang, Y. Wang, G. Sun, W. Qiu, B. Li ; *Artif. Cells, Nanomedicine, Biotechnol.*, *47*, (2019), 2230-2239.
- [53] L. Cai, J. Chen, Z. Liu, H. Wang, H. Yang, W. Ding, *Front. Microbiol.*, (2018), 1-19.
- [54] Y. Abdallah, S.O. Ogunyemi, A. Abdelazez, M. Zhang, X. Hong, E. Ibrahim, A. Hossain, H. Fouad, B. Li, *J. Chen, Biomed Res. Int.*, (2019), 1-8.
- [55] E.S.H. Abdallah, M.M. Mahmoud, I.R. Abdel-Rahim, *J. Fish Dis.*, *41*, (2018), 1719-1732.
- [56] W.N. Wang, J.C. Tarafdar, P. Biswas, *J. Nanoparticle Res.* *15*, (2013), 1417, 1-13.
- [57] J. Chen, H. Peng, X. Wang, F. Shao, Z. Yuan, H. Han, *Nanoscale*, *6*, (2014), 1879-1889.
- [58] W. Rao, Y. Zhan, S. Chen, Z. Xu, T. Huang, X. Hong, Y. Zheng, X. Pan, X. Guan, *J. Agric. Food Chem.*, *66*, (2018), 3651-3663.
- [59] K. Imada, S. Sakai, H. Kajihara, S. Tanaka, S. Ito, *Plant Pathol*, *65*, (2016), 551-560.
- [60] M.A. Radzig, V.A. Nadtochenko, O.A. Koksharova, J. Kiwi, I.A. Lipasova, V.A. Khmel, *Colloids Surfaces B Biointerfaces*. *102*, (2013), 300-306.
- [61] C. Liang, T. Sasaki, Y. Shimizu, N. Koshizaki, *Chem. Phys. Lett.*, *389*, (2004), 58-63.
- [62] J.Y. Park, Y.J. Lee, K.W. Jun, J.O. Baeg, D.J. Yim, *J. Ind. Eng. Chem.*, *12*, (2006), 882-887.
- [63] J.C. Yu, A. Xu, L. Zhang, R. Song, L. Wu, *J. Phys. Chem. B*, *108*, (2004), 64-70.
- [64] S. Jorfi, G. Barzegar, M. Ahmadi, R. Darvishi Cheshmeh Soltani, N. Alah Jafarzadeh Haghifard, A. Takdastan, R. Saeedi, M. Abtahi, *J. Environ. Manage.*, *177*, (2016), 111-118.
- [65] B.J.H. Ng, J. Zhou, A. Giannis, V.W.C. Chang, J. Y. Wang, *J. Environ. Manage.*, *140*, (2014), 60-68.
- [66] A.B. GH, M. Sabbaghan, Z. Mirgani, *Acta Part A Mol Biomol. Spectrosc.*, *137*, (2015), 1286-1291.

- [67] L. Mohammadi, E. Bazrafshan, M. Noroozifar, A. Ansari- Moghaddam, F. Barahuie, D. Balarak, *Water Sci. Technol.*, 76, 3054, (2017), 1-10.
- [68] X. Fuku, N. Matinise, M. Masikini, K. Kasinathan, M. Maaza, *Mater. Res. Bull.* 97, (2018), 457–465.
- [69] S. Chernousova, M. Epple, *Angew Chem Int Ed.*, 52(6), (2013) ,1636–1653.
- [70] DJ. Barillo, DE. Marx, *Burns.*, 40 (1), (2014), S3-S8.
- [71] I. Chopra, *J Antimicrob Chemother.* 60 (2), (2007), 447–448.
- [72] M. Palomba, *J Nanomater.*, (2012), 1–7.
- [73] H.B. Fredj, S. Helali, C. Esseghaier , L. Vonna, L.Vidal, A. Abdelghani, *Talanta.*;75(3), (2008), 740–747.
- [74] Z. Zhang, J. Zhang, B. Zhang, *J. Nanoscale*, 5(1), (2013), 118–123.
- [75] Y. Zhou, Y. Kong, S. Kundu, J.D. Cirillo, H. Liang. *J. Nanobiotechnology*, 10 (1), (2012), 1-9.
- [76] A. Ivask, A. ElBadawy, C. Kaweeteerawat, *ACS Nano.*, 8 (1), (2013), 374–386.
- [77] W. Zhang, Y. Li, J. Niu, Y. Chen, *Langmuir*, 29(15), (2013), 4647–4651.
- [78] S. Agnihotri, S. Mukherji, S. Mukherji, *Nanoscale*, 5 (16), (2013), 7328–7340.
- [79] PK. Jain, X. Huang, IH. El-Sayed, MA. El-Sayed, *Acc Chem Res.*, 41(12), (2008), 1578–1586.
- [80] C. Murphy, A. Gole, J. Stone, *Acc Chem Res.*, 41(12), (2008), 1721–1730.
- [81] R. Liang, M. Wei, DG. Evans, X. Duan, *Chem Commun.*, 50 (91), (2014), 14071–14081.
- [82] Y. Cui, Y. Zhao, Y. Tian, W. Zhang, X. Lü, X. Jiang, *Biomaterials.*, 33 (7), (2012), 2327–2333.
- [83] Y. Zhu, M. Ramasamy, DK. Yi., *ACS Appl Mater Interfaces*, 6(17), (2014), 15078–15085.
- [84] L. Zhang, E. Wang, *Nano Today*, 9 (1), (2014), 132–157.
- [85] S. Park, S. Cha, I. Cho, *Mater Sci Eng C*, 58, (2016), 1160–1169.
- [86] J. Ramyadevi, K. Jeyasubramanian, A. Marikani, G. Rajakumar, AA. Rahuman, *Mater Lett.*, 71, (2012), 114–116.
- [87] D. Longano, N. Ditaranto, N. Cioffi, *Anal Bioanal Chem.*, 403 (4), (2012), 1179–1186.
- [88] H. Zhang, Y. Sun, A. Tian, *Int J Nanomedicine*, 8, (2013), 4379–4389.
- [89] M. Montazer, E. Pakdel, A. Behzadnia, *J Appl Polym Sci.*, 121 (6), (2011), 3407–3413.
- [90] B. Ercan, E. Taylor, E. Alpaslan, TJ. Webster, *Nanotechnology*, 22 (29), (2011), 295102, 1-11.
- [91] AA. Ashkarran, H. Hamidinezhad, H. Haddadi, M. Mahmoudi, *Appl Surf Sci.*, 301, (2014), 338–345.

- [92] R. Vijay, R. Sundaresan, M. Maiya, P. Srinivasa, S. Murthy, *Int. J. Hydrog. Energy*, 30, (2005), 1569-1581.
- [93] N.E. Tran, M.A. Imam, C.R. Feng, *J. Alloy. Compd.*, 359, (2003), 225-229.
- [94] T. Spassov, P. Solsona, S. Bliznakov, S. Surinach, M.D. Baro, *J. Alloy. Compd.*, 639, (2003), 356–357.
- [95] L. Schlapbach, *Hydrogen in Intermetallic Compounds*, Vol. II, Springer, Berlin, (1992).
- [96] M. Hytch, *Microscopy Microanalysis Microstructures*, 8, (1997), 41-57.
- [97] K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S.E. Karlsson, I. Lindgren, B. Lindberg, *Almquist and Wiksells*, Uppsala, (1967).
- [98] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, Eden Prairie, (1978).
- [99] P. Bagus, F. Illas, G. Paccioni, F. Parmigiani. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom*, 100, (1999), 215-236.
- [100] S. Chettibi, N. Keghouche, Y. Benguedouar, M. M. Bettahar, J. Belloni, *Catal Lett* **143**, (2013), 1166–1174
- [101] A. Ranaivosoloarimanana, T. Quiniou, M. Meyer, J.M. Boyer, F. Rocca, *Physica B*, 404, (2009), 3655-3661.
- [102] T. Yoshida, T. Tanaka, H. Yoshida, T. Funabiki, S. Yoshida, *J. Phys. Chem.*, 100, (1996), 2302-2309.
- [103] I.F. Mironyuk, V.M. Gun'ko, M.O. Povazhnyak, V.I. Zarko, V.M. Chelyadin, R. Lebeda, J.S. Zie, W. Janusz, *Appl. Surf. Sci.*, 252, (2006), 4071-4082.
- [104] N.C.S. Selvam, R.T. Kumar, L.J. Kennedy, J.J. Vijaya, *Journal of Alloys and Compounds*, 509, (2011), 9809-9815.
- [105] S.A. El-Molla, H.R. Mahmoud, *Mater. Res. Bull.*, 48, (2013), 4105-4111.
- [106] M. Foster, M. Furse, D. Passno, *Surf. Sci.*, 502, (2002), 102-108.
- [107] S. R. Soniya, V. M. Nair, *International Journal of Science and Research (IJSR)*, 5 -2, (2016), 197-202.
- [108] E.F. Oliveira, Y. Hase, *Vibrational Spectroscopy*, 25, (2001), 53-56.
- [109] K. Ishikawa, N. Fujima, H. Komura, *J. Appl. Phys.*, 57, (1985), 973-975.
- [110] J.M. Sanz, G.T. Tyuliev, *Surface Science*, 367, (1996), 196-202.
- [111] J. Zhang, J.P. Tu, X.H. Xia, Y. Qiao, Y. Lu, *Sol Energy Mater Sol Cells*, 93 (5), (2009), 1840-1845.
- [112] J.C. Vedrine, G. Hollinger, T.M. Duc, *Journal of Physical Chemistry*, 82,13, 1515 (1978).

- [113] R.J.O. Mossaneck, I. Preda, M. Abbate, J. Rubio-Zuazo, G.R. Castro, A. Vollmer, A. Gutiérrez, L. Soriano, *Chemical Physics Letters*, 501, (2011), 437-441.
- [114] L. Soriano, I. Preda, A. Gutiérrez, S. Palacín, *Physical Review B*, 75, (2007), 233417 1-4.
- [115] R.B. Shalvoy, P.J. Reucroft, B. H. Davis, *Journal of Catalysis*, 56, (1979), 336-348.
- [116] M. Oku, K. Hirokawa, *J. Electron Spectr. Rel. Phenom.* 10, (1977), 103-110.
- [117] F. Arena, A. Licciardello, A. Parmaliana, *Catalysis Letters*, 6, (1990), 139-149.
- [118] K.S.W. Sing, D.H.Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure and Applied Chemistry*, 57, (1985), 603-619.
- [119] J. Sawai, H. Igarashi, A. Hashimoto, T.,Kokugan, M. Shimizu, *J. Chem. Eng. Jpn*, 28, (1995), 288-293.
- [120] O. Yamamoto, M. Hotta, J. Sawai, T. Sasamoto, H. Kojima, *J. Ceram. Soc. Jpn*, 106, (1998), 1007-1011.
- [121] J. Sawai, H. Igarashi, A. Hashimoto, T. Kokugan, M.Shimizu, *J. Chem. Eng. Jpn*, 29, (1996), 251-256.
- [122] O. Yamamoto, M. Komatsu, J. Sawai, Z. Nakagawa, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 15, (2004), 847-851.
- [123] C. Mcdermott-Murphy, *Harvard University*, (2018).
- [124] S. Karve, *Livemint.com*, (2017).
- [125] Site internet Wikipedia : [https://en.wikipedia.org/wiki/Staphylococcus\\_aureus](https://en.wikipedia.org/wiki/Staphylococcus_aureus).
- [126] Site internet : <https://www.cdc.gov/hai/organisms/pseudomonas.html>
- [127] Site internet : [https://fr.wikipedia.org/wiki/Bacillus\\_subtilis#Observation\\_macroscopique\\_de\\_la\\_colonie](https://fr.wikipedia.org/wiki/Bacillus_subtilis#Observation_macroscopique_de_la_colonie).
- [128] A.W. Bauer, W.M.M. Kirby, J.C. Sherris, M. Turck, *Am. J. Clin. Pathol.* 45, (1966), 493-496.
- [129] Clinical Laboratory Standards Institute, CLSI document M2-A9. 26:1. *Clinical Laboratory Standards Institute*, Wayne, PA, (2006).
- [130] Dioxyde de titane, Nanomatériaux, Nanoparticules alimentation, nanoparticules cancérigène, Nanoparticules dangers, Nanoparticules santé, Nanotechnologies dans : <https://quoidansmonassiette.fr/nanotechnologies-nanomedecine-nanoparticules-danger-sante-alimentation-emergeant-espoirs-dioxyde-titane-traitements-rogres/>, (2017).
- [131] A. J. Huh, Y. J. Kwon, *Journal of Controlled Release*, 156(2), (2011), 128-145.
- [132] D. Nath, P. Banerjee, *Environ Toxicol Pharmacol*, 36(3), (2013), 997-1014.

- [133] M. A. Gato, S. Naseem, M. Y. Arfat, A. M. Dar, K. Qasim, S. Zubair, *BioMed Research International.*, (2014), 1-8.
- [134] J. Sawai, H. Kojima, H. Igarashi, A. Hashimoto, S. Shoji, A. Takehara, T. Sawaki, T. Kokugan, M. Shimizu, *J. Chem. Eng. Japan*, 30, (1997), 1034–1039.
- [135] J. Sawai, S. Shoji, H. Igarashi, A. Hashimoto, T. Kokugan, M. Shimizu, H. Kojima, *J. Ferment. Bioeng.* 86, (1998), 521–522.
- [136] P.K. Stoimenov, R.L. Klinger, G.L. Marchin K.J. Klabunde, *Langmuir*, 18, (2002), 6679–6686.
- [137] K. Krishnamoorthy, J.Y. Moon, H.B. Hyun, S.K. Cho, S.J. Kim, *J. Mater. Chem.*, 22, (2012), 24610–24617.
- [138] J. Sawai, H. Kojima, H. Igarashi, A. Hashimoto, S. Shoji, T. Sawaki, A. Hakoda, E. Kawada, T. Kokugan, M. Shimizu, *J. Microbiol. Biotechnol.*, 16, (2000), 187–194.
- [139] I. Balint, M. Springuel-Huet, K. Aika, J. Fraissard, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1, (1999), 3845–3851.
- [140] L. Huang, D.Q. Li, Y.J. Lin, M. Wei, D.G. Evans, X. Duan, *J. Inorg. Biochem.*, 99, (2005), 986–993.
- [141] F. Al-Hazmi, F. Alnowaiser, A.A. Al-Ghamdi, A.A. Al-Ghamdi, M.M. Aly, R.M. Al-Tuwirqi, F. El-Tantawy, *Superlattice Microst.*, 52, (2012), 200–209.
- [142] S. Makhlu, R. Dror, Y. Nitzan, Y. Abramovich, R. Jelinek, A. Gedanken, A. Gedanken, *Adv. Funct. Mater.*, 15, (2005), 1708–1715.
- [143] O. Yamamoto, J. Sawai, H. Kojima, T. Sasamoto, *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 13, (2002), 789–792.
- [144] E.M. Abdelrazek, I.S. Elashmawi, A. Hezma, A. Rajeh, *Int. J. Modern Appl. Phys.* 1, (2012), 83-96.

## **Study of nickel-magnesium oxide interaction. properties and application of Ni-Mg and NiO-MgO nanoparticles**

### Abstract

This work deals with Ni/MgO intended for use as antibacterial agents. The samples were prepared by impregnation (named NMI) followed either by irradiation under  $^{60}\text{Co}$  radiation (NMR) or calcined at  $T \geq 100^\circ\text{C}$  (NMC(T)).

Various experimental techniques were used for their characterizations: UV-visible, XRD, SEM, TEM, HRTEM, SAED, FTIR, RAMAN, XPS.

The structural study reveals the formation just after the impregnation step of magnesium hydroxide in addition to bimetallic Ni-Mg nanoparticles ( $\text{Ni}_2\text{Mg}$ ,  $\text{NiMg}_2$ ,  $\text{Mg}_{6.33}$ ) of size 2 to 4 nm. These phases are present both in the irradiated sample and in the samples calcined at  $T \leq 300^\circ\text{C}$ . For  $T > 300^\circ\text{C}$ , they disappear to the detriment of a new phase  $\text{NiMgO}_2$ .

The study of the surface state by XPS shows that for all the samples the nickel is very dispersed and that it is in the oxidized state on the surface.

$\text{MgO}$ , Ni/MgO impregnated and impregnated and calcined samples were tested as antibacterial agents against *E. coli* (G-) and *S. aureus* (G+). This study revealed that  $\text{MgO}$  is toxic against *E. coli* and inactive against *S. aureus*. An opposite behavior is observed for NMC(400). NMC(300) has the highest toxicity against both bacteria, consistent with its large specific surface area. The antibacterial activity of these compounds is linked to  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  on the one hand and on the other hand to the synergistic effect of nickel and magnesium present in Ni-Mg and  $\text{NiMgO}_2$ .

Keywords : Nanoparticles ; Catalysts ;  $\text{Ni}_x\text{Mg}_y$  ; Ni/MgO ; radiolysis ; antibacterial activity.

## دراسة تفاعل نيكيل-أكسيد المغنيسيوم. خصائص وتطبيق للنانوجزيئات Ni-Mg و NiO-MgO

### ملخص

يتمثل هذا العمل مع Ni / MgO المعد للاستخدام كعوامل مضادة للجراثيم. تم تحضير العينات عن طريق التحميل (NMI) أو التكلس عند  $T \geq 100$  درجة مئوية. (NMC (T))

تم استخدام تقنيات تجريبية مختلفة لتوصيفها: الأشعة فوق البنفسجية-المرئية ، DRX ، SEM ، MET ، HRTEM ، XPS ، RAMAN ، FTIR ، SAED

كشفت الدراسة الهيكلية عن تكوين ومنذ خطوة التحميل لهيدروكسيد المغنيسيوم بالإضافة إلى جزيئات

Ni-Mg (NiMg<sub>2</sub>)، Ni<sub>2</sub>Mg Mg<sub>6.33</sub>Ni، بحجم 2 إلى 4 نانومتر. هذه الأطوار موجودة في كل من العينة المشعة وفي العينات المكلسة عند درجة حرارة 300 درجة مئوية. بالنسبة إلى  $T > 300$  درجة مئوية، فإنها تختفي على حساب الطور NiMgO<sub>2</sub> الجديد.

توضح دراسة الحالة السطحية بواسطة XPS أنه بالنسبة لجميع العينات يكون النيكل مشتتاً للغاية وأنه في حالة مؤكسدة على السطح.

تم اختبار عينات MgO و Ni / MgO المحملة والمكلسة كعوامل مضادة للجراثيم ضد E. coli (G-) و S. aureus.

(G +) . كشفت هذه الدراسة أن MgO سام ضد E. coli وغير فعال ضد S. aureus. لوحظ سلوك معاكس لـ

NMC(400) . يحتوي ( NMC(300) على أعلى سمية ضد كلتا البكتيريا ، بما يتوافق مع مساحة سطحه الكبيرة. يرتبط

النشاط المضاد للبكتيريا لهذه المركبات بـ Mg(OH)<sub>2</sub> من ناحية ومن ناحية أخرى بالتأثير التآزري للنيكل والمغنيسيوم

الموجود في Ni-Mg و NiMgO<sub>2</sub>

الكلمات الدلالية: النانوجزيئات، المحفزات، Ni/MgO، Ni<sub>x</sub>Mg<sub>y</sub>، الطريقة الراديوليتيكية، النشاط المضاد للبكتيريا

## Résumé

Ce travail traite les nanocomposites Ni/MgO destinés à être utilisés comme agents antibactériens. Les échantillons ont été préparés par imprégnation (nommés NMI) suivie soit d'une irradiation sous rayonnement de  $^{60}\text{Co}$  (NMR) soit calcinés à  $T \geq 100^\circ\text{C}$  (NMC(T)).

Diverses techniques expérimentales ont été utilisées pour leurs caractérisations : UV-visible, DRX, MEB, MET, HRTEM, SAED, FTIR, RAMAN, XPS.

L'étude structurale révèle la formation dès l'étape d'imprégnation d'hydroxyde de magnésium en plus des nanoparticules bimétalliques Ni-Mg ( $\text{Ni}_2\text{Mg}$ ,  $\text{NiMg}_2$ ,  $\text{Mg}_{6.33}$ ) de taille 2 à 4 nm. Ces phases sont présentes aussi bien dans l'échantillon irradié que dans les échantillons calcinés à  $T \leq 300^\circ\text{C}$ . Pour  $T > 300^\circ\text{C}$ , elles disparaissent au détriment d'une nouvelle phase  $\text{NiMgO}_2$ .

L'étude de l'état de surface par XPS montre que pour tous les échantillons le nickel est très dispersé et qu'il est à l'état oxydé en surface.

Les échantillons MgO, Ni/MgO imprégné et imprégné et calcinés ont été testés comme agents antibactériens contre *E. coli* ( $G^-$ ) et *S. aureus* ( $G^+$ ). Cette étude a révélé que MgO est toxique vis à vis de *E. coli* et inactif contre *S. aureus*. Un comportement inverse est observé pour NMC(400). NMC(300) possède la plus grande toxicité contre les deux bactéries, en accord avec sa grande surface spécifique. L'activité antibactérienne de ces composé est reliée à  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  d'une part et d'autre part à l'effet synergique du nickel et du magnésium présents dans Ni-Mg et  $\text{NiMgO}_2$ .

Mots clés : Nanoparticules ; Catalyseurs ;  $\text{Ni}_x\text{Mg}_y$  ; Ni/MgO ; radiolyse ; activité antibactérienne.