

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

UNIVERSITE DE SAÏDA -Dr MOULAY TAHAR-



Faculté des Sciences

Département de Chimie

MEMOIRE

Présenté par :

Rahaoui kaddour Abdelazziz et Mohammedi Abderrezak

En vue de l'obtention du
Diplôme de Master en Chimie

Spécialité : chimie inorganique

THEME

*Synthèse des nanocomposites magnétiques
en une seule étape à partir de nanoparticule
magnétique et hydroxyde double lamellaire*

Devant le Jury composé de :

- M^M Mohamed Boudinar Président Maitre des conférences-B- à l'université de Saida
- M^{me} Fatiha Zaoui Examinatrice Maitre des conférences-A-à l'université de Saida
- M^{me} Amina Ramdani Examinatrice Maitre des conférences-A-à l'université de Saida
- M^F Mehdi Adjdir Encadreur Maitre des conférences-A- à l'université de Saida

Année Universitaire

2018 /2019

Remerciements

Ce travail a été effectué au niveau de laboratoire de chimie de département de chimie industrielle de l'université de Saïda.

Nous sommes très sensible à nos reconnaissance à Monsieur Mehdi Adjdir maitre de conférences-A-à l'université de Saïda qui, nous avoir dirigé ce travaille et de nous avoir initie à la recherche. Je le remercie vivement pour ses spéciaux conseils, pour les remarques objectives qu'il n'a cessés de nous apporté ainsi que pour les moyens qu'il a mis à notre disposition durant la formation.

Nos sincères remerciements s'adressent à Monsieur Mohamed Boudinar pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour avoir honoré de présider le jury de ce thèse.

Nos respectueux remerciements à Mme Fatiha Zaoui qui a bien voulu accepter de participer au jury de ce mémoire.

Nos remerciements à Mme Amina Ramdani qui a bien voulu accepter de participer au jury de cette travaille.

Nos tenant à remercier Dr . Tabti Haja Alia et Dr abdelkader kédach pour son assistance et ses précieux conseils pour réaliser ce mémoire.

Nous voudrions exprimer notre profonde gratitude à tous les enseignants qu'ont contribués dans cette formation.

Que nos amies et nos camarades qui on accompagnons durant cette période trouvent ici notre profonde reconnaissance et nos remerciements les plus sincères de nous avoir soutenu et supporté.

Nous remercions profondément tous les personnes qui nous ont aidés à finaliser se travaille (Enseignants, chercheurs, techniciens, secrétaires).

Dédicaces

La vie n'est qu'un éclair, et un jour de réussite est un jour très cher.

Avant tous j'ai remercié ALLAH qui m'accordé la santé, la possibilité ainsi que la volonté d'entamer et de continuer mes études.

Je dédié ce modeste travail :

- ♥ A mes parents**
- ♥ A mes frères et sœurs,**
- ♥ A toute ma famille,**
- ♥ A tous mes amis,**
- ♥ A tous ceux qui me sont chers.**

Je leur adresse mes plus chaleureux remerciements. Leurs soutiens moraux tout au long de mes études m'ont permis de tenir bon dans les moments difficiles. Qu'ils soient certains de toute ma reconnaissance et de tout mon amour.

Rahaoui Kaddour Abdelazziz

Dédicaces

La vie n'est qu'un éclair, Et un jour de réussite est un jour très cher.

Avant tous j'ai remercié ALLAH qui m'accordé la santé, la possibilité ainsi que la volonté d'entamer et de continuer mes études.

Je dédié ce modeste travail :

- ♥ A mes parents**
- ♥ A mes frères et sœurs,**
- ♥ A toute ma famille,**
- ♥ A tous mes amis,**
- ♥ A tous ceux qui me sont chers.**

Je leur adresse mes plus chaleureux remerciements. Leurs soutiens moraux tout au long de mes études m'ont permis de tenir bon dans les moments difficiles. Qu'ils soient certains de toute ma reconnaissance et de tout mon amour.

Mohammedi Abderrezak



SOMMAIRE

Introduction générale	1
<i>Chapitre I : Etude bibliographique</i>	
I.1.Introduction.....	4
I.2.Propriétés structurales et morphologiques des nanoparticules	4
I.3.Les oxydes de fer.....	4
I.3.1. Les propriétés des oxydes de fer.....	6
<i>I.3.1.1 Les propriétés structurale</i>	<i>6</i>
<i>I.3.1.2. Propriétés physico-chimiques</i>	<i>7</i>
I.3.2. Généralité sur le magnétisme.....	8
<i>I.3.2. 1. L'origine de magnétisme.....</i>	<i>8</i>
<i>I.3.2.2. Classification des matériaux magnétiques.....</i>	<i>9</i>
<i>I.3.2.2.1. Diamagnétisme.....</i>	<i>9</i>
<i>I.3.2.2.2. Paramagnétisme.....</i>	<i>9</i>
<i>I.3.2.2.3. ferromagnétisme.....</i>	<i>10</i>
<i>I.3.2.2.4. ferrimagnétisme.....</i>	<i>11</i>
<i>I.3.2.2.5. Antiferromagnétisme.....</i>	<i>11</i>
<i>I.3.2.2.6. super paramagnétisme.....</i>	<i>12</i>
I.3.3Propriétés magnétiques des oxydes de fer	12
<i>I.3.3.1.Propriétés magnétiques de lamagnétite.....</i>	<i>12</i>
<i>I.3.3.2.Propriétés magnétiques de la maghémite.....</i>	<i>12</i>
<i>I.3.3.3.Propriétés magnétiques del'hématite.....</i>	<i>12</i>
I.3.4.Synthèse des nanoparticules des oxydes de fer.....	13
I.3.5.Cycle d'hystérésis.....	14

I.3.6.Applications des oxydes fer.....	15
I.4.Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL)	16
I.4.1. Définition.....	16
I.4.2. Structure de HDL.....	16
I.4.2.1. Composition des feuillets	17
I.4.2.2. Composition de l'espace interfoliaire.....	17
I.4.2.3. Le taux de substitution X.....	18
I.4.3. Les différents Méthodes de synthèse de HDL.....	18
a- Co précipitation.....	19
b- Echange anionique.....	19
c- Reconstruction.....	20
d- La méthode de l'urée.....	20
I.4.4. Les propriétés des HDL.....	20
a. Capacité d'échange anionique (CEA).....	20
b. Porosité et surface spécifique	20
I.4.5. Influence des conditions de synthèse.....	21
I.4.5.1. Influence de la nature des couples métalliques (M^{2+}/M^{3+}).....	21
I.4.5.2. Influence du rapport molaire M^{2+} / M^{3+}.....	21
I.4.5.3. Influence des méthodes de synthèse sur la texture des phasesd'hydroxydes doubles lamellaires.....	22
I.4.6.Applications des HDL.....	23
a- Précurseurs de catalyseurs.....	24
b- Electrolytes, conducteurs protoniques.....	24
c- Echangeurs anionique et adsorbants.....	24
d- Applications médicales.....	24
e- Application pharmaceutique.....	24
f- Applications diverses.....	24

Chapitre II : Technique d'analyse

II.1. Introduction	27
II.2.Caractérisation des nanocomposites synthétisés	27
II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)	27
II.2.1.1. Principe	27

<i>I.2.1.2. Conditions d'analyse</i>	28
II.2.2. La spectroscopie Infrarouge IFTR	28
II.2.3. Méthode BET	29
<i>II.2.3.1.Principe</i>	30
<i>II.2.3.2.Mesure de surface spécifique: théorie BET</i>	32
II.2.4 Analyse thermogravimétrique (ATG)	33
II.2.5. Le magnétomètre à échantillon vibrant – VSM	34
II.2.6.Dispositif d'interféromètre quantique supraconducteur – SQUID	34

Chapitre III : Partie Expérimentale

III. 1. Introduction	37
III. 2. Réactifs et matériaux utilisés	37
III. 2. 1. Synthèse des nanoparticules magnétiques	38
III. 2.2. Synthèse de Mg-Al-HDL	38
III. 2.3. Synthèse des nanocomposites Fe₃O₄-HDL	39

Résultat & discussion

III.3.1.Les Propriétés magnétiques	41
III.3.2. Diffraction des rayons X du Fe₃O₄-HDL nanocomposite	43
III.3.3 Spectroscopie FTIR	44
III.3.4. Analyses thermogravimétrique	45
III.3.5. Isotherme N₂-sorption de nanocomposite Fe₃O₄-HDL	46

Conclusion Générale

Conclusion	48
-------------------------	----

Abréviations

IUPAC: Union International de Chimie Pure et Appliquée.

HDL: Hydroxydes doubles lamellaires

IRM: Imagerie par résonance magnétique

Ms: Aimantation à saturation

Mr: Aimantation rémanente

Hc: Cœrcivité

CEA : Capacité d'échange anionique

K α : Longueur d'onde du cuivre

ATR: Attenuated Total Reflectance

KBr: Bromure de Potassium

ZFC: Zero Field Cooled

FC: Field Cooled

TN : Transition de Morin

TC : Température de Curie

d₁₀₀ : Distance inter-réticulaire.

a₀ : Paramètre de maille.

DRX: Diffraction des rayons X.

BET: Brunauer-Emmet-Teller Manométrie d'adsorption/désorption d'azote.

χ_p : Susceptibilité paramagnétique en champ élevé

K_{eff}: Constante d'anisotropie magnétique effective

B: Point d'inflexion

LISTE DES FIGURES

N°	Titre	Page
Fig. I .1	Structures cristallines de la magnétite (a) et de la maghémite (b).	06
Fig. I .2	Structure cristalline de l'hématite	07
Fig. I .3	Trajectoire de l'électron autour de noyau	08
Fig. I .4	Organisation des moments magnétiques d'un matériau Diamagnétique	09
Fig. I .5	Organisation des moments magnétiques d'un matériau paramagnétique	10
Fig. I .6	Organisation des moments magnétiques d'un matériau ferromagnétique	10
Fig. I .7	Organisation des moments magnétiques d'un matériau ferrimagnétique	11
Fig. I.8	Organisation des moments magnétiques d'un matériau antiferromagnétique	11
Fig. I.9	Représentation d'un cycle d'hystérésis	14
Fig. I.10	Représentation schématique des HDL	16
Fig. I.11	Schéma des méthodes de synthèse usuelles des HDLs	18
Fig. I.12	Représentation schématique de l'échange anionique chez les hydroxydes doubles lamellaires	19
Fig. I.13	Divers domaines d'applications des HDLs	23
Fig. II. 1	Principe de la loi de Wulff-Bragg	27
Fig. II. 2	Spectre expérimental de diffraction d'un Mg-Al- HDL	28
Fig. II. 3	Spectromètre infrarouge (IR).	29
Fig. II. 4	Classification généralement admise des isothermes d'adsorption/désorption	31
Fig. II. 5	Classification des hystérèses d'adsorption/desorption	31
Fig. II. 6	Appareil d'analyse ATG	33
Fig. II. 7	Image schématique d'un magnétomètre à l'échantillon vibrant (VSM)	34

Fig. II. 8	Schéma de magnétomètre à SQUID	35
Fig. III.1	Synthèse de Mg-Al-HDL par la méthode the co-précipitation.	38
Fig. III.2	Synthèse des nanocomposites Fe ₃ O ₄ -HDL	39
Fig. III.3	Boucles d'hystérésis à différentes températures	42
Fig. III.4	Diffractogrammes de nanocomposite Fe ₃ O ₄ -HDL	43
Fig. III.5	Spectroscopie FTIR de nanocomposite Fe ₃ O ₄ -HDL	44
Fig. III.6	Thermogravimétrie de nanocomposite	45
Fig. III.7	Isotherme d'adsorption- désorption de N ₂ pour nanocomposite Fe ₃ O ₄ -HDL	46

LISTE DES TABLEAUX

N°	Titre	Page
Tableau. I.1	Propriétés physico-chimiques des oxydes de fer	07
Tableau. I.2	Techniques de synthèse des particules magnétiques d'oxyde de fer	08
Tableau. I.3	Les propriétés des oxydes de fer	13
Tableau. I.4	Comparaison entre les principales méthodes de synthèse de la magnétite d'après les travaux de J. Daou	14
Tableau. I.5	Rapport molaire M^{II}/M^{III} des HDLs	22
Tableau III.1	les mesures d'hystérésis de nanoparticule magnétique à différentes températures	42
Tableau III-2	Paramètre de la maille rhomboédrique de nanocomposite Fe_3O_4 -HDL	44

Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

Les doubles hydroxydes lamellaires (HDL) ou les nanomatériaux, suscitent un intérêt croissant en raison de leurs applications potentielles dans des domaines tels que la catalyse, la séparation et la médecine, ces hydroxydes ont une formule générale $M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2 \cdot A_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$, où $M^{2+} = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{etc.}$, $M^{3+} = \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{etc.}$, and $A = 1/2(\text{CO}_3^{2-}), \text{Cl}^-, \text{OH}^-, \text{etc.}$ Du point de vue structurel, ces hydroxydes se composent de couches superposées ($M^{2+}(\text{OH})_2$) ressemblant au brucite, dans lesquels les ions M^{2+} sont partiellement substitués par des ions M^{3+} . La substitution nécessite l'incorporation des anions, tels que $\text{CO}_3^{2-}, \text{Cl}^-$ et OH^- , dans l'espace interfoliaire et sur les surfaces des couches pour équilibrer la charge positive résultante (Braterman, Xu, & Yarberry, 2004; Rives, 2001). Ces matériaux ont été largement étudiés en termes d'adsorbants anioniques, malgré la bonne performance de ces matériaux dans l'absorption des anions, leur taille des particules allant du nanomètre au micromètre limite leurs utilisations et posent des problèmes de séparation lors du traitement.

Les nanoparticules magnétiques ont attiré beaucoup d'attention en raison de leurs propriétés qui diffèrent souvent de celles des nanomatériaux. Elles peuvent donc être utilisées pour fabriquer des matériaux et des dispositifs dotés de nouvelles propriétés. Les nanoparticules magnétiques ont d'importantes applications dans le stockage de données magnétiques, dans les liquides magnétiques (ferro-fluides), c'est-à-dire les suspensions stables de nanoparticules, dans les billes magnétiques appliquées en biotechnologie, pour la mise en contraste de l'imagerie par résonance magnétique (IRM) et pour la délivrance de médicaments ciblés (Jeon, Moon, Lee, & Park, 2006). Leur développement raisonné ne peut se faire sans l'appui d'études poussées à la fois de leurs structures et leurs toxicités. Les nanoparticules sont caractérisées par l'augmentation du rapport surface/volume, ce qui engendre une modification des propriétés fondamentales (physiques, chimiques, magnétiques, électriques, thermiques, optiques, biologiques, mécaniques, etc) par rapport à celles des particules massives. (El Mendili, 2011)

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés dans la synthèse des nanocomposites à partir des HDLs et nanoparticules magnétiques en une seule étape. Ce présent travail est réparti en quatre axes :

- ❖ Le premier axe est centré sur l'étude de différentes nanoparticules et leurs propriétés. D'autre part à l'étude des propriétés de HDLs et les différentes méthodes de leurs synthèses.

Introduction Générale

- ❖ Le deuxième axe traite les différentes techniques de caractérisation utilisées durant ce travail.
- ❖ Le troisième axe est consacré à la partie expérimentale de notre travail, il comporte la synthèse des nanoparticules magnétiques, les HDLs et les nanocomposites HDLs magnétiques.
- ❖ Dans le chapitre quatre, les différents résultats obtenus sont présentés et discutés.
- ❖ Une conclusion générale sera présentée en fin du mémoire où les résultats les plus significatifs seront présentés.

Énélistographie

I.1.Introduction

Le mot nanocomposite décrit un matériau hétérogène constitué d'au moins deux phases différentes, dont l'une a au moins une disposition nanométrique. La matrice est un type lamellaire nanoparticule, les avantages étant combinés en termes de propriétés physiques de chacun des composants pris indépendamment et permettant d'améliorer leurs propriétés réactionnels et réduire leurs défauts (Kelly, 2012)(Callister & Rethwisch, 2007). Dans ce chapitre, nous examinerons un nanocomposite issu d'un mélange de nanoparticules à base de fer et d'une argile anionique de type hydroxydes doubles lamellaires (HDLs).

I.2.Propriétés structurales et morphologiques des nanoparticules

Au cours de la dernière décennie, les nanomatériaux ont suscité un intérêt considérable, notamment les structures dont la distance est généralement comprise entre 1 et 100 nm. A l'échelle nanométrique, les effets quantitatifs dépendent non seulement de l'ordre des atomes, mais également de la taille et de la forme des nanoparticules. En 1967, les recherches effectuées par Eno et Auja ont montré que les formes et les structures des nanoparticules pouvaient être différentes de celles des cristaux fins (Bazine & Ferah, 2017). Lorsque le solide présente une différence significative entre les propriétés optiques et électroniques et la différence de taille, il peut être appelé nanoparticules et est classé comme suit

- **Nano poudres (0 Dimensions):** Matériaux de dimension 0 sous forme dispersée, aléatoire ou organisée, comme dans les cristaux colloïdaux pour l'optique ou les fluides magnétiques.
- **Nano fils ou nanotubes (1D):** matériaux sous forme de nanofils ou de nanotubes.
- **Couches minces (2D):** matériaux sous forme de couche mince, comme dans les dépôts d'agrégats ou de revêtements épais obtenus par projection plasma ou voie électrochimique.
- **Nanomatériaux massifs (3D):** matériaux sous forme compacte comme dans les céramiques et les métaux nanoparticules(Reibold et al., 2006).

I.3.Les oxydes de fer

Les oxydes de fer sont les matériaux magnétiques les plus connus et les plus étudiés, car ils sont faciles à synthétiser et ont de faibles coûts. Pour le moment il existe 16 types différents d'oxydes/hydroxydes de fer(Hanson, 1991). Les trois types les plus étudiés, sont la magnétite (Fe_3O_4) de structure spinelle inverse, la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) de structure spinelle dérivé et l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) de structure rhomboédrique(Tabaja, 2015).

La magnétite est également présente dans le sol. Elle n'est pas stable thermodynamiquement sous une atmosphère d'oxygène et possède le magnétisme le plus important parmi les oxydes de fer.

La synthèse de nanoparticules de maghémite est généralement basée sur l'oxydation de la magnétite suivie de leur dispersion dans un solvant afin d'obtenir un composé appelé ferrofluide. Dans la maghémite le fer se trouve dans l'état trivalent; ce qui traduit par l'apparition des lacunes cationiques dans les sites octaédriques (El Mendili, 2011).

L'utilisation de la maghémite s'est accrue dans de nombreux domaines de la science et de la technologie et notamment dans le domaine biomédical (agent de contraste¹⁶ en imagerie par résonance magnétique (IRM), vecteur de médicaments et traitement par hyperthermie des cellules cancéreuses (Rabias et al., 2010), (Petr et al., 2010). Dans la catalyse (Liao & Chen, 2002), la récupération d'ions (Takafuji, Ide, Ihara, & Xu, 2004) et les membranes magnétiques (Sourty, Ryan, & Marchessault, 1998).

La combinaison des plusieurs techniques d'analyse est nécessaire pour différencier entre la magnétite et la maghémite car leurs structure est très proche; en basant sur les diffractogrammes des rayons X de ces derniers qui sont très proche et en comparant les paramètres de mailles de la magnétite qui est 8.396 \AA et de la maghémite qui est d'environ de 8.338 \AA . D'autre part les deux matériaux présentent deux différents bande dans le spectromètre d'infrarouge; la magnétite Fe_3O_4 présente une bande dans la région de $580\text{-}590 \text{ cm}^{-1}$ aux contraire la maghémite Fe_2O_3 présent plusieurs bandes localisées dans la région de $800\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$ (El Mendili, 2011).

L'hématite est l'oxyde de fer le plus stable thermodynamiquement. Sa structure a été déterminée par Pauling et al (Pauling & Hendricks, 1925). L'hématite est également formée par grossissement de grains d'oxyde de fer (Fe_3O_4 ou $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) lors de traitements thermiques (aux alentours de $400\text{-}450^\circ\text{C}$ à pression atmosphérique) ou à hautes pressions. Elle a été intensivement étudiée et utilisée pour des plusieurs applications dans les capteurs de gaz, comme catalyseurs, pigments, dispositifs magnétiques, et traitement des eaux usées. (Chen, Xu, Li, & Gou, 2005) (Sun, Yuan, Liu, Han, & Zhang, 2005) (Hermanek, Zboril, Medrik, Pechousek, & Gregor, 2007) (Cesar, Kay, Gonzalez Martinez, & Grätzel, 2006).

I.3.1. Les propriétés des oxydes de fer

I.3.1.1 Les propriétés structurale

La magnétite et la maghémite possèdent une structure spinelle. La structure de la magnétite est composée d'un assemblage compact cubique aux faces centrées (ABC) d'ions O^{2-} délimitant des sites cristallographiques octaédriques et tétraédriques dans lesquels prennent place les différents cations nécessaires à la neutralité de la maille (figure I.1-(a)). Les ions Fe^{3+} sont distribués aléatoirement entre les sites octaédriques et tétraédriques et les ions Fe^{2+} occupent uniquement les sites octaédriques (Teja & Koh, 2009).

La maghémite contient la structure spinelle semblable à celle trouvée dans la magnétite, mais en diffère par la présence de lacunes réparties dans le sous-réseau du cathéter des sites octaédriques (figure I.1-(b)). Le paramètre de maille de la magnétite est $a = 8,396 \text{ \AA}$ et celui de la maghémite est $a = 8,347 \text{ \AA}$ (Teja & Koh, 2009).

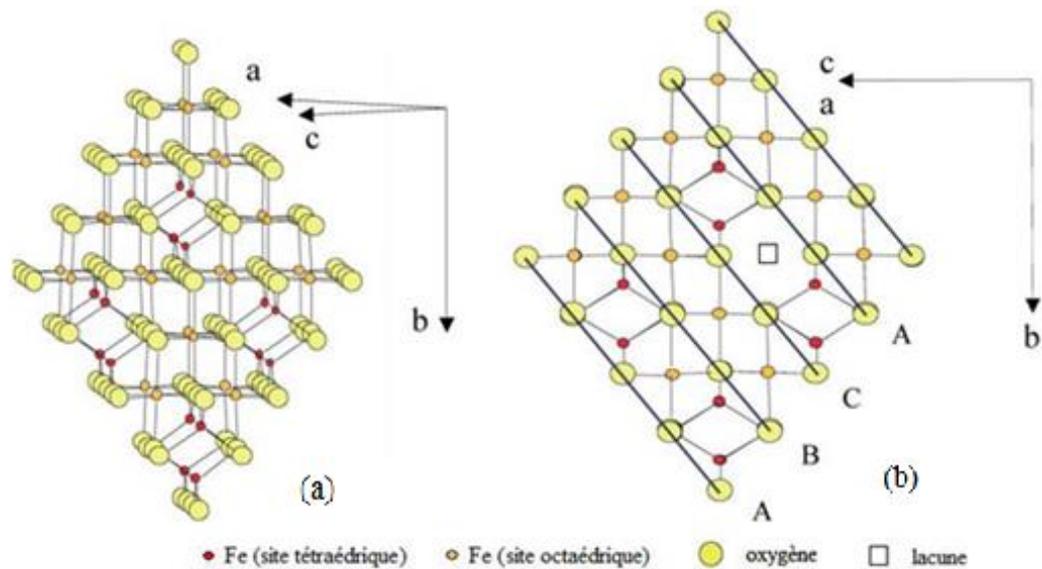


Figure I.1 : Structures cristallines de la magnétite (a) et de la maghémite (b)

(Cudennec & Lecerf, 2005)

La structure cristalline de l'hématite, quant à elle, est de type rhomboédrique. Cette structure est constituée par des ions oxygène occupant un arrangement hexagonal (ABAB) avec des ions Fe^{3+} occupant des sites octaédriques (figure I.2). Les paramètres de maille de l'hématite sont $a = 5,034 \text{ \AA}$ et $c = 13,75 \text{ \AA}$ (Teja & Koh, 2009).

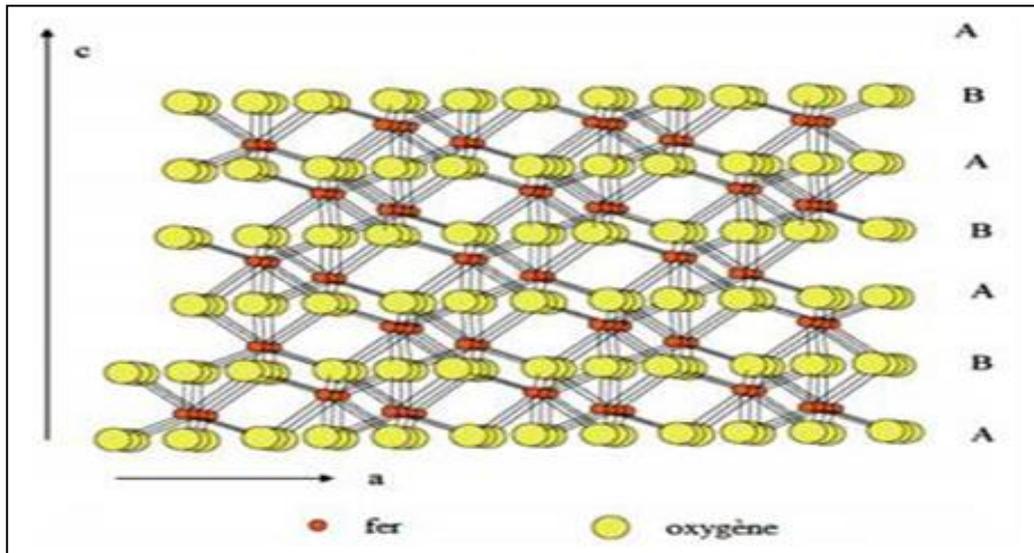


Figure I.2 : Structure cristalline de l'hématite (Cudennec & Lecerf, 2005)

1.3.1.2. Propriétés physico-chimiques

Les propriétés physico-chimiques des oxydes de fer (hématite, magnétite et maghémite) à l'état massif sont rassemblées dans le tableau I.1.

Tableau I.1: Propriétés physico-chimiques des oxydes de fer (Cornell & Schwertmann, 2003)

Oxyde de fer	Couleur	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Température du fusion (°C)	Masse volumique (Kg.m ⁻³)
Hématite	Rouge brique	160	1350	5260
Magnétite	Noir	232	1583-1597	5180
Maghémite	Marron	160	-	4870

I.3.2 Généralité sur le magnétisme

I.3.2.1. L'origine de magnétisme

Pour mieux comprendre l'origine du magnétisme de l'atome, il faut étudier le moment magnétique atomique résultant des électrons non appariés occupant les orbitales localisées des couches incomplètes. La contribution des électrons explique pratiquement toute les propriétés magnétiques de la matière, parce que l'électron est une charge électrique en mouvement, et toute charge électrique en mouvement produit un champ magnétique. Par conséquence de ce mouvement on dit qu'il y a deux sources de moment magnétique atomique; le premier est le courant associé au mouvement orbital des électrons et le deuxième le spin de l'électron (**Figure. I.3**).

Tableau I.2. Techniques de synthèse des particules magnétiques d'oxyde de fer

$\vec{\mu}_L$	$= -\mu_B \vec{L},$
$\vec{\mu}_S$	$= -2\mu_B \vec{S},$

\vec{L} : moment cinétique ; \vec{S} : moment magnétique de spin

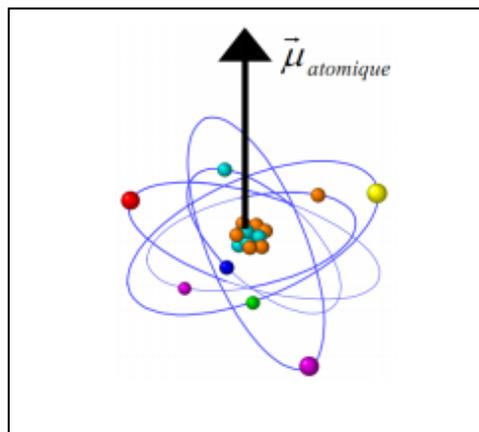


Fig. I.3. Trajectoire de l'électron autour de noyau

I.3.2.2. Classification des matériaux magnétiques

Les propriétés magnétiques des matériaux proviennent de leurs moments magnétiques atomiques produits par le spin et le moment cinétique de leurs électrons. Ces matériaux peuvent être classés de point de vue magnétique selon leurs moments magnétiques, et les interactions magnétiques présentes à l'intérieur de ces derniers. En effet, certains matériaux sont beaucoup plus magnétiques que d'autres. (Etienne Du Trémolet de Lacheisserie, Gignoux, & Schlenker, 2003).

I.3.2.2.1 Diamagnétisme

Le diamagnétisme est une propriété magnétique fondamentale. Il est extrêmement faible par rapport aux autres effets magnétiques ; les matériaux diamagnétiques sont des matériaux ne comportant que des atomes non-magnétiques dont tous les électrons sont appariés. Cependant, sous effet d'un champ magnétique externe les matériaux diamagnétique présentent une aimantation induite opposé à la direction du champ magnétique. (E Du Trémolet De Lacheisserie, 2000).

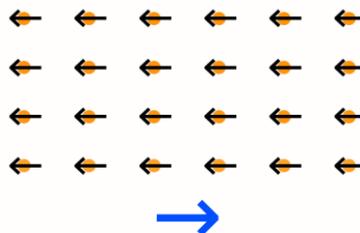


Fig. I.4 : Organisation des moments magnétiques d'un matériau diamagnétique

I.3.2.2.2. Paramagnétisme

Dans ces matériaux, les atomes ou les ions possèdent des électrons non-appariés dans des orbitales partiellement remplies. Cela signifie que dans une substance paramagnétique, chaque atome a un petit moment magnétique net. En présence d'un champ magnétique extérieur, les moments magnétiques d'un matériau paramagnétique s'alignent dans le sens du champ. L'orientation de ces moments est distribuée aléatoirement dans la matière (figure 1.5). Quand le champ est arrêté, le matériau perd son aimantation et ses moments magnétiques reprennent une orientation aléatoire. (E Du Trémolet De Lacheisserie, 2000)

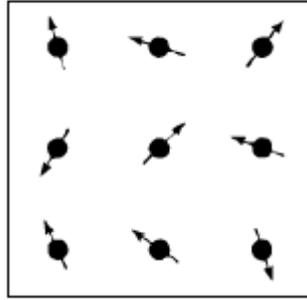


Fig. I.5 : Organisation des moments magnétiques d'un matériau paramagnétique (E Du Trémolet De Lacheisserie, 2000)

I.3.2.2.3. ferromagnétisme

Quand nous pensons à des matériaux magnétiques, les premiers éléments qui se présentent à notre esprit sont le fer, le nickel, le cobalt et la magnétite. Ces derniers sont généralement appelés matériaux ferromagnétiques. Dans ces matériaux, il existe une forte interaction entre les moments magnétiques qui entraîne les forces d'échange et qui est due à l'échange des électrons ; cette classe de matériaux est caractérisée par la température de Curie, Les matériaux ferromagnétiques perdent leurs propriétés particulières au-dessus de cette température. (E Du Trémolet De Lacheisserie, 2000) .

C'est la température à laquelle un matériau ferromagnétique ou ferrimagnétique perd son aimantation permanente et devient paramagnétique sous l'influence d'une hausse de température. Cette température est appelée température de Curie et notée TC.

$$X = \frac{C}{T - \theta_p} \quad \text{Eq.I.1}$$

θ_p : C'est une température de curie paramagnétique

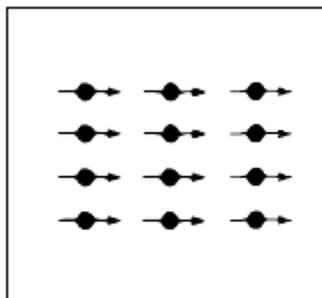


Fig. I.6 : Organisation des moments magnétiques d'un matériau ferromagnétique (E Du Trémolet De Lacheisserie, 2000)

I.3.2.2.4. Ferrimagnétisme

Les matériaux ferrimagnétiques sont constitués de deux réseaux magnétiques dont les moments magnétiques sont couplés antiparallèlement. Mais dans ces matériaux les deux sous-réseaux ne sont pas égaux, et le comportement magnétique se traduit par une aimantation spontanée (E Du Trémolet De Lacheisserie, 2000) .

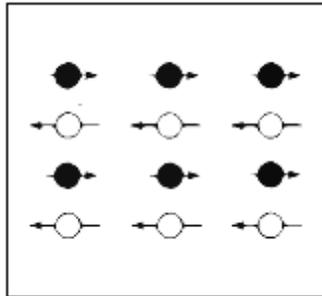


Fig. I.7: Organisation des moments magnétiques d'un matériau ferrimagnétique (E Du Trémolet De Lacheisserie, 2000)

I.3.2.2.5. Antiferromagnétisme

L'antiferromagnétisme qui caractérise les matériaux dont les moments magnétiques sont arrangés de façon antiparallèle (figure I.8). Ces moments magnétiques se divisent en deux sous réseaux égaux et opposés, de sorte qu'en l'absence d'un champ magnétique l'aimantation totale est nulle. L'antiferromagnétisme disparaît au-dessus d'une température critique appelée température de Néel. Au-dessus de cette température le comportement paramagnétique prédomine.

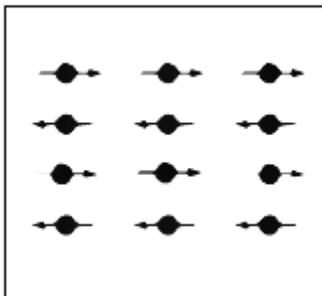


Fig I.8 : Organisation des moments magnétiques d'un matériau antiferromagnétique (E Du Trémolet De Lacheisserie, 2000)

I.3.2.2.6. Super paramagnétisme

Le superparamagnétisme est un type de magnétisme, qui apparaît dans des particules ferromagnétiques ou ferrimagnétiques nanométriques. Ces matériaux super paramagnétiques présentent un comportement paramagnétique en dessous de leur température critique; ainsi, le moment magnétique net est nul. Les particules superparamagnétiques sont donc souvent utilisées dans de nombreux systèmes magnétiques dans le domaine biomédical. (E Du Trémolet De Lacheisserie, 2000).

I.3.3. Propriétés magnétiques des oxydes de fer

Un matériau magnétique est caractérisé par l'existence de moments magnétiques locaux dont la somme dans une direction donnée fournit ce que l'on appelle l'aimantation du matériau.

L'aimantation à saturation est une caractéristique magnétique statique. C'est un paramètre qui dépend notamment de la composition du matériau magnétique et de sa structure. L'étude du magnétisme des oxydes de fer est fondamentale, au vu des nombreux domaines d'application concernés telles que l'enregistrement magnétique, la ferrofluidité, ... etc.(Uddin, Tsuda, Wu, & Sasaoka, 2008)(Jurgons et al., 2006).

I.3.3.1. Propriétés magnétiques de la magnétite

La magnétite (Fe_3O_4) est l'exemple typique de composé ferrimagnétique à très forte aimantation spontanée. Grâce à sa structure cubique de type spinelle, lui confère des directions de facile aimantation dans les diagonales [111] avec une température de Curie de 575-585 °C et une aimantation à saturation de 90-92 A.m²/kg à la température ambiante.

I.3.3.2. Propriétés magnétiques de la maghémite

En raison de sa ressemblance cristallographique avec la magnétite, la maghémite est caractérisée en principe par une aimantation à saturation de 70-80 A.m²/kg et une température de Curie de 600°C.

I.3.3.3. Propriétés magnétiques de l'hématite

L'hématite est un matériau antiferromagnétique caractérisé par une température de Curie de 675°C et par une aimantation à saturation de 0.4Am²/kg soit ~ 0,5% de l'aimantation de la magnétite. En plus de sa température de Curie, l'hématite possède une transition à la température ~ -13°C appelée la transition de Morin à partir de laquelle l'axe d'aimantation change d'orientation. Au dessous de cette température, le matériau gagne son comportement antiferromagnétique tandis qu'au dessus de la température de Morin, le matériau présente un comportement de faible ferromagnétisme (Williamson, Venturini, Graham, & Morosin, 1986)

Nous présentons dans le Tableau I.3 l'essentiel des propriétés des différents oxydes de fer.

Tableau I. 3. Les propriétés des oxydes de fer (Bezencenet, 2008)

Nom	Formule Chimique	Structure cristallographique	Propriétés électroniques	Températures critiques	Structure magnétique	Super paramagnétisme
Hématite	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Hexagonal (rhomboédrique) R3c (corindon) (Fe^{3+}) en sites octaédriques	Semi- conducteur (n) Gap = 2.2 eV	TN = 956 K Transition de Morin 260 K	Antiferromagnétique Ferromagnétique	
Magnétite	Fe_3O_4	Cubique Fd3m (spinelle inverse) Sites tétraédriques (Fe^{3+}) et octaédriques ($\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$)	Semi- conducteur (n ou p) Gap = 0.1eV (demi- métal)	TC=850 K Transition de Verwey 120K	Ferrimagnétique	
Maghémite	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Cubique ou tétragonal Fd3m (Fe^{3+}) en sites octaédriques et tétraédriques	Semi- conducteur (n) Gap = 2.01 eV	TC=820-986K TC:température de Curie	Ferrimagnétique	

TC :température de Curie

TN :température de Morin

I.3.4.Synthèse des nanoparticules des oxydes de fer

Dans la littérature, il existe plusieurs méthode de synthèse des nanoparticules magnétique chaque méthode de synthèse possède des avantages et des inconvénients qui sont mentionnées brièvement récapitulés dans le Tableau I.4.

La Co-précipitation est la méthode la plus simple. Elle permet de contrôler la composition et la morphologie, et d'obtenir une pureté des composés très satisfaisante. En terme de contrôle de taille et de morphologie des nanoparticules, la décomposition thermique semble la meilleure méthode développée jusqu'ici. Les microémulsions peuvent être également employées pour synthétiser des nanoparticules mono dispersées avec des morphologies spécifiques. Et finalement, la synthèse hydrothermale reste une méthode peu explorée pour la synthèse de nanoparticules magnétiques, bien qu'elle permette l'élaboration de matériaux d'excellente cristallinité.

Tableau I-4 : Comparaison entre les principales méthodes de synthèse de la magnétite d'après les travaux de J. Daou (El Mendili, 2011).

Méthode de synthèse	Co-précipitation	Décomposition thermique	Microémulsion	Milieu polyol	Hydrothermal
Conditions de synthèses	Très simple	Complicé atmosphère inerte	Complicé	Très simple a $T^{\circ}\text{C}$ d'ébullition de solvant	Simple haute pression
T ($^{\circ}\text{C}$)	20 – 90	100 – 320	20 – 50	> 180	220
Temps de réaction	Minutes	Heures et jours	Heures	Heures	Heures et jours
Solvant	Eau	Organique	Organique	Organique	Eau ou Eau / Ethanol
Taille (nm)	< 20	≤ 20	≤ 50	< 10	< 1000
Distribution de taille	Relativement étroite	Très étroite	Relativement étroite	Très étroite	Très étroite
Control de morphologie	Correct	Très bon	Bon	Très bon	Très bon
Rdt*	Elevé	Elevé	Passable	Moyen	Moyen

*le rendement de la synthèse.

I.3.5. Cycle d'hystérésis

Un cycle d'hystérésis est un cycle qui décrit la variation de l'aimantation d'un matériau ferromagnétique en fonction de la variation du champ magnétique appliqué. La forme du cycle varie fortement avec la composition chimique du matériau, le champ appliqué, ainsi que la température de la mesure.

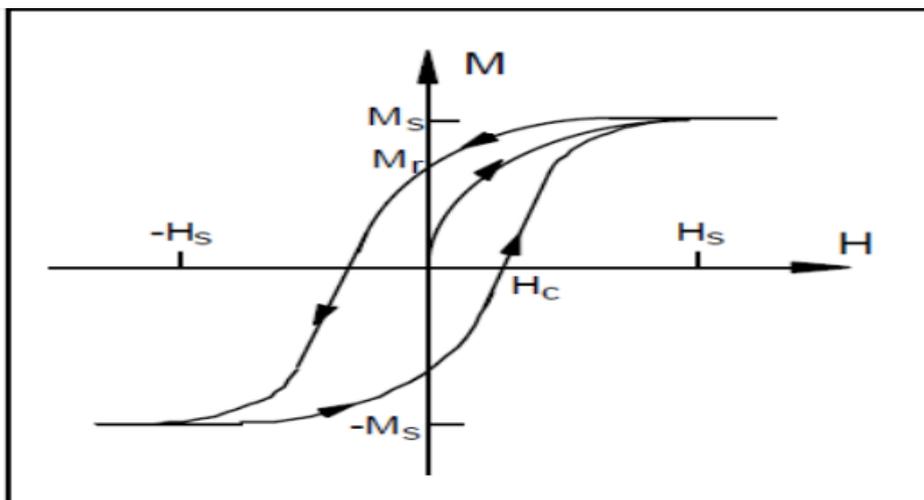


Fig. I.9. Représentation d'un cycle d'hystérésis

Lorsqu'un matériau est soumis à un champ extérieur (figure I.9), son aimantation croît dans la direction du champ en suivant une courbe de première aimantation, qui devient progressivement à une valeur maximale, appelé aimantation à saturation (M_s).

En diminuant le champ extérieur l'aimantation ne revient pas sur le même chemin et garde une valeur non nulle en absence complète du champ c'est l'aimantation rémanente (M_r).

Quand le champ est inversé, l'aimantation décroît jusqu'au point de coercivité H_c , où elle s'annule. et si en augmentant la valeur du champ magnétique dans le sens négatif, le matériau atteint à nouveau son aimantation à saturation dans le sens inverse au point M_s .

I.3.6.Applications des oxydes fer

Les propriétés magnétiques des matériaux à base de fer ont été utilisées dans de nombreuses applications enregistrement magnétique, catalyse, ferrofluideIls sont souvent utilisés aussi dans le domaine de l'imagerie par résonance magnétique et des agents thérapeutiques pour le traitement de cancer (Uddin et al., 2008)(Jurgons et al., 2006).Nous présenterons par la suite les applications actuelles les plus intéressantes des nanostructures d'oxyde de fer.

La maghémite est souvent utilisée dans les applications d'enregistrement de données à cause de sa stabilité chimique et physique (Sharrock & Bodnar, 1985).L'usage de la magnétite dans les ferrofluides a été proposé pour la fabrication des dispositifs à haute performance dans le domaine spatial. Les ferrofluides sont constitués par des particules super paramagnétiques de taille nano métrique dispersées dans une phase aqueuse ou organique (Lam, Mammucari, Suzuki, & Foster, 2008)

La magnétite et la maghémite ont été utilisées dans des applications biomédicales. Ces applications nécessitent la stabilité de molécules dans l'eau à pH neutre proche des conditions physiologiques. Le fonctionnement de ces nano vecteurs biomédicaux à base de nanoparticules d'oxyde de fer super paramagnétique consiste à délivrer, sous l'effet d'un champ magnétique, le médicament externe vers la cible désirée où il sera libéré localement (Neuberger, Schöpf, Hofmann, Hofmann, & Von Rechenberg, 2005)(Lübbe et al., 1996) Ceci permet de réduire la dose du médicament et donc de se prémunir d'éventuels effets nocifs secondaires (Lübbe et al., 1996).

La magnétite et l'hématite sont utilisées comme catalyseur pour un nombre important de réactions industrielles, comme la synthèse de l'ammoniac, la désulfurisation du gaz naturel et l'oxydation des alcools. Phase cristalline présente une variété de couleur allant du rouge pour l'hématite, au marron pour la maghémite et au noir pour la magnétite (Lam et al., 2008).

I.4. Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL)

I.4.1. Définition

Les argiles anioniques ou les hydrotalcite, connus aussi sous le nom d'hydroxydes doubles lamellaires (HDLs), sont des matériaux rares dans la nature mais faciles et simples à préparer au laboratoire. Ils se présentent sous la forme de cristaux en forme lamellaire qui correspondent à l'empilement d'un certain nombre de feuilles (Mostarih, 2006). HDL consiste plus spécifiquement le groupe des hydrotalcites avec des feuilles formées par des ions métalliques en configuration octaédrique chargée positivement. La neutralité des feuilles est garantie par un anion placé dans l'espace interfoliaire, tel que le carbonate. Les HDL ont la capacité de capter les anions en raison d'échange anioniques (Extremera et al., 2012, Wan et al., 2015)

I.4.2. Structure de HDL

La formule générale d'un HDL est: $[M^{II}1-x M^{III} (OH)_2]^{x+} [X^{m-} x/m- n H_2O]^{x-}$ où M^{II} et M^{III} sont respectivement les cations divalents tel que (Mg^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) et trivalents tel que (Al^{3+} ; Cr^{3+} ; Fe^{3+}) et X représente l'anion assurant la neutralité de l'édifice de charge. Dans la figure I.10 nous donnons un schéma de la structure des HDLs.

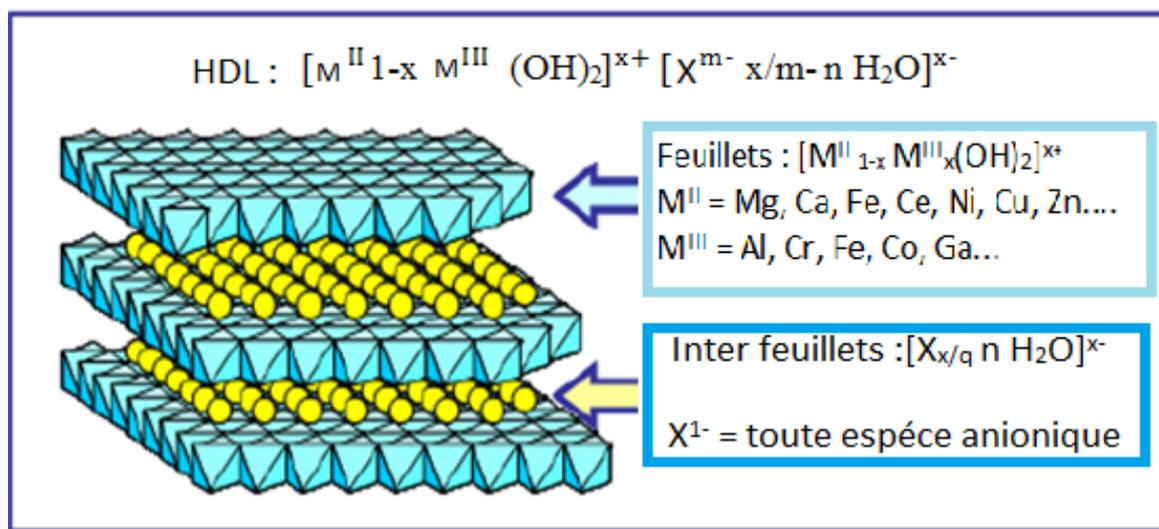


Fig. I.10 : Représentation schématique des HDLs (Charradi et al., 2010)

Les HDLs présentent une densité de charge élevée des couches principales. Par exemple $x=1/3$ correspond à une charge élémentaire pour 25 \AA^2 dans les domaines inter lamellaires. (Mostarih, 2006)

I.4.2.1. Composition des feuillets

Les cations tel que Mg et Al sont les plus couramment utilisés dans la synthèse des hydrotalcites (HDLs), cependant d'autres éléments peuvent s'accommoder pour former les feuillets des HDLs comme les cations divalents: Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn et les cations trivalents: Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cr, Ga, etc....(Marchi & Apestegua, 1998).

Il est aussi possible de jouer sur le contre ion des cations métalliques, ainsi que sur le taux de substitution en fixant le rapport molaire $R = M^{II}/M^{III}$.

La répartition des cations divalents et trivalents dans les feuillets hydrotalcites des HDLs est généralement hétérogène. Cela n'empêche pas un certain ordre local prévu par la règle d'exclusion cationique (Radoslovich, 1963) qui interdit le contact $M^{III}-M^{III}$ et chaque cation M^{III} est entouré par six cations M^{II} . Cette répartition conduit à un ordre à longue distance pour un rapport $M^{II}/M^{III} = 2$ et à un ordre local pour les autres rapports.

I.4.2.2. Composition de l'espace interfoliaire

Le domaine interfoliaire comprend les anions compensateurs de la charge du feuillet, ainsi que des molécules d'eau. La cohésion de cet espace est assurée par une combinaison complexe de liaisons hydrogènes entre les anions, les molécules d'eau, et les groupes hydroxyles du feuillet. Les anions interfoliaires intercalés équilibrent la charge positive des feuillets ils sont en général échangeables par des anions organiques et/ou inorganiques qui se trouvent dans les solutions mises au contact avec (HDL), parmi ces anions on peut citer les anions simples: les espèces organiques; polymères chargés ramifiés ou non; les molécules photo-actives (colorants), les molécules électro-actives (Rives & Ulibarri, 1999) (Serna, White, & Hem, 1977) (C. Li, Wang, Evans, & Duan, 2004).

Les premières études structurales par diffraction des rayons X sur monocristal (Rachid, 1968) (Taylor, 1973) (André De Roy, 1990), et la RMN du solide (Van der Pol, Mojet, Van de Ven, & De Boer, 1994) montrent que les espèces qui occupent l'espace interfoliaire se réalisent d'une manière plutôt aléatoire. En effet, il est généralement constaté que l'état de cristallinité final d'une phase HDL dépend fortement du type d'anion qui se trouve dans son espace interfoliaire.

Des nombreux paramètres influencent l'espacement interfoliaire. Par exemple, la symétrie de l'anion, son orientation, sa charge ou encore la structuration et la quantité d'eau peuvent largement contribuer aux changements structuraux observés (Grégoire, 2012).

I.4.2.3. Le taux de substitution X

Représente une partie de cations trivalents substitués dans les couches d'hydroxydes. elle est définie par le rapport suivant: $X = \frac{n(M^{III})}{n(M^{II} + M^{III})}$. Dans les minéraux naturels d'hydrotalcite, le rapport M^{II}/M^{III} est souvent proche de 3 et la valeur de x soit comprise entre 0,10 et 0,5(Taylor, 1973), mais pour des valeurs de X comprises entre 0,2 et 0,35 on peut obtenir une structure pure, les deux véhicules ont des structures différentes(Thevenot, Szymanski, & Chaumette, 1989)

I.4.3. Les différents Méthodes de synthèse de HDL:

Les HDL sont des matériaux simples et faciles à installer. Des nombres méthodes ont été développées pour les obtenir différentes voies de synthèse ont été employées que ce soit par précipitation directe, ce qui est le cas de la Co-précipitation à pH constant ou de la méthode urée, ou indirectement ce l'échange anionique, et la calcination-reconstruction. Ces modes de préparation permettent de moduler à souhait la composition et la morphologie des HDL.s

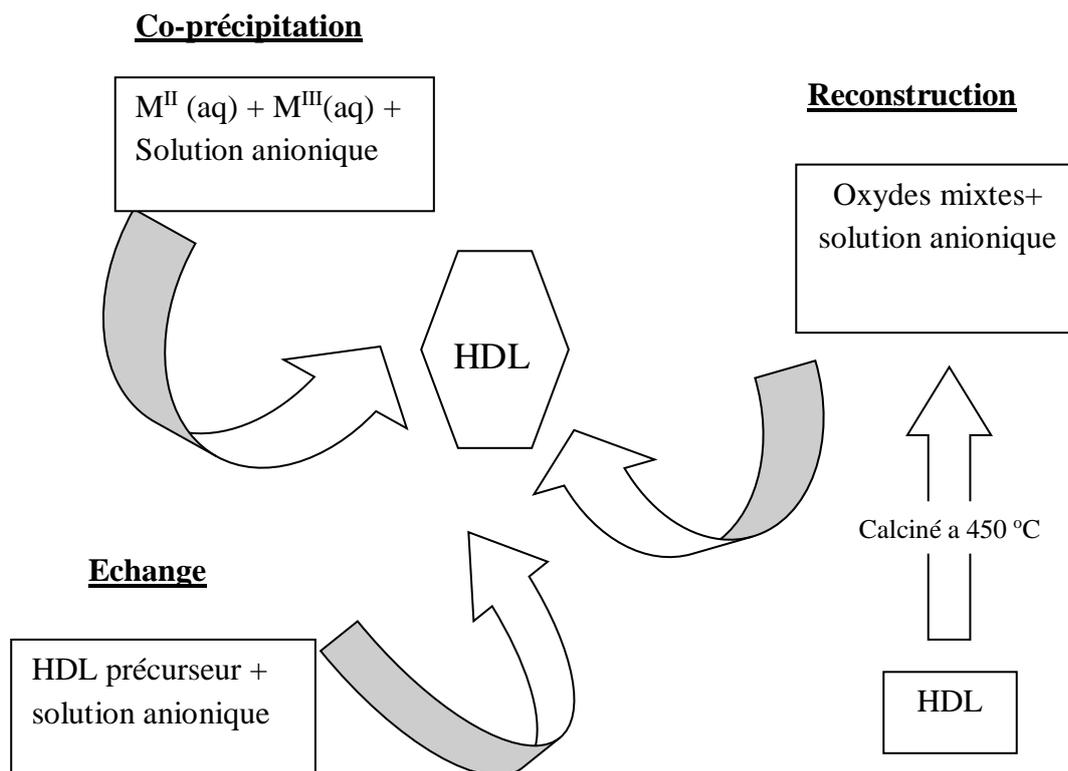


Fig. I.11: Schéma des méthodes de synthèse usuelles des HDLs (Grégoire, 2012)

a- Co précipitation

C'est la méthode la plus simple et la plus largement utilisée pour préparer des hydroxydes de lamellaire. Cela nous permet d'obtenir superbement les HDLs d'une variété de cations et d'anions dans les travaux (Juang, Lin, & Tsao, 2002). Cela implique la précipitation simultanée de cations métalliques. En ajoutant un type basique à une solution de sels de chlorure divalent, trivalent ou de nitrate, des rapports adéquats dans un réacteur contenant de l'eau (Sato, Fujita, Endo, Shimada, & Tsunashima, 1988). Cependant, certaines phases HDLs ne peuvent être obtenues par Co-précipitation; à cause de la complexation des anions par les métaux présents dans la solution. La préparation se réalise alors par d'autres méthodes, tel que la réaction d'échange anionique (Vaysse, 2001).

b- Echange anionique

Cette méthode est l'une des caractéristiques principales des hydroxydes à double lamellaires, la réaction d'interaction est une réaction topotactique (Lakraimi, Legrouri, Barroug, De Roy, & Besse, 2000). Pour réaliser l'échange anionique, le matériau HDL précurseur contenant généralement des ions chlorures ou nitrates est placé en suspension dans une solution contenant l'anion à intercaler. Le pH est ensuite ajusté et maintenu en mouvement. L'espèce anionique intercalée lors de la synthèse peut être remplacé par une autre sous agitation et sous atmosphère contrôlée. Généralement, ces espèces anioniques sont des ions carbonates, chlorures ou nitrates. Il est à noter que les échanges se réalisent plus facilement à partir des phases contenant des anions nitrates intercalés qu'à partir des matériaux contenant des anions carbonates ou des chlorures, car l'affinité des ions NO_3^- est plus grande que celles des ions Cl^- (Nakagawa, Tamura, & Tomishige, 2014)

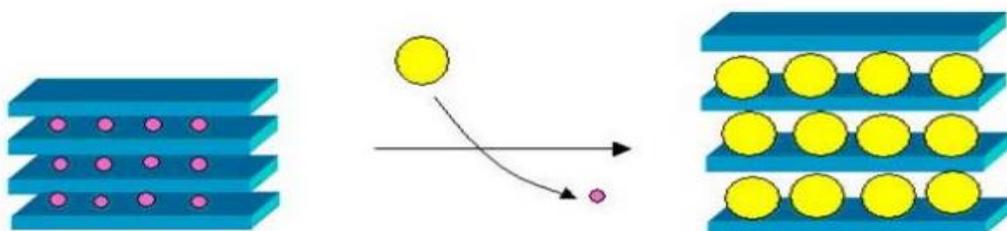


Fig. I.12: Représentation schématique de l'échange anionique chez les hydroxydes doubles lamellaires

c- Reconstruction

Les HDLS ont la propriété de pouvoir «se régénérer » après calcination et formation d'oxydes mixtes. Cette méthode dite reconstruction après calcination, consiste à faire subir au matériau HDL un traitement thermique à une température suffisante de l'ordre de 450°C. Si l'anion est détruit dans le domaine de température de calcination, il peut être remplacé par un autre anion lors de son contact avec une solution contenant des anions. On parle donc de l'effet mémoire des HDLS. Cette méthode est utilisée quand l'anion est difficile à intercaler par échange anionique(Nakayama, Wada, & Tshako, 2004)

d- La méthode de l'urée

Cette méthode consiste à utiliser l'urée comme agent précipitant des solutions métalliques homogènes. L'urée est une base faible de Bronsted ($pK_b=13.8$), très soluble dans l'eau, son hydrolyse peut être facilement contrôlée par le contrôle de la température de la réaction (Z. P. Xu & Lu, 2005)

I.4.4. Les propriétés des HDL

Il faut connaître plusieurs propriétés essentielles pour définir un HDL de façon la plus complète possible.

a-Capacité d'échange anionique (CEA)

On caractérise alors chaque HDL par sa (capacité d'échange anionique CEA) définie comme étant le nombre de la quantité totale d'anions échangeables monovalents qu'il est possible de substituer aux anions compensateurs pour compenser la charge électrique de 100 grammes d'argiles anionique. Les argiles anioniques ont une bonne capacité d'échange anionique à cause de leurs structures particulières. (Bellotto et al., 1996) les HDLS possèdent une grande capacité d'échange entre 2 et 5 mmol/g (Dupin, Martinez, Guimon, Dumitriu, & Fechete, 2004).

b-Porosité et surface spécifique

La porosité et la surface spécifique des HDLS sont des paramètres très importants en raison de leurs potentielles applications surtout comme adsorbants ou/et catalyseurs. Les HDLS possèdent une surface spécifique très importante, les valeurs de la surface spécifique des HDLS non calcines, en littérature, varient entre 50 – 80 m²/g alors qu'elles dépassent 200 m²/g pour les phases calcines (R. Allmann. H.H & Lohse. N, 1966).

I.4.5. Influence des conditions de synthèse

La structure des argiles anioniques, est souvent influencée par plusieurs conditions, parmi lesquelles on peut citer:

I.4.5.1. Influence de la nature des couples métalliques (M^{2+}/M^{3+})

L'obtention de l'hydrotalcite pure nécessite un choix judicieux du couple métallique (M^{2+} - M^{3+}). D'après les résultats de la bibliographie (Reichle, 1986), on peut remarquer que la combinaison de certains couples métalliques ne conduise pas à la formation de l'argile anionique comme pour le cas des métaux de transition ($Co^{2+}\cdot Cr^{3+}$) et (Ni^{2+}, Cr^{3+}), où le produit synthétisé est sous forme d'un mélange d'oxyde et d'hydroxyde. Les cations métalliques qui s'oxydent facilement à l'air tels que le Mn^{2+} , Fe^{2+} et Cr^{2+} doivent être manipulés sous atmosphère inerte.

I.4.5.2. Influence du rapport molaire M^{2+}/M^{3+}

Plusieurs études bibliographique montrent que la synthèse des hydroxydes double lamellaire dépend aussi du rapport molaire M^{2+}/ M^{3+} du mélange réactionnel. En effet, pour un même système, et dans les mêmes conditions de synthèse l'hydrotalcite à l'état pure n'est obtenu que pour un rapport molaire M^{2+} / M^{3+} compris entre 2 et 4 pour les systèmes Mg^{2+}/ Al^{3+} et Mg^{2+}/Fe^{3+} . Le Tableau. I .5, résume les différents rapports que peuvent adopter certaines matrices. En dehors de cet intervalle, les hydroxydes de métaux cristallisent en même temps que l'hydrotalcite.

Tableau. I.5 Rapport molaire M^{II}/M^{III} des HDLs (Vial, 2005)

Matrice	Rapport M^{II}/M^{III} ajustable
[Zn-Al]	$1.0 \leq R \leq 5.0$
[Mg-Al]	$1.0 \leq R \leq 3.0$
[Ni-Al]	$1.0 \leq R \leq 3.0$
[Cu-Al]	$1.0 \leq R \leq 5.0$
[Mg-Fe]	$2.7 \leq R \leq 5.6$
[Zn-Fe]	$2.0 \leq R \leq 4.0$
[Co-Fe]	$1.0 \leq R \leq 4.0$
[Ni-Fe]	$2.0 \leq R \leq 3.0$

Matrice	Rapport M^{II}/M^{III} fixe
[Zn-Cr]	2
[Mg-Cr]	2

1.4.5.3. Influence des méthodes de synthèse sur la texture des phases d'hydroxydes doubles lamellaires

La morphologie des particules d'hydroxydes doubles lamellaires dépend aussi de la méthode de synthèse. Lors de la préparation de ces phases par Co-précipitation, le recouvrement des étapes de nucléation et de croissance entraîne une précipitation hétérogène. Il s'ensuit la formation de petites particules hexagonales agrégées en cristallites secondaires de formes variées). Dans le cas où ces étapes sont séparées (méthode urée), la formation de grosses plaquettes de forme hexagonale est obtenue (Costantino, Marmottini, Nocchetti, & Vivani, 1998)

L'effet de pH joue un rôle très important dans la synthèse des argiles anionique par exemple, la Co-précipitation à pH croissant de la phase $[Mg_2-Al-CO_3]$ provoque la précipitation de petites plaquettes de forme mal définie, rugueuses mais avec une surface spécifique élevée. Au contraire, les particules préparées à pH constant sont idéalement

hexagonales, bien définies, lisses et de taille plus grande. La première méthode engendre une distribution de pores entre 80 et 250 Å alors que la seconde conduit à une distribution d'un rayon proche de 20 Å (Vial, 2005) et aussi Les propriétés texturales dépendent directement de la composition chimique des feuilletts.

I.4.6.Applications des HDL

Les hydroxydes doubles lamellaires peuvent faire l'objet de nombreuses applications grâce à leur composition variable, leur faible coût de synthèse, leur faible toxicité et leur surface spécifique élevée.

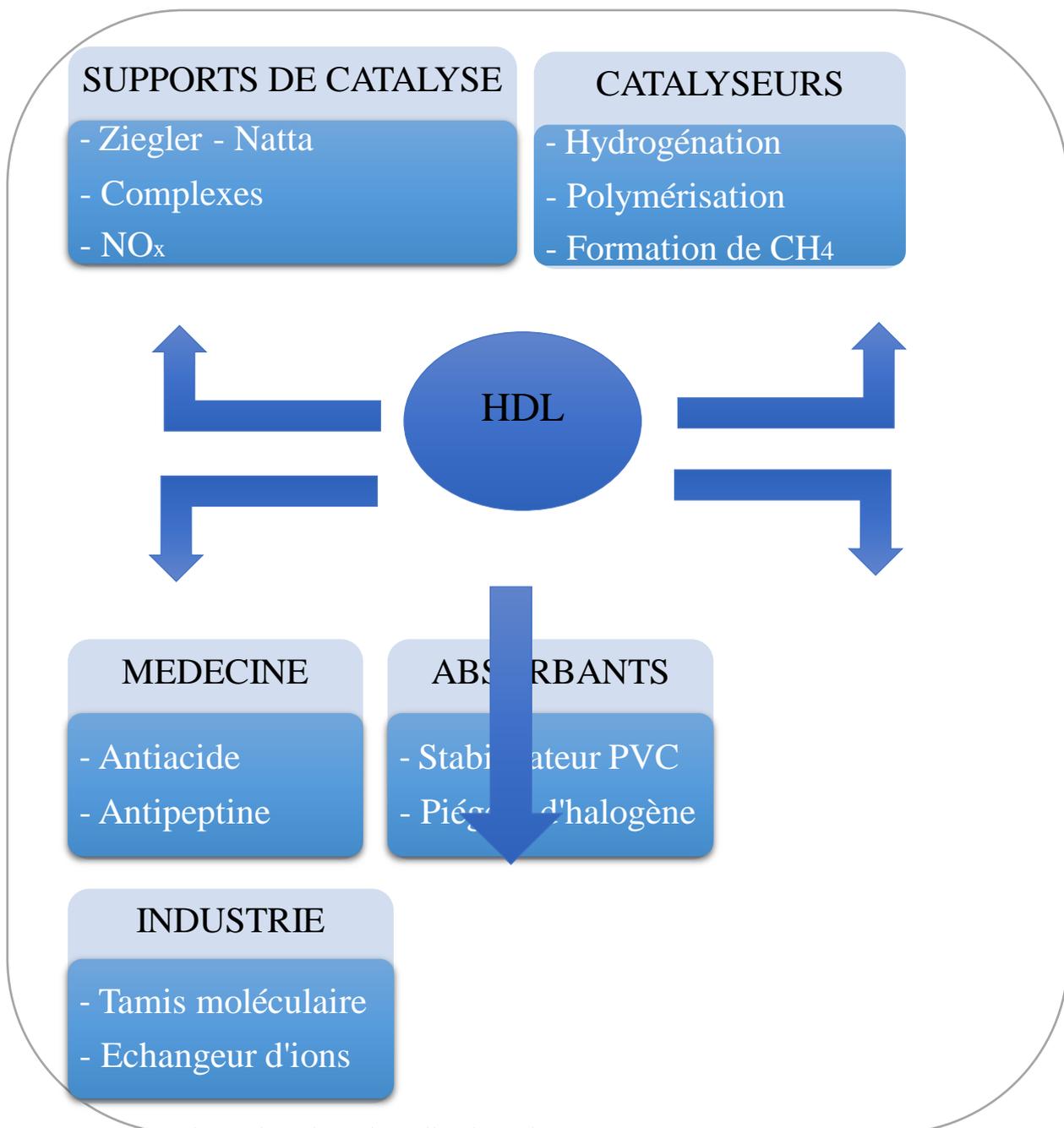


Fig. I.13 : Divers domaines d'applications des HDLs (Vaysse, 2001)

a- Précurseurs de catalyseurs

Les HDLs sont également des précurseurs de catalyseurs pour la polymérisation de l'éthylène et d'oxydes de propylène et pour l'oligomérisation de cétone et d'aldéhydes.(Kohjiya, Sato, Nakayama, & Yamashita, 1981).

b- Electrolytes, conducteurs protoniques

Ces substances sont chimiquement actives, en particulier dans le domaine des électrodes modifiées (Mousty, Therias, Forano, & Besse, 1994). Elles ont également montré des performances en conductivité ionique (A De Roy, Besse, & Bondot, 1985)(Suzuki, Okamoto, & Ono, 1989) la conductivité ionique est attribuée d'une part aux échanges de protons entre des plaques à l'hydrogène rompu et des molécules d'eau interstellaires(A De Roy & Besse, 1989). D'autre part, des anions sont transportés dans cet espace.

c- Echangeurs anionique et adsorbants

Les hydroxydes doubles lamellaires ont été utilisés comme adsorbant pour piéger polluantsorganiques ou inorganiques, en raison de leurs capacités d'échange (Newman & Jones, 1999).

d- Applications médicales

Des hydrotalcites [Mg-Al-CO₃] sont utilisées pour maîtriser l'action de l'acide chlorhydrique et celle de la pepsine dans l'estomac. C'est un traitement efficace de l'ulcère gastrique (Miyata, 1977)(Oriakhi, Farr, & Lerner, 1997). Et des phases à base de Mg, Al et Fe se sont révélées efficaces pour la prévention et le traitement de maladies associées à des déficiences en fer.

e- Application pharmaceutique

Les applications des HDLs reposent essentiellement sur les propriétés d'échange anionique. En effet les (HDLs) peuvent intercaler beaucoup de biomolécules importantes chargées négativement tels que les oligomères, l'ADN simple ou double, les molécules simples comme les nucléotides et les acides aminés(Whilton, Vickers, & Mann, 1997), ainsi que d'autres biomolécules actifs tels que les anti-inflammatoires (Wei, Shi, Wang, Li, & Duan, 2004), (B. Li, He, Evans, & Duan, 2004)qui après intercalation et stockage dans les (HDLs) pourrait être libérés progressivement dans le corps humain afin de minimiser leurs effets secondaires dues à l'acidité de ces derniers.

f- Applications diverses

Les matériaux de type hydrotalcite ont également des propriétés physiques très intéressantes qui sont également exploitées dans divers domaines. Par exemple, il peut être utilisé comme matériau de remplissage dans le PVC pour augmenter la résistance de ces

matériaux à la température. Finalement, un aspect des HDLs qui n'est pas souvent discuté, est leur fort pouvoir d'absorption des rayonnements (Mostarih, 2006).

