

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DÉMOCRATIQUE
ET POPULAIRE**



**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**



UNIVERSITÉ KASDI MERBAH OUARGLA

Faculté des sciences appliquées

Département de Génie des procédés

Mémoire

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences et Technologies

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie pétrochimique

Présenté Par : DABBIA Refaida et BEN ALI Khouloud

Thème :

Synthèse verte des pérovskites et leurs applications

Devant le jury composé de :

Belguidoum Mahdi (UKM Ouargla) Examineur

Pr. Ghiaba Zineb (UKM Ouargla) Président

MCA BenFerdjallah Said (UKM Ouargla) Encadreur

Tarfaoui Nesrine (UKM Ouargla) Co-encadreuse

Année Universitaire: 2025/2026



Remerciements

Le Très-Haut a dit : « Allah élève en degrés ceux d'entre vous qui ont cru et ceux qui ont reçu le savoir ».

Louange à Allah, détenteur de la puissance immense et de la grâce infinie, louange à Allah, au noble visage et à la générosité sans limites.

Louange à Toi jusqu'à ce que Tu sois satisfait, louange à Toi lorsque Tu es satisfait, et louange à Toi après la satisfaction.

Que la paix et la bénédiction soient sur le plus noble des messagers, Muhammad, ainsi que sur sa famille et ses compagnons.

Celui qui ne remercie pas les gens ne remercie pas Allah.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à toute personne qui, de près ou de loin, a contribué à la réalisation de ce travail et à la résolution des difficultés rencontrées.

*J'adresse mes sincères remerciements à l'enseignant **BenFerdjallah Said**, directeur de ce travail, pour ses orientations précieuses, ses conseils et son soutien constant.*

*Je remercie également Mme **Tarfaoui Nesrine**, co-encadrante, pour son accompagnement et son soutien tout au long de ce travail.*

*J'exprime aussi ma reconnaissance à la professeur **Ghiaba Zineb** pour avoir accepté de faire partie du jury de soutenance, ainsi qu'au professeur **Belguidoum Mahdi** pour avoir accepté cette mission.*

Je remercie également l'ensemble des enseignants ayant contribué à ma formation académique tout au long de mon parcours universitaire.

Mes remerciements s'adressent aussi à tout le personnel de la faculté, enseignants et administrateurs.

Enfin, j'adresse mes sincères remerciements à ma famille et à mes collègues de promotion

DEDICACE

Louange à Allah qui m'a permis de mener à bien ce travail, de surmonter les difficultés et d'avancer jusqu'à cet accomplissement. À Lui reviennent toute louange et toute gratitude pour Ses innombrables bienfaits et Sa grâce infinie.

À celui qui a honoré mon nom des plus belles qualités, qui a toujours été mon premier soutien et ma source de force après Allah, à celui qui m'a appris que la réussite ne s'offre pas mais se conquiert par l'effort, le savoir et la persévérance, et qui ne m'a jamais privée de son soutien et de ses encouragements... Mon cher père...

À celle dont Allah a fait une source de miséricorde et de douceur, à ce cœur tendre et à cette source inépuisable d'amour, à celle dont les prières m'ont accompagnée à chaque étape et m'ont donné force et sérénité, à celle qui a adouci mes épreuves par son affection et son étreinte...

Ma chère mère...

À mon pilier et à la sécurité de mes jours, à ceux grâce à qui j'ai toujours trouvé la force d'avancer, à la plus belle part de ma vie et à la lumière de mes yeux...

Mes frères et ma sœur...

À toute ma chère famille, petits et grands, qui m'ont entourée d'amour, de prières et d'encouragements, et qui ont été une part essentielle de chaque réussite que j'ai accomplie...

À mon cher fiancé, merci pour ta présence constante à mes côtés, pour ton soutien, tes encouragements et tes paroles sincères qui m'ont donné l'espoir et la détermination de poursuivre mon chemin. Qu'Allah fasse durer entre nous l'amour, la miséricorde et nous guide vers le bien...

À mes fidèles amis et compagnons de route, ainsi qu'à toutes les personnes qui m'ont tendu la main, soutenue par un mot bienveillant, un conseil sincère ou une prière du cœur... Je vous dédie ce modeste travail, fruit de longues années d'efforts, de travail et de persévérance, en témoignage de ma reconnaissance et de ma profonde gratitude. J'implore Allah de faire de ce travail le début de futurs succès, de le rendre bénéfique et de le bénir. Et louange à Allah, Seigneur de l'univers.