Techniques d'analyses

II.1. Introduction

Les caractérisations ont été dans sur les nanocomposites obtenue, débarrassés de notre matière. La caractérisation de ce type de matériaux l'utilisation de plusieurs techniques: la diffraction des rayons X (**DRX**), La spectroscopie Infrarouge (**IFTR**) , N₂-Adsorption-desorption (**BET**) , Analyse thermogravimétrique (**ATG**) , Vibrating Sample Magnetometer (**VSM**) et Superconducting Quantum Interferometer Device (**SQUID**)

II.2. Caractérisation des nanocomposites synthétisés

II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Cette technique est l'une des plus utilisées pour caractériser les différentes phases cristallines présent dans un échantillon. Les rayons X sont des radiations électromagnétiques de courte longueur d'onde entre 0.01 et 5 nm. A cause de leurs propriétés, les rayons X sont utilisés dans divers domaines. Ils sont utilisés plus particulièrement dans le domaine de la détermination des structures cristallines. (Foudia, 2018)

II.2.1.1. Principe

L'interaction entre un matériau sous forme de poudre déposé sur un porte échantillon inerte, mobile autour d'un axe et un faisceau de rayons X émet des rayons réfléchis et d'autres diffractés. Par ailleurs, la diffraction de ces rayons vérifie la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$$

- d_{hkl} (Å) représente la distance inter réticulaire d'un faisceau,
- 2θ (°) : représente l'angle formé par les faisceaux incidents et diffractés,
- λ : représente la longueur d'onde K α du cuivre (1,5406 Å),
- n : représente un nombre entier, l'ordre de diffraction de Bragg. (Ouahes, 1990)

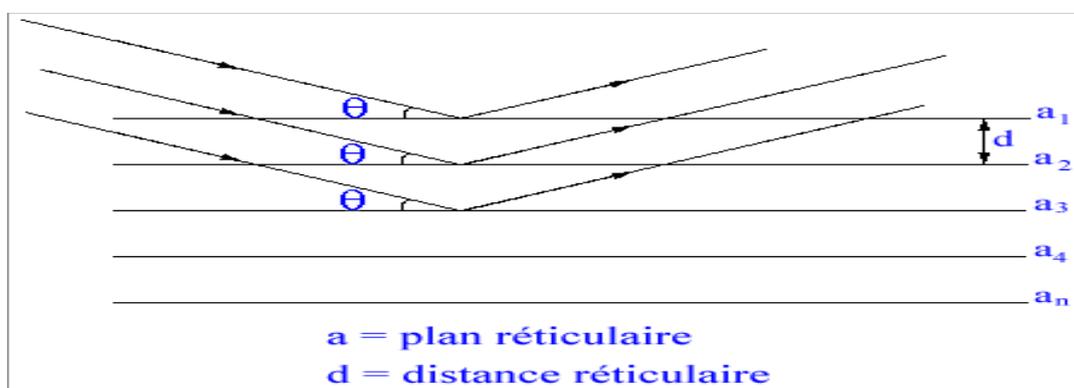


Fig. II. 1. Principe de la loi de Wulff-Bragg

I.2.1.2. Conditions d'analyse

Les analyses ont été réalisées sur un appareil Rigaku, Mini Flex 600 équipé d'un détecteur (SC-70). Plage d'analyse de $2\theta = 2$ à 80° ; Pas= $0,01^\circ$; Temps d'acquisition= $2^\circ/\text{min}$.

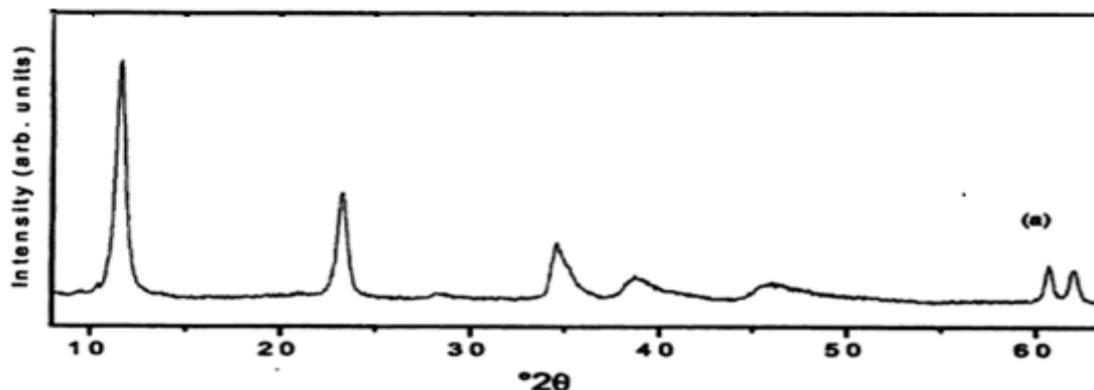


Fig. II.2. Spectre expérimental de diffraction d'un Mg-Al-HDL

II.2.2. La spectroscopie Infrarouge IFTR

La spectroscopie IRTF à transformée de Fourier est une technique de caractérisation très utilisée pour l'étude des structures de type hydroxyde double lamellaire (HDL). Cette technique d'analyse simple et rapide permettant de déterminer la présence de différents groupements fonctionnels. Cette technique est basée sur l'absorption infrarouge par le matériau analysé et permet la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques entre deux atomes et l'analyse des fonctions chimiques. Elle est basée sur l'excitation des liaisons moléculaires d'un échantillon par des radiations infrarouges ($2,5$ à $50\ \mu\text{m}$) des énergies comprises entre 4000 et $400\ \text{cm}^{-1}$.

Dans cette technique, les énergies mises en jeu sont principalement les énergies vibrationnelles. Pour qu'une vibration donne lieu à une absorption, elle doit posséder un moment dipolaire permanent. L'intensité absorbée est d'autant plus grande que la variation du moment dipolaire est grande. Cette analyse permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans un matériau.

Les vibrations moléculaires absorbant un rayonnement IR sont classées en deux catégories. Il existe

Les vibrations d'élongation (symétriques et asymétriques)

Les vibrations de déformation angulaire dans le plan et hors plan (rotation, cisaillement, balancement et torsion).

Cette méthode d'analyse est simple à mettre en œuvre et non destructrice (excepté pour IR KBr). Elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques.

La grande diversité des montages expérimentaux permet la caractérisation de pratiquement tout type d'échantillon, quel que soit leur état physique ou de surface:

- couches déposés sur un substrat transparent en infrarouge : montage en transmission.
- Couches déposées sur un substrat non transparent en infrarouge: montage de réflexion totale atténuée (**ATR**).
- Poudres (dispersée dans une pastille de **KBr**): montage en transmission cependant, dans le cas de couches inférieures à 500 Å d'épaisseur.

Conventionnellement le spectromètre **ATR** est plus utilisable, précise et constructive par rapport au spectromètre de **KBr**(destructive).



Fig. II.3.Spectromètre infrarouge (IR).

II.2.3. N₂-Adsorption-désorption (BET).

La théorie de Brunner, Emmett et Teller (BET) est une théorie conçue pour expliquer l'adsorption physique de molécules de gaz sur une surface solide (Langmuir, 1918), permettant de déterminer de nombreuses propriétés physiques d'un échantillon, telles que sa porosité, sa surface spécifique, la taille moyenne des pores et leur distribution.

II.2.3.1.Principe

Le principe de la mesure repose sur le l'adsorption et la désorption d'un gaz (l'azote en général) à une température donnée. La mesure se fait alors point par point de sorte à avoir une isotherme à la fin d'adsorption et désorption. Cette dernière ayant une forme spécifique est caractéristique de la taille des pores.

L'IUPAC a classifié les isothermes en six types différents.

- **Type I:** Ce type d'isotherme est caractéristique du remplissage de micropores souvent décrit par une isotherme de Langmuir.
- **Type II:** Ces isothermes sont très répandues, pour des solides non poreux ou macroporeux. Le fait qu'il n'y ait pas de point B clairement identifiable (correspondant au remplissage d'une monocouche.
- **Type III:** Ces isothermes correspondent à des solides non poreux ou macroporeux, caractéristiques de faibles interactions adsorbat/adsorbant comparées aux interactions adsorbant/adsorbant (surface/surface).
- **Type IV:** Cette isotherme caractérise les matériaux mésoporeux dont le diamètre varie entre 2 et 50 nm. elle est compose en 03 parties.
 - a) une condensation monocouche à des pressions relatives faibles.
 - b) une condensation capillaire à des pressions relatives intermédiaire.
 - c) une condensation intra-particule à des pressions relatives élevées.
- **Type V:** Ici il y a remplissage de mésopores et condensation capillaire dans les pores, comme pour le type IV, mais les interactions adsorbat/adsorbant sont plus faibles.
- **Type VI:** Ce type d'isotherme en « marches » est très rare : il ne se rencontre que pour des surfaces très homogènes.

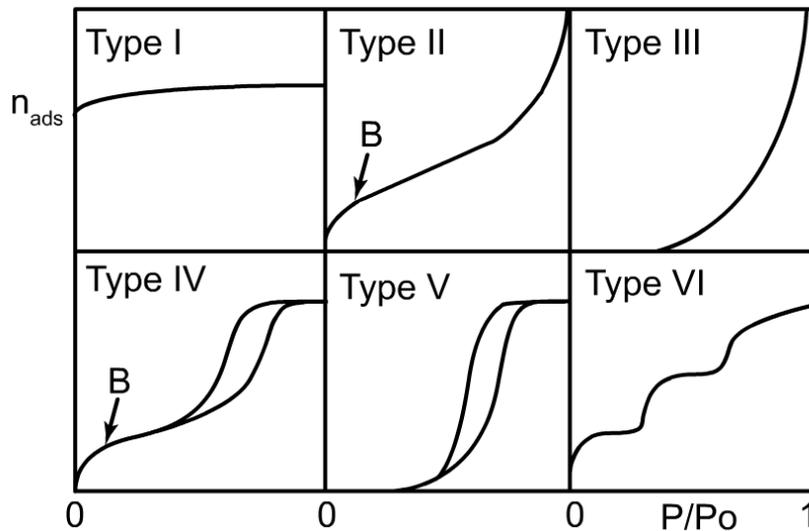


Fig.II.4: Classification généralement admise des isothermes d'adsorption/désorption (Sing, 1985)

La condensation capillaire s'accompagne d'une hystérèse à des pressions relatives au-delà de 0,3 (pression relative à laquelle la monocouche est souvent complète), De Boer (Kimura, Qi, Fukuzumi, Kuga, & Isogai, 2014) a identifié 4 types d'hystérèses qu'il a corrélé à différentes formes de pores. Y compris ces deux types

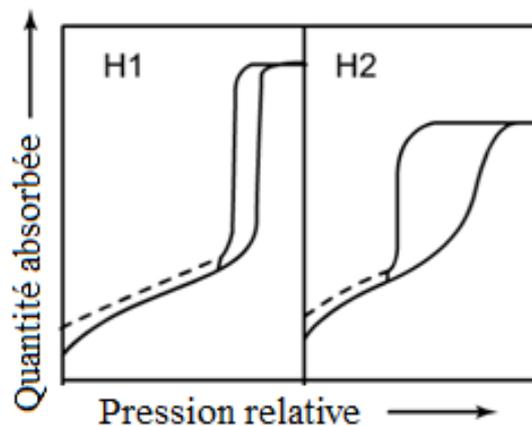


Fig. II.5: Classification des hystérèses d'adsorption/désorption (Kimura et al., 2014)

De manière générale, lorsque l'on atteint un palier à haute pression relative, l'hystérèse est bien due à une condensation capillaire dans des pores (type H1 et H2).

Dans le type H1, les branches d'adsorption et de désorption sont quasiment parallèles. Ce type d'hystérèse se trouve pour des adsorbants ayant une distribution de pores cylindriques.

Lorsque la désorption est très lente à son début (type H2), cela peut être dû à des pores en forme de bouteille et/ou à des pores de formes différentes.

II.2.3.2. Mesure de surface spécifique: théorie BET (Brunauer, Emmett, & Teller, 1938)

La surface spécifique est l'aire totale d'un matériau en comptant la surface externe et la surface constituant la porosité. Elle s'exprime en surface par masse (m²/g) en général et est calculée à l'aide de l'équation BET

$$\frac{1}{V\left(\left(\frac{P_0}{P}\right)-1\right)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad \text{Eq.II.1}$$

V = volume adsorbé par gramme de matériau poreux, à pression p,

V_m = volume de gaz nécessaire pour compléter une monocouche statistique,

P = pression partielle du gaz,

P° = pression de vapeur saturante du gaz à la température de travail (77 K pour l'azote),

C = constante caractéristique de la chaleur d'adsorption de la monocouche.

Sachant également que la surface spécifique BET est la surface occupée par une molécule, multipliée par le nombre de molécules adsorbées, on obtient l'équation:

$$S_{(\text{BET})} = \sigma \frac{V_m N}{V_M} \quad \text{Eq.II.2}$$

σ = surface occupée par une molécule d'adsorbat (16.2 Å² dans le cas de l'azote),

N = nombre d'Avogadro (6,02 10²³ mol⁻¹),

V_m = volume de gaz nécessaire pour compléter une monocouche statistique,

V_M = volume occupé par une mole d'adsorbat

II.2.4 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG), en anglais : thermogravimetric analysis (TGA), est une technique d'analyse thermique qui détermine les pertes de masse que subit la matière au cours de son chauffage (Bellet, Monasse, & Agassant, 2000). Consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps, pour une température ou un profil de température donné.

Cette analyse suppose une bonne précision pour les trois mesures : masse, temps et température. Comme les courbes de variations de masse sont souvent similaires, il faut souvent réaliser des traitements de ces courbes afin de pouvoir les interpréter. La dérivée de ces courbes montre à quels points ces variations sont les plus importantes.

L'ATG est souvent employée dans la recherche et les essais pour déterminer les caractéristiques de matériaux tels que les polymères et les nanocomposites, pour estimer la cinétique d'oxydation en corrosion à haute température, pour déterminer les températures de dégradation, l'humidité absorbée par le matériau, la quantité en composés organiques et inorganiques d'un matériau, le point de décomposition d'un explosif et des résidus de solvants. Un dosage gravimétrique comprend en général les quatre phases suivantes :

- la mesure de la prise d'essai.
- Le traitement de la substance à analyser par voie physique ou chimique afin d'isoler l'élément ou le groupe d'éléments à doser, en totalité sous forme d'un composé défini stable.
- La pesée du composé ainsi obtenu.
- Les calculs



Fig. II.6.Appareil d'analyse ATG

Type d'appareil utilisé: ANALYSEUR. **SETARAM85**, sous air, vitesse de chauffe 5°C/min.

II.2.5. Le magnétomètre à échantillon vibrant – VSM

Le principe de fonctionnement d'un magnétomètre à échantillon vibrant s'appuie sur la loi de Faraday, qui dit que la variation au cours du temps du flux d'induction traversant une bobine induit une différence de potentiel aux bornes de la bobine. Dans un VSM la variation de flux est créée par la variation de l'aimantation d'un échantillon magnétique qui vibre près des bobines de détection., est décrit. Avec cet instrument, des modifications aussi faibles que 10^{-5} à 10^{-6} emu ont été détectées et une stabilité d'une partie sur 10^4 a été atteinte, En plus de permettre des mesures pratiques dans l'électroaimant de laboratoire habituel, cet instrument élimine ou minimise de nombreuses sources d'erreur trouvées dans d'autres méthodes. Simple, peu coûteux et polyvalent, il permet néanmoins de mesurer avec précision le moment magnétique dans un champ magnétisant uniforme en fonction de la température, du champ magnétisant et de l'orientation cristallographique. La conception mécanique et les caractéristiques de fonctionnement détaillées sont présentées. Les applications et les limites de la méthode sont décrites.

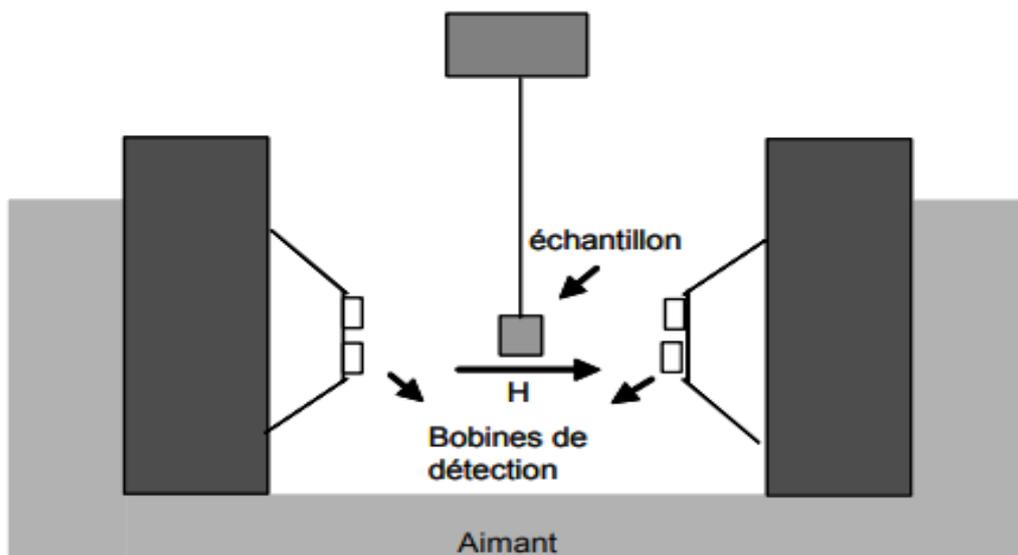


Fig. II.7 Image schématique d'un magnétomètre à l'échantillon vibrant (VSM)

II.2.6. Dispositif d'interféromètre quantique supraconducteur – SQUID

Par rapport au VSM, le SQUID nous permet de déterminer le moment magnétique de l'échantillon en fonction du champ extérieur. Il présente certains avantages, tels que la possibilité d'effectuer des mesures à basse température ou d'augmenter la sensibilité de mesure. Une autre caractéristique du SQUID est la possibilité d'effectuer des mesures dans des champs plus grands, jusqu'à 6T.

Le SQUID nous permet de faire des mesures des cycles d'hystérésis à plusieurs températures et des cycles « Zero Field Cooled –Field Cooled » (ZFC-FC)

Les principales parties qui constituent un SQUID sont présentées dans la figure

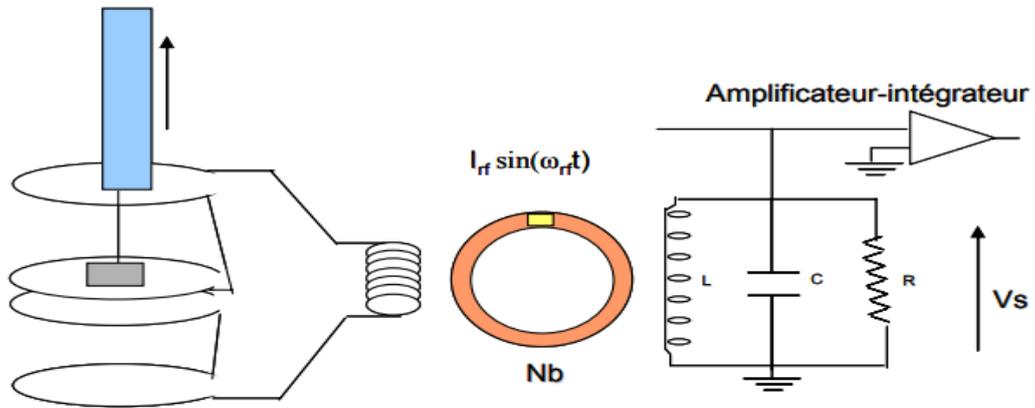


Fig. II.8. Schéma de magnétomètre à SQUID

Anteexperimentat

III. Partie expérimentale

III. 1. Introduction

L'objectif de ce travail est la synthèse des nanocomposites entre les HDLs et les nanoparticules magnétiques dans une seule étape. Pour cette étude on a fait la synthèse des nanoparticules magnétique ensuite on a fait la synthèse des HDL par la méthode de co-précipitation, après sa on à discutée les résultats qui on à obtenue

III. 2. Réactifs et matériaux utilisés

Les réactifs utilisés dans la synthèse de nanocomposite sont les suivants :

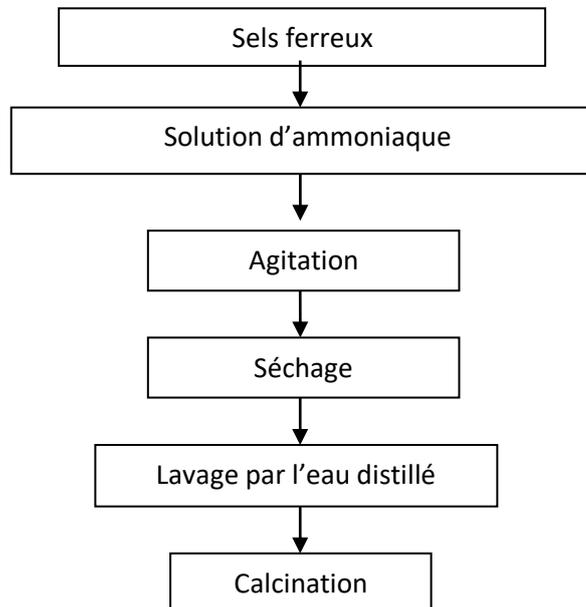
- Hydroxyde de sodium $\text{NaOH} \geq 97\%$ (Aldrich),
- Sels ferreux,
- Hydroxyde d'ammonium (NH_4OH , Cheminova; 34%),
- Sulfate de magnésium $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
- Nitrate d'Aluminium $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$
- Bicarbonate de Sodium
- Ethanol
- Acide sulfurique (H_2SO_4 , Merck; 98.08%),
- L'eau distillée.

Les matériaux utilisés dans la synthèse de nanocomposite sont les suivants :

- Bécher 500 ml
- bécher de 250 ml
- deux burettes de 50 ml
- agitateur magnétique
- pH mètre
- éprouvette de 100 ml
- fiole de 100 ml
- erlenmeyer de 250 ml
- entonnoirs
- papier filtre
- verre à montre
- balance électronique
- spatule

III. 2. 1. Synthèse des nanoparticules magnétiques

Pour la synthèse des nanoparticules magnétique on propose ce plan de travail



III. 2.2. Synthèse de Mg-Al-HDL

Le Mg-Al-HDL a été préparé par une méthode de co-précipitation, en mélangeant une quantité de NaOH avec le de $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, dans une burette (1). Dans la burette (2), on verse 75ml de Mg-SO_4 avec 75 ml de $(\text{Al-NO}_3)_3$ pour un rapport molaire ($\text{Mg/Al} = 2:1$). Le contenu des deux burettes est versé lentement goutte à goutte à 100 ml de l'eau désionisée mise préalablement dans un bécher à sous une agitation vigoureuse à $T=25\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 24h.

Le précipité blanc formé était recristallisé pendant une nuit à $T= 85\text{ }^\circ\text{C}$ suivi par filtration, lavage à l'eau désionisée et séché à $50\text{ }^\circ\text{C}$ pour 5h.

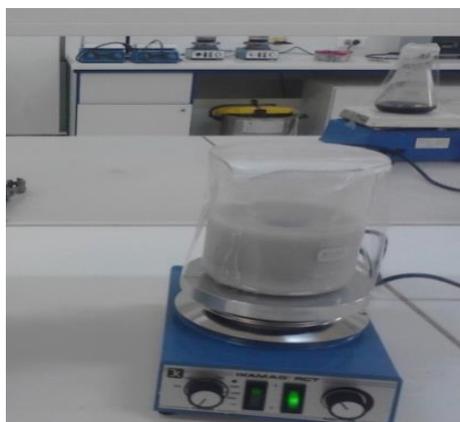


Fig III.1 synthèse de Mg-Al-HDL par la méthode the co-précipitation.

III. 2.3. Synthèse des nanocomposites Fe₃O₄-HDL

Le Mg-Al-HDL a été préparé par la méthode citée au paragraphe (III. 2. 2). La partie magnétique a été préparée in-situ durant la synthèse des HDL, en ajoutant les sels ferreux. Le mélange est laissé sous agitation vigoureuse pendant 24h à température ambiante.

Le précipité gris obtenu a été recristallisé durant 24h à T=85 °C, est filtré, lavé par l'eau déionisée puis séché à 50 °C pendant 5h



Fig.III.2.synthèse des nanocomposites Fe₃O₄-HDL

Résultats & Discussion

III.3.1. Les Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques des nanoparticules MO3, MO4 et MO5 synthétisés et calcinés respectivement à température 200, 350 et 550 °C ont été mesurées par vibrating sample magnetometer (VSM). Les boucles magnétiques d'hystérésis des échantillons indiquent que les différentes nanoparticules synthétisées à différentes températures présentent une magnétisation douce. En comparant les résultats du champ coercitif H_c qui est faible et l'aimantation rémanente M_r qui est élevée avec les résultats trouvés par (Yi, 2014) on confirme le caractère doux de nos nanoparticules magnétique. Quand un champ magnétique externe est appliqué, la phase douce sera facilement alignée dans la direction du champ appliqué car il a une énergie magnéto-cristalline plus petite par rapport à celle de la phase dure. L'aimantation à saturation (M_s) a été obtenue en ajustant la courbe de magnétisation initiale (supérieure à 20 000 Oe) selon la loi de l'approche de la saturation (Maaz, Mumtaz, Hasanain, & Ceylan, 2007).

$$M = M_s - \frac{0.07619 K_{\text{eff}}^2}{M_s H^2} + \chi_p H \quad \text{Eq.III.1}$$

où M est l'aimantation, H est le champ magnétique appliqué, K_{eff} représente la constante d'anisotropie magnétique effective, et le coefficient de 0,07619 est utilisé en raison de l'anisotropie cubique de ferrite et le χ_p représente la susceptibilité paramagnétique en champ élevé (Liu et al., 2006). Dans le cas des nanoparticules magnétiques de Fe_3O_4 , différentes valeurs d'aimantation à saturation ont été rapportées par plusieurs auteurs (Lamaï et al., 2015) (Wernsdorfer, 1996) (Choueikani, 2008). La raison de la diversité de ces résultats est due aux propriétés magnétiques des nanoparticules qui dépendent de la taille des particules et de la méthode de préparation. La valeur de l'aimantation à saturation M_s à la température ambiante de magnétite est de 22.031 emu/g, cette valeur d'aimantation à saturation est assez loin de la valeur théorique de masse magnétite (~ 92 emu / g). Cette valeur plus élevée peut être attribuée à la petite taille de particules avec un désordre de spin de surface négligeable car nous pouvons dire que d'après les études bibliographique, l'aimantation à saturation diminue généralement avec la taille des particules.

Tableau III.1: les mesures d'hystérésis de nanoparticule magnétique a différent température

	Température	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (C)
M03	200 °C	22.031	1.75	42.54
M04	350 °C	0.88	0.12	70
M05	550 °C	0.48	0.054	32.63

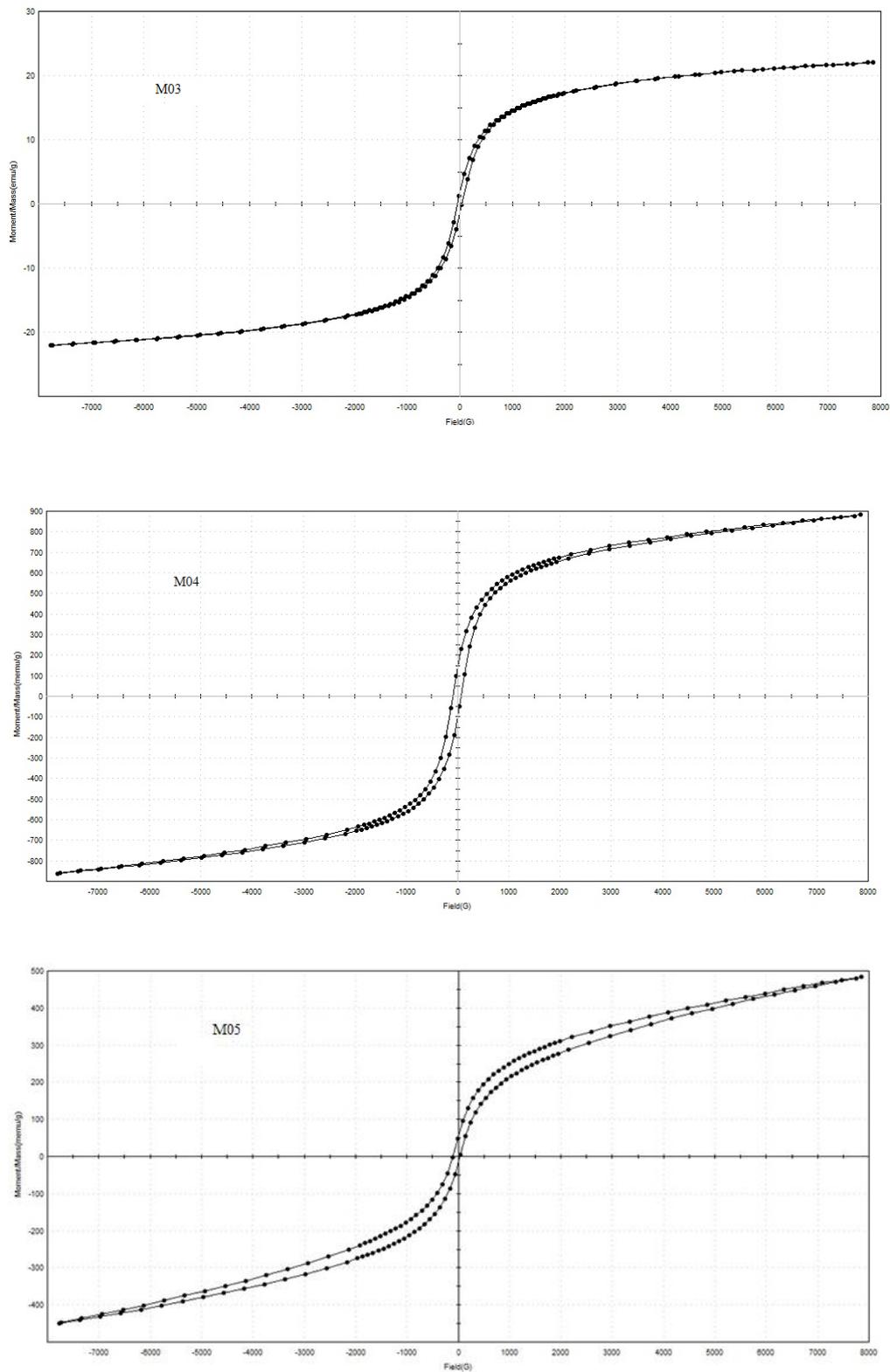


Fig.III.3. Les boucles d'hystérésis de différentes températures

III.3.2. Diffraction des rayons X du Fe_3O_4 -HDL nanocomposite

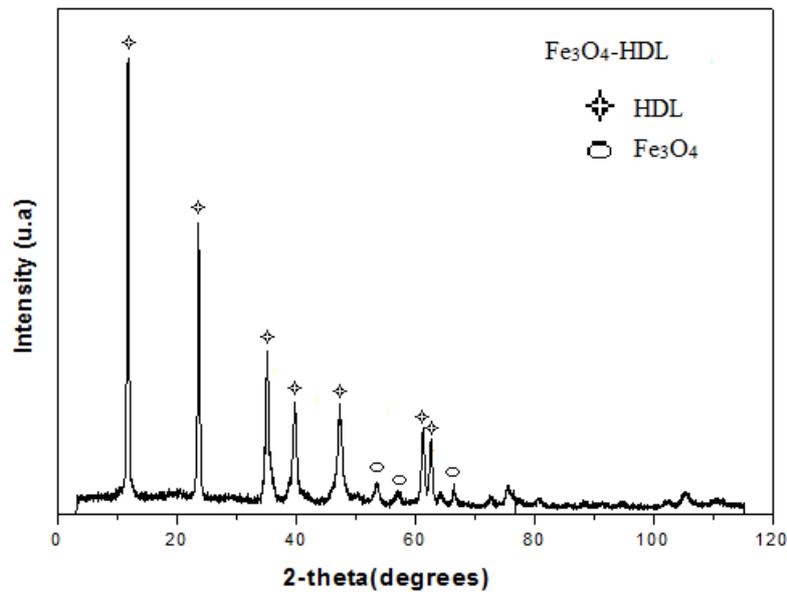


Fig. III-4 : Diffractogrammes de nanocomposite Fe_3O_4 -HDL

Les résultats obtenus des diffractogrammes de rayon X de nanocomposite Fe_3O_4 -HDL sont représentés sur la figure.III-4. Selon les résultats du DRX, il est noté qu'à faible angle (2 theta) les réflexions (003) et (110) sont bien présentes. Ces réflexions caractérisent les phases cristallines des HDL. Selon Allmann et al (R. Allmann. H.H & Lohse. N, 1966), le HDL synthétisé est de symétrie rhomboédrique (R-3m) de type hydrotalcite. La séquence d'empilement des hydroxyles correspond à trois fois la distance entre deux feuillets consécutifs (mode 3R) $c = 22,08\text{Å}$, le paramètre **a**, quant à lui, correspond à la distance intermétallique au sein du feuillet, il est égal à $2,99\text{Å}$.

La distance réticulaire de la raie (003) correspond à la distance interfeuillet, alors que la distance réticulaire de la raie (110) représente la moitié de la distance métal-métal les plus proches voisins dans le feuillet.

Les différents paramètres de la maille du Fe_3O_4 -HDL sont calculés à partir des deux distances réticulaires $d(003)$ et $d(110)$.

Dont la $d(003)$ conduit au calcul du paramètre de maille (c) tel que :

$$c = 3d_{003} \quad \text{Eq IV. 1}$$

Tandis que le paramètre a est obtenu à partir de la raie (110) selon la relation :

$$a = 2 d_{110} \quad \text{Eq IV. 2}$$

Les paramètres de mailles (a) et (c) sont présentés dans le tableau IV-2 :

Tableau III-2 : Paramètre de la maille rhomboédrique de nanocomposite Fe_3O_4 -HDL

Echantillon	d_{003} (Å)	d_{110} (Å)	a (Å)	c (Å)
Nanocomposite Fe_3O_4 -HDL	7,36	1,42	2,99	22,08

les pics qui caractérisent la phase magnétique des nanoparticules Fe_3O_4 sont représentées par les réflexions (220) (311) (400) (442) (511) (440) (Iranizad, Dehghani, & Nadafan, 2014). Selon la figure III.4, le nanocomposite qui on a synthétisé présente les pics (442) et (440) qui caractérisent les nanoparticules magnétiques Fe_3O_4 et les pics (003) (006) (012) (110) et (113) qui caractérisent les HDLs.

III.3.3.Spectroscopie FTIR

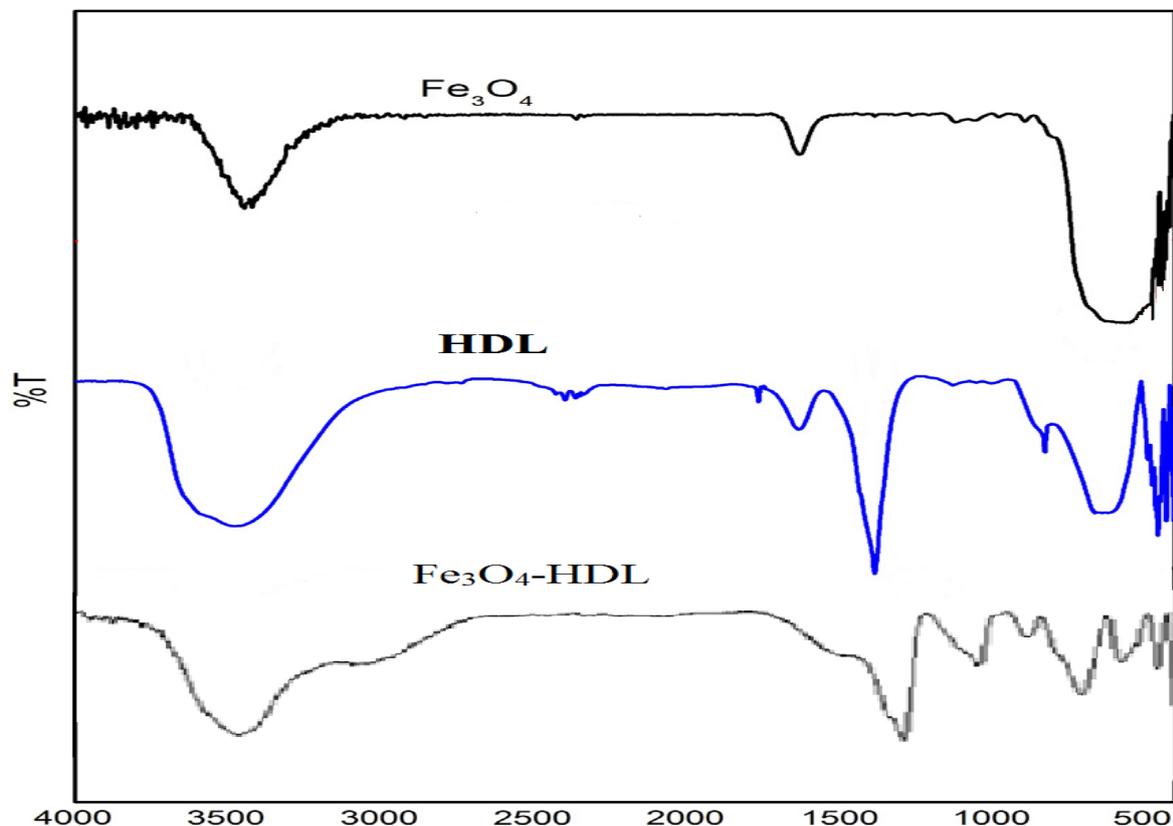


Fig. III.5: Spectroscopie FTIR de nanocomposite Fe_3O_4 -HDL

La figure III.5 présente le spectre infrarouge du Fe_3O_4 , $\text{Mg}_2\text{-Al-CO}_3$ et $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-HDL}$ indiquent une bande caractéristique de vibrations des groupements hydroxyles du feuillet (ν_{OH}) entre (Bruna et al., 2009; Bruna, Pavlovic, Barriga, Cornejo, & Ulibarri, 2006) : de 3400 à 3600 cm^{-1} , et l'intensité et le positionnement de ces bandes dépendent respectivement du taux d'hydratation, de la densité de charge des feuillets. Les bandes de vibration de déformation ($\delta_{\text{H}_2\text{O}}$) des molécules d'eau intercalées et adsorbées ainsi que les bandes caractéristiques de l'anion présent dans l'espace interfoliaire (Benito, Guinea, Labajos, & Rives, 2008; Venugopal, Shivakumara, & Rajamathi, 2007; Z. Xu & Zeng, 2001) sont situées de 2500 à 1000 cm^{-1} (Benito et al., 2008; Venugopal et al., 2007; Z. Xu & Zeng, 2001). Nous notes des bandes situées entre 1350 et 1480 cm^{-1} qui correspondent à la vibration $\nu_{(\text{CO}_3^{2-})}$. Pour les basses fréquences, c'est-à-dire $\nu < 1000\text{ cm}^{-1}$, les vibrations observées sont attribuées au réseau. Nous distinguons les vibrations (de valence $\nu_{\text{M-O}}$ entre le métal et les atomes d'oxygène, ainsi que les vibrations de déformation des liaisons oxygène-métal-oxygène ($\delta_{\text{O-M-O}}$). Ces bandes sont une signature des bandes HDL (Vaysse, 2001). Les nanoparticules magnétiques sont représentées par une bande vers 620 cm^{-1} qui caractérise les vibrations entre Fe-O. La présence de toutes ses bandes confirme qu'on a obtenu un nanocomposite de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-HDL}$.

III.3.4. Analyses thermogravimétrique

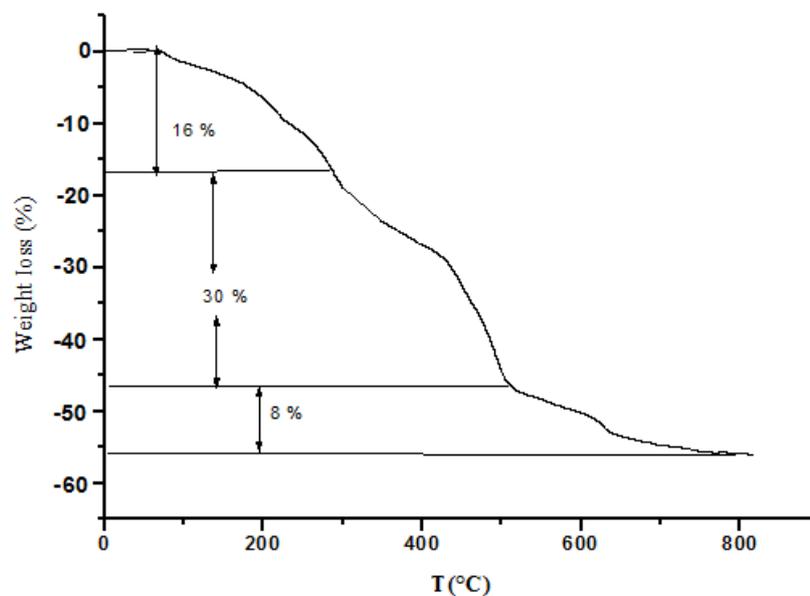


Fig. III.6 : Thermogravimétrie de nanocomposite

L'analyse thermogravimétrique des HDL synthétisées est présentée à la figure IV.4. Tous les modèles TGA sont caractérisés par une perte de poids d'environ 16% due à la perte d'eau inter couche dans la plage de températures de 50 à 250 °C. Pour le Mg-Al-CO₃, la déshydratation a lieu en deux étapes, à 150 et 250°C. Ces étapes peuvent être interprétées comme résultant de la perte d'eau adsorbée et inter couche suivie par de l'eau faiblement liée au carbonate inter couche. Le carbonate intercalaire à environ 30% est libéré sous forme de CO₂ entre 250°C et 550°C. La perte de masse totale à 750°C était de 8%, ce qui entraînait l'élimination de l'anion nitrate et la formation d'oxydes métalliques.

III.3.5. Isotherme N₂-sorption de nanocomposite Fe₃O₄-HDL

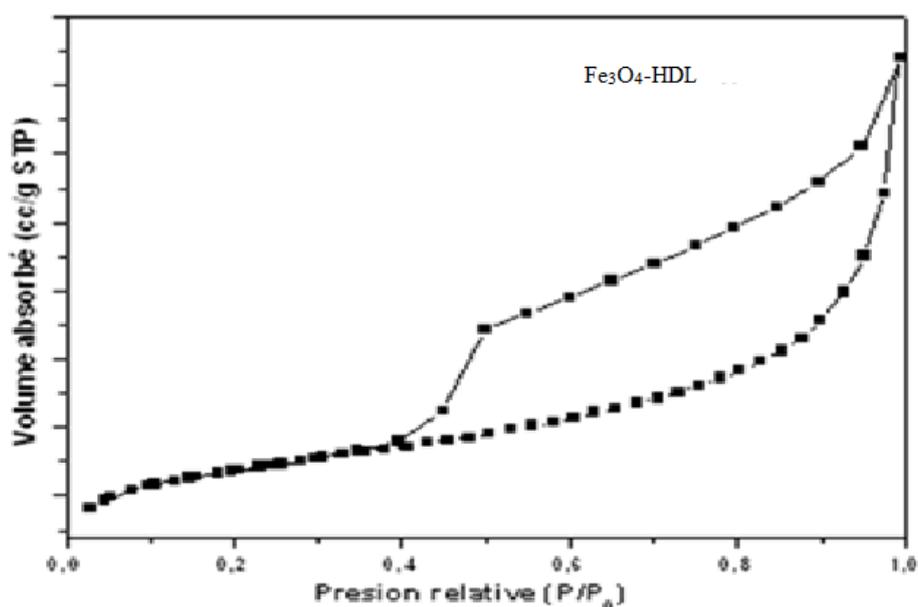


Fig. III.7: Isotherme d'adsorption- désorption de N₂ pour nanocomposite Fe₃O₄-HDL

La texture des milieux poreux est identifiée par adsorption Fe₃O₄-HDL – désorption physique du diazote (N₂) à sa température de liquéfaction (77K) à la surface du solide préalablement dégazé afin d'éliminer toutes traces d'eau et de CO₂.

L'isotherme d'adsorption-désorption d'azote à 77K de notre nanocomposite Fe₃O₄-Mg-Al-HDL est présentée dans la (figure III.7). Elle est similaire à celles enregistrées pour les composés de type hydroxydes doubles lamellaires. (Bharadwaj et al., 2002) L'hystérésis est de type II qui caractérise la forme des pores en bouteille et/ou à des pores de formes différentes. La position du point d'inflexion «B» dans l'intervalle des pressions relatives faible $P/P_0 < 0.1$ indique une faible affinité de l'adsorbat (N₂) et l'adsorbant (HDL). La boucle d'hystérésis se produit lors de la désorption. La surface spécifique du nanomatériau synthétisé est d'environ de 100 m²/g et diamètre de pore de 6,206 nm.

Conclusion Générale

CONCLUSION GENERALE

Le but de ce travail était d'améliorer les propriétés physiques des HDLs en les associant avec les nanoparticules magnétiques.

- ❖ Une étude sur l'effet de la température sur les propriétés structural et magnétique de la nanoparticule synthétisée a été effectuée. Les résultats obtenus sont présentés ci-dessous.

Il a été démontré que à la température 250 °C, les nanoparticules magnétique préserve son magnétisme ;

A 350 °C les nanoparticules magnétiques changent de phase cristalline de lamagnétite à l'hématite.

Plus de 550 °C les nanoparticules perdent leur propriétés magnétique est deviennent diamagnétique.

- ❖ En deuxième étape de travail, les HDLs magnétiques ont été synthétisés par la méthode de co-précipitation en une seule étape pour obtenir un nanocomposite $Fe_3O_4 / MgAl-HDL$
- ❖ D'après les résultats obtenus par la diffraction des rayons X, la synthèse du nanocomposite a été réalisé, la présence des différentes réflexions qui caractérisent soit les phases cristallines des HDL, soit les pics qui caractérisent la structure magnétique de la phase magnétite.
- ❖ Le spectre infrarouge est utilisé pour confirmer les résultats du DRX, les bandes d'adsorptions qui caractérise les HDL et les nanoparticules magnétiques sont tous présent. Les bandes d'adsorption de groupement d'hydroxyles vers 3500cm^{-1} , les bandes de vibration d'élongation des carbonates vers 1350cm^{-1} et les bandes vers 750cm^{-1} relative à la vibration du Fe-O du Fe_3O_4
- ❖ L'isotherme d'adsorption et désorption de N_2 du HDL magnétique est de type II selon la classification de l'IUPAC. Ce type d'isotherme caractérise les argiles anioniques. L'hystérésis de nanocomposite est de type II qui caractérise la forme des pores en bouteille. La surface spécifique du nanomatériaux synthétisé est d'environ de $100\text{m}^2/\text{g}$ et diamètre de pore de $6,206\text{nm}$

Référence:

- Bazine, A., & Ferah, M. S. (2017). *Elaboration par sol-gel et caractérisation d'oxyde métallique (type: α -Fe₂O₃) aux propriétés photocatalytiques*. جامعة الإخوة مننتور يقسنطينة.
- Bellet, M., Monasse, B., & Agassant, J.-F. (2000). Simulation numérique des procédés de soufflage. *Techniques de l'Ingénieur, AM*, 3705.
- Bellotto, M., Rebours, B., Clause, O., Lynch, J., Bazin, D., & Elkaïm, E. (1996). A reexamination of hydroxalite crystal chemistry. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(20), 8527-8534.
- Benito, P., Guinea, I., Labajos, F., & Rives, V. (2008). Microwave-assisted reconstruction of Ni, Al hydroxalite-like compounds. *Journal of Solid State Chemistry*, 181(5), 987-996.
- Bezencenet, O. (2008). *Propriétés et couplage d'échange dans le système modèle: Co/ α -Fe₂O₃ (0001)*. Paris 6.
- Bharadwaj, R., Mehrabi, A., Hamilton, C., Trujillo, C., Murga, M., Fan, R., . . . Thompson, A. (2002). Structure–property relationships in cross-linked polyester–clay nanocomposites. *Polymer*, 43(13), 3699-3705.
- Braterman, P., Xu, Z., & Yarberr, F. (2004). Handbook of layered materials. *Editor, SM Auerbach and KA Carrado and PK Dutta, Marcel Dekker, New York, NY, USA*.
- Bruna, F., Celis, R., Pavlovic, I., Barriga, C., Cornejo, J., & Ulibarri, M. (2009). Layered double hydroxides as adsorbents and carriers of the herbicide (4-chloro-2-methylphenoxy) acetic acid (MCPA): systems Mg–Al, Mg–Fe and Mg–Al–Fe. *Journal of hazardous materials*, 168(2-3), 1476-1481.
- Bruna, F., Pavlovic, I., Barriga, C., Cornejo, J., & Ulibarri, M. (2006). Adsorption of pesticides carbetamide and metamitron on organohydroxalite. *Applied Clay Science*, 33(2), 116-124.
- Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309-319.
- Callister, W. D., & Rethwisch, D. G. (2007). *Materials science and engineering: an introduction* (Vol. 7): John Wiley & Sons New York.
- Cesar, I., Kay, A., Gonzalez Martinez, J. A., & Grätzel, M. (2006). Translucent thin film Fe₂O₃ photoanodes for efficient water splitting by sunlight: nanostructure-directing effect of Si-doping. *Journal of the American Chemical Society*, 128(14), 4582-4583.
- Charradi, K., Gondran, C., Moutet, J.-C., Forano, C., Vanessa, P., & Christine, M. (2010). *Contribution des argiles ferrifères à l'élaboration de biocapteurs ampérométriques: Etude de l'interaction de l'Hémoglobine avec des Argiles et des Hydroxydes Doubles Lamellaires*. Université Joseph-Fourier-Grenoble I.
- Chen, J., Xu, L., Li, W., & Gou, X. (2005). α -Fe₂O₃ nanotubes in gas sensor and lithium-ion battery applications. *Advanced Materials*, 17(5), 582-586.
- Choueikani, F. (2008). *Étude des potentialités de couches minces sol-gel dopées par des nanoparticules magnétiques pour la réalisation de composants magnéto-optiques intégrés*.
- Cornell, R. M., & Schwertmann, U. (2003). *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*: John Wiley & Sons.
- Costantino, U., Marmottini, F., Nocchetti, M., & Vivani, R. (1998). New Synthetic Routes to Hydroxalite-Like Compounds– Characterisation and Properties of the Obtained Materials. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 1998(10), 1439-1446.
- Cudennec, Y., & Lecerf, A. (2005). Topotactic transformations of goethite and lepidocrocite into hematite and maghemite. *Solid State Sciences*, 7(5), 520-529.
- De Roy, A. (1990). *Synthèse et caractérisation de composés de type hydroxalite: mesure de la conductivité ionique*.
- De Roy, A., & Besse, J. (1989). Conductivité ionique de composés de type hydroxalite. *Solid State Ionics*, 35(1-2), 35-43.

- De Roy, A., Besse, J., & Bondot, P. (1985). Structural approach and conductivity of lamellar hydroxides $Zn_2Cr(OH)_6 \cdot xH_2O$ ($x = \text{anion}$) by xanes, exafs and X-ray diffraction. *Materials research bulletin*, 20(9), 1091-1098.
- Du Trémolet De Lacheisserie, E. (2000). Magnétisme, I-Fondements. *Les Ulis (France): EDP Sciences*.
- Du Trémolet de Lacheisserie, E., Gignoux, D., & Schlenker, M. (2003). Magnetism/edited by Etienne du Trémolet de Lacheisserie, Damien Gignoux, Michel Schlenker: Norwell, Mass.: Kluwer Academic Publishers.
- Dupin, J.-C., Martinez, H., Guimon, C., Dumitriu, E., & Fehete, I. (2004). Intercalation compounds of Mg–Al layered double hydroxides with dichlophenac: different methods of preparation and physico-chemical characterization. *Applied Clay Science*, 27(1-2), 95-106.
- El Mendili, Y. (2011). *Etude des propriétés structurales et magnétiques de nanoparticules de maghémite dispersées dans une matrice de silice*.
- Foudia, M. (2018). *Contribution à l'étude du rôle de l'eau de structure dans le mécanisme de formation de $\alpha\text{-PbO}_2$* .
- Grégoire, B. (2012). *Relation Composition-Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires: Effets de la charge du feuillet et de la nature de l'anion interfoliaire*. Université de Lorraine.
- Hanson, M. (1991). The frequency dependence of the complex susceptibility of magnetic liquids. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 96(1-3), 105-113.
- Hermanek, M., Zboril, R., Medrik, I., Pechousek, J., & Gregor, C. (2007). Catalytic efficiency of iron (III) oxides in decomposition of hydrogen peroxide: competition between the surface area and crystallinity of nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 129(35), 10929-10936.
- Iranizad, E. S., Dehghani, Z., & Nadafan, M. (2014). Nonlinear optical properties of nematic liquid crystal doped with different compositional percentage of synthesis of Fe_3O_4 nanoparticles. *Journal of Molecular Liquids*, 190, 6-9.
- Jeon, Y., Moon, J., Lee, G., & Park, J. (2006). Magnetic properties of Ni nanoparticles. *International Journal of Modern Physics B*, 20(25n27), 4390-4394.
- Juang, R.-S., Lin, S.-H., & Tsao, K.-H. (2002). Mechanism of sorption of phenols from aqueous solutions onto surfactant-modified montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 254(2), 234-241.
- Jurgons, R., Seliger, C., Hilpert, A., Trahms, L., Odenbach, S., & Alexiou, C. (2006). Drug loaded magnetic nanoparticles for cancer therapy. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18(38), S2893.
- Kelly, A. (2012). *Concise encyclopedia of composite materials*: Elsevier.
- Kimura, M., Qi, Z.-D., Fukuzumi, H., Kuga, S., & Isogai, A. (2014). Mesoporous structures in never-dried softwood cellulose fibers investigated by nitrogen adsorption. *Cellulose*, 21(5), 3193-3201.
- Kohjiya, S., Sato, T., Nakayama, T., & Yamashita, S. (1981). Polymerization of propylene oxide by calcined synthetic hydrotalcite. *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*, 2(3), 231-233.
- Lakraimi, M., Legrouri, A., Barroug, A., De Roy, A., & Besse, J. P. (2000). Preparation of a new stable hybrid material by chloride–2, 4-dichlorophenoxyacetate ion exchange into the zinc–aluminium–chloride layered double hydroxide. *Journal of Materials Chemistry*, 10(4), 1007-1011.
- Lam, U. T., Mammucari, R., Suzuki, K., & Foster, N. R. (2008). Processing of iron oxide nanoparticles by supercritical fluids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(3), 599-614.
- Lamaï, N., Royer, F., Matibeye, A., Saka, G., Chatelon, J., Jamon, D., . . . Rousseau, J. (2015). Etude des propriétés magnéto-optiques des couches minces à base de ferrite de cobalt obtenues par voie sol-gel. *Afrique Science: Revue Internationale des Sciences et Technologie*, 11(1), 96-101.
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9), 1361-1403.

- Li, B., He, J., Evans, D. G., & Duan, X. (2004). Inorganic layered double hydroxides as a drug delivery system—intercalation and in vitro release of fenbufen. *Applied Clay Science*, 27(3-4), 199-207.
- Li, C., Wang, G., Evans, D. G., & Duan, X. (2004). Incorporation of rare-earth ions in Mg–Al layered double hydroxides: intercalation with an [Eu (EDTA)]– chelate. *Journal of Solid State Chemistry*, 177(12), 4569-4575.
- Liao, M.-H., & Chen, D.-H. (2002). Characteristics of magnetic nanoparticles-bound YADH in water/AOT/isooctane microemulsions. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 18(1-3), 81-87.
- Liu, B. H., Ding, J., Dong, Z., Boothroyd, C., Yin, J., & Yi, J. (2006). Microstructural evolution and its influence on the magnetic properties of CoFe₂O₄ powders during mechanical milling. *Physical Review B*, 74(18), 184427.
- Lübbe, A. S., Bergemann, C., Riess, H., Schriever, F., Reichardt, P., Possinger, K., . . . Gürtler, R. (1996). Clinical experiences with magnetic drug targeting: a phase I study with 4'-epidoxorubicin in 14 patients with advanced solid tumors. *Cancer research*, 56(20), 4686-4693.
- Maaz, K., Mumtaz, A., Hasanain, S., & Ceylan, A. (2007). Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nanoparticles prepared by wet chemical route. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 308(2), 289-295.
- Marchi, A., & Apesteguia, C. (1998). Impregnation-induced memory effect of thermally activated layered double hydroxides. *Applied Clay Science*, 13(1), 35-48.
- Miyata, S. (1977). Kagaku Gijutsushi MOL. 1977, 15, 32– 37.[CAS](2). *Industrial use of hydrotalcite-like compounds Miyata, Shigeo Kagaku Gijutsushi MOL*, 15(10), 32-37.
- Mostarihi, R. (2006). *Elaboration de phases hydroxydes doubles lamellaires intercalant des anions sulfates: étude de leur évolution structurale, thermique et hygrométrique*. Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II.
- Mousty, C., Therias, S., Forano, C., & Besse, J.-P. (1994). Anion-exchanging clay-modified electrodes: synthetic layered double hydroxides intercalated with electroactive organic anions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 374(1-2), 63-69.
- Nakagawa, Y., Tamura, M., & Tomishige, K. (2014). Catalytic materials for the hydrogenolysis of glycerol to 1, 3-propanediol. *Journal of materials chemistry A*, 2(19), 6688-6702.
- Nakayama, H., Wada, N., & Tshako, M. (2004). Intercalation of amino acids and peptides into Mg–Al layered double hydroxide by reconstruction method. *International journal of pharmaceutics*, 269(2), 469-478.
- Neuberger, T., Schöpf, B., Hofmann, H., Hofmann, M., & Von Rechenberg, B. (2005). Superparamagnetic nanoparticles for biomedical applications: possibilities and limitations of a new drug delivery system. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 293(1), 483-496.
- Newman, S. P., & Jones, W. (1999). Comparative study of some layered hydroxide salts containing exchangeable interlayer anions. *Journal of Solid State Chemistry*, 148(1), 26-40.
- Oriakhi, C. O., Farr, I. V., & Lerner, M. M. (1997). Thermal characterization of poly (styrene sulfonate)/layered double hydroxide nanocomposites. *Clays and Clay Minerals*, 45(2), 194-202.
- Ouahes, R. (1990). *JP Eberhart Analyse Structurale et Chimique des Matériaux*. Dunod, Paris, 1989 (in French), xiv+ 614 pp. Price FF 400. ISBN: 2.04. 018797.9. *Clay Minerals*, 25(2), 245-245.
- Pauling, L., & Hendricks, S. B. (1925). The crystal structures of hematite and corundum. *Journal of the American Chemical Society*, 47(3), 781-790.
- Petr, J., Teste, B., Descroix, S., Siaugue, J. M., Gareil, P., & Varenne, A. (2010). Separation of α -lactalbumin grafted-and non-grafted maghemite core/silica shell nanoparticles by capillary zone electrophoresis. *Electrophoresis*, 31(16), 2754-2761.
- R. Allmann. H.H, & Lohse. N. (1966). *Jhb. Miner. Mh*(6), 161.
- Rabias, I., Tsitrouli, D., Karakosta, E., Kehagias, T., Diamantopoulos, G., Fardis, M., . . . Zouridakis, N. (2010). Rapid magnetic heating treatment by highly charged maghemite nanoparticles on Wistar rats exocranial glioma tumors at microliter volume. *Biomicrofluidics*, 4(2), 024111.

- Rachid, M. (1968). *The crystal structure of pyroaurite*. 24. (7)
- Radoslovich, E. (1963). The cell dimensions and symmetry of layer-lattice silicates IV. Interatomic forces. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 48(1-2), 76-99.
- Reibold, M., Paufler, P., Levin, A., Kochmann, W., Pätzke, N., & Meyer, D. (2006). Materials: Carbon nanotubes in an ancient Damascus sabre. *Nature*, 444(7117), 286.
- Reichle, W. T. (1986). Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite). *Solid State Ionics*, 22(1), 135-141.
- Rives, V. (2001). *Layered double hydroxides: present and future*: Nova Publishers.
- Rives, V., & Ulbarri, M. a. A. (1999). Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates. *Coordination Chemistry Reviews*, 181(1), 61-120.
- Sato, T., Fujita, H., Endo, T., Shimada, M., & Tsunashima, A. (1988). Synthesis of hydrotalcite-like compounds and their physico-chemical properties. *Reactivity of Solids*, 5(2-3), 219-228.
- Serna, C. J., White, J. L., & Hem, S. L. (1977). Hydrolysis of aluminum-tri-(sec-butoxide) in ionic and nonionic media. *Clays and Clay Minerals*, 25(6), 384-391.
- Sharrock, M., & Bodnar, R. (1985). Magnetic materials for recording: An overview with special emphasis on particles. *Journal of Applied Physics*, 57(8), 3919-3924.
- Sing, K. S. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and applied chemistry*, 57(4), 603-619.
- Sourty, E., Ryan, D., & Marchessault, R. (1998). Characterization of magnetic membranes based on bacterial and man-made cellulose. *Cellulose*, 5(1), 5-17.
- Sun, Z., Yuan, H., Liu, Z., Han, B., & Zhang, X. (2005). A highly efficient chemical sensor material for H₂S: α -Fe₂O₃ nanotubes fabricated using carbon nanotube templates. *Advanced Materials*, 17(24), 2993-2997.
- Suzuki, E., Okamoto, M., & Ono, Y. (1989). Catalysis by interlayer anions of a synthetic hydrotalcite-like mineral in a halide exchange between organic halides. *Chemistry Letters*, 18(8), 1485-1486.
- Tabaja, N. (2015). *Nanoparticules d'oxydes de fer et de ferrites obtenues par nano-réplication: réactivité chimique et application en dépollution des eaux*. Université Pierre et Marie Curie-Paris VI.
- Takafuji, M., Ide, S., Ihara, H., & Xu, Z. (2004). Preparation of poly (1-vinylimidazole)-grafted magnetic nanoparticles and their application for removal of metal ions. *Chemistry of materials*, 16(10), 1977-1983.
- Taylor, H. (1973). Crystal structures of some double hydroxide minerals. *Mineralogical Magazine*, 39(304), 377-389.
- Teja, A. S., & Koh, P.-Y. (2009). Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. *Progress in crystal growth and characterization of materials*, 55(1-2), 22-45.
- Thevenot, F., Szymanski, R., & Chaumette, P. (1989). Preparation and characterization of Al-rich Zn-Al hydrotalcite-like compounds. *Clays and Clay Minerals*, 37(5), 396-402.
- Uddin, M. A., Tsuda, H., Wu, S., & Sasaoka, E. (2008). Catalytic decomposition of biomass tars with iron oxide catalysts. *Fuel*, 87(4-5), 451-459.
- Van der Pol, A., Mojet, B., Van de Ven, E., & De Boer, E. (1994). Ordering of intercalated water and carbonate anions in hydrotalcite. An NMR study. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(15), 4050-4054.
- Vaysse, C. (2001). *Caractérisation structurale d'hydroxydes doubles lamellaires contenant des anions oxométallates (Mo, W) ou acrylate intercalés*. Université Sciences et Technologies-Bordeaux I.
- Venugopal, B., Shivakumara, C., & Rajamathi, M. (2007). A composite of layered double hydroxides obtained through random costacking of layers from Mg-Al and Co-Al LDHs by delamination-restacking: Thermal decomposition and reconstruction behavior. *Solid state sciences*, 9(3-4), 287-294.

- Vial, S. (2005). *Immobilisation d'enzymes dans des hydroxydes doubles lamellaires. Réalisation de biocapteurs pour la détection de polluants organiques*. Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II.
- Wei, M., Shi, S., Wang, J., Li, Y., & Duan, X. (2004). Studies on the intercalation of naproxen into layered double hydroxide and its thermal decomposition by in situ FT-IR and in situ HT-XRD. *Journal of Solid State Chemistry*, 177(7), 2534-2541.
- Wernsdorfer, W. (1996). *Magnétométrie à micro-SQUID pour l'étude de particules ferromagnétiques isolées aux échelles*.
- Whilton, N. T., Vickers, P. J., & Mann, S. (1997). Bioinorganic clays: synthesis and characterization of amino-andpolyamino acid intercalated layered double hydroxides. *Journal of Materials Chemistry*, 7(8), 1623-1629.
- Williamson, D., Venturini, E., Graham, R., & Morosin, B. (1986). Morin transition of shock-modified hematite. *Physical Review B*, 34(3), 1899.
- Xu, Z., & Zeng, H. (2001). Ionic interactions in crystallite growth of comgal-hydrotalcite-like compounds. *Chemistry of Materials*, 13(12), 4555-4563.
- Xu, Z. P., & Lu, G. Q. (2005). Hydrothermal synthesis of layered double hydroxides (LDHs) from mixed MgO and Al₂O₃: LDH formation mechanism. *Chemistry of materials*, 17(5), 1055-1062.
- Yi, F. (2014). Magnetic properties of hard (CoFe₂O₄)–soft (Fe₃O₄) composite ceramics. *Ceramics International*, 40(6), 7837-7840.

يهدف هذا العمل إلى تخليق المركبات النانوية المغناطيسية من HDLs والجسيمات النانوية المغناطيسية في خطوة واحدة. في الخطوة الأولى ، نحن مهتمون بتوليف الجسيمات النانوية المغناطيسية ودراسة تأثير درجة الحرارة على الخواص التركيبية والمغناطيسية للجسيمات النانوية المركبة. في المرحلة الثانية من العمل ، نحن نركز على طريقة خطوة واحدة للجسيمات النانوية المغناطيسية و HDL للحصول على مركبات نانوية من النوع Fe_3O_4 -MgAl-HDL. تم استخدام تقنيات توصيف مختلفة لتحديد الخواص التركيبية والتركيبية والفيزيائية للمركبات النانوية المغناطيسية. وفقاً للنتائج التي تم الحصول عليها ، تم إجراء تخليق Fe_3O_4 -HDL nanocomposite ، بوجود انعكاسات مختلفة تميز المراحل البلورية HDL. يؤكد مطيافية FTIR نتيجة XRD ، من خلال ظهور نطاقات مختلفة تحدد مواد HDL والجسيمات النانوية المغناطيسية. الأيزوثرم متساوي الحرارة والتخدير من النوع الثاني ، الذي يميز على التوالي الطين الأيوني وشكل المسام في شكل زجاجة. السطح المحدد حوالي $100 \text{ م}^2/\text{جم}$ وقطر المسام 6,20 نانومتر.

الكلمات المفتاحية : HDL : هيدروكسيدات صفائحية مزدوجة , Fe_3O_4 : الجسيمات النانوية المغناطيسية (المغنتيت) ,

Fe_3O_4 -HDL: مركب نانوي مغناطيسي

Résumé

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à la synthèse des nanocomposite à partir des HDLs et nanoparticules magnétiques en une seule étape. En première étape, on s'intéresse à la synthèse des nanoparticules magnétiques et à l'étude de l'effet de la température sur les propriétés structurales et magnétiques de ses nanoparticules synthétisées. En deuxième étape de travail, on s'intéresse à la méthode de synthèse des nanoparticules magnétiques avec les HDLs en une seule étape pour obtenir des nanocomposites de type Fe_3O_4 -MgAl-HDL. Différentes techniques de caractérisations telles que le DRX, FTIR et N_2 adsorption-désorption ont été utilisées pour la détermination des propriétés structural, textural et physiques des nanocomposites magnétiques. D'après les résultats obtenus la synthèse du nanocomposite Fe_3O_4 -HDL a été réalisée, la présence des différentes réflexions qui caractérisent les phases cristallines des HDL. La spectroscopie FTIR confirme le résultat de la DRX par l'apparition de différentes bandes identifiant les matériaux HDL et les nanoparticules magnétiques. L'isotherme d'adsorption et l'hystérésis sont de type II qui caractérise respectivement les argiles anioniques et la forme des pores en bouteille. La surface spécifique du nanocomposite est de l'ordre de $100 \text{ m}^2/\text{g}$ et le diamètre de pore 6,20 nm.

Mots clés : HDL, Fe_3O_4 , Fe_3O_4 -HDL.

Abstract

This work aims on the synthesis of magnetic nanocomposites from LDHs and magnetic nanoparticles in one pot synthesis. In the first step, we are interested in the synthesis of magnetic nanoparticles and the study of the effect of temperature on the structural and magnetic properties of the synthesized nanoparticles. In the second stage of the work, we are focused on the one pot synthesis method of magnetic nanoparticles and LDHs to obtain Fe_3O_4 -MgAl-LDH type nanocomposites. Various characterization techniques have been used to determine the structural, textural and physical properties of magnetic nanocomposites. According to the results obtained, the synthesis of the Fe_3O_4 -LDH nanocomposite was carried out, the presence of the different reflections which characterize the LDH crystalline phases. The FTIR spectroscopy confirms the XRD result, by the appearance of different bands that identify the LDH materials and magnetic nanoparticles. The adsorption isotherm and the hysteresis are of type II, which characterizes respectively the anionic clays and the shape of the pores in bottle form. The specific surface is around $100 \text{ m}^2/\text{g}$ and pore diameter c.a 6.20 nm.

Keywords: LDH: Fe_3O_4 , Fe_3O_4 -LDH.