Dabbia Refaida

DEDICACE

Je dédie ce modeste travail à ma très chère mère, source inépuisable d'amour, de tendresse et de soutien. Merci pour tous les sacrifices consentis, pour votre patience, vos encouragements et votre présence constante à mes côtés. Sans vous, ce parcours n'aurait jamais été possible. À mon cher père, pour son amour, sa confiance, ses précieux conseils et son soutien indéfectible tout au long de mes études. Ce travail est le fruit de vos efforts et de votre dévouement. À mes frères et sœurs, pour leur affection, leur soutien et les moments précieux partagés ensemble. Merci d'avoir toujours été présents à mes côtés. À toute ma famille, pour son amour, ses prières et ses encouragements qui m'ont accompagnée à chaque étape de cette aventure. À mes chers amis, pour leur soutien moral, leur présence réconfortante et les précieux moments de partage qui m'ont permis d'avancer avec confiance et détermination. À tous mes enseignants, qui ont contribué à ma formation par leur savoir, leur disponibilité et leur dévouement. Je leur exprime ma profonde gratitude et mon profond respect. Enfin, à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail, j'adresse mes plus sincères remerciements. Je vous dédie ce travail avec toute ma reconnaissance et mon affection

Ben Ali Khouloud



RÉSUMÉ

Dans ce travail, la synthèse verte de pérovskites de type BaBiO_3 et NiAlO_3 a été réalisée à partir de l'extrait de *Citrullus colocynthis*, dans une approche écologique visant à réduire l'utilisation de réactifs chimiques toxiques.

Les extraits végétaux ont été utilisés comme agents réducteurs et stabilisants lors de la synthèse des matériaux à partir des précurseurs chimiques. Par la suite, les échantillons obtenus ont été caractérisés par diverses techniques pour garantir la précision des résultats. L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a été effectuée pour étudier la structure cristalline, tandis que la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (EDX) a été utilisée pour déterminer la morphologie et la composition élémentaire. En outre, les analyses par spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Visible) et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ont été réalisées. L'activité photocatalytique et antibactérienne a été étudiée afin de mettre en évidence les applications potentielles des matériaux préparés, et les résultats ont montré une performance photocatalytique exceptionnelle dans la dégradation du bleu de méthylène sous irradiation solaire, associée à une activité biologique remarquable contre la souche *Escherichia coli*. Ces résultats reflètent l'efficacité de la voie de synthèse verte adoptée dans l'amélioration des propriétés fonctionnelles des pérovskites, confirmant ainsi leur potentiel en tant que solutions durables et efficaces pour des

ABSTRACT

In this work, BaBiO_3 and NiAlO_3 perovskites were prepared by a green synthesis method using *Citrullus colocynthis* extract, within an eco-friendly approach aimed at reducing the use of toxic chemical reagents.

The plant extracts were used as reducing and stabilizing agents during the preparation of the materials from chemical precursors. The obtained samples were then characterized using different techniques such as UV-Visible spectroscopy, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The photocatalytic and antibacterial activity was studied to highlight the potential applications of the prepared materials, and it yielded outstanding photocatalytic performance in methylene blue degradation under solar irradiation, combined with a high biological activity against the *Escherichia coli* strain. These results reflect the efficiency of the green synthesis approach in enhancing the functional properties of perovskites, confirming their potential as sustainable and effective solutions for environmental and biomedical applications

Keywords: green synthesis, BaBiO_3 and NiAlO_3 perovskites, *Citrullus colocynthis* extract, characterization, photocatalysis, antibacterial activity

الملخص

في هذا العمل، تم تحضير البيروفسكايت من نوع BaBiO_3 و NiAlO_3 بطريقة التخليق الأخضر انطلاقاً من مستخلص نبات الحنظل (*Citrullus colocynthis*)، وذلك ضمن مقاربة بيئية تهدف إلى تقليل استخدام المواد الكيميائية السامة .

تم استعمال المستخلصات النباتية كعوامل مختزلة ومثبتة أثناء تحضير المواد انطلاقاً من المواد الأولية الكيميائية. بعد ذلك، تم توصيف العينات المتحصل عليها باستخدام تقنيات مختلفة لضمان دقة النتائج حيث تم إجراء تحليل حيود الأشعة السينية (XRD/DRX) لدراسة البنية البلورية، والمجهر الإلكتروني الماسح (SEM/MEB) مع تحليل تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDX) لتحديد المورفولوجيا والتركيب العنصري، بالإضافة إلى التحليل الطيفي بالأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-Visible)، والتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR).

تم دراسة النشاط التحفيزي الضوئي والنشاط المضاد للبكتيريا، بهدف إبراز الإمكانيات التطبيقية للمواد المحضرة وقد أعطت المواد المحضرة أداءً تحفيزياً ضوئياً متميزاً في تفكيك صبغة الميثيلين الأزرق تحت الإشعاع الشمسي، مُقترناً بنشاط بيولوجي عالٍ ضد سلالة *Escherichia coli*. تعكس هذه النتائج كفاءة المسار الأخضر المعتمد في تعزيز الخصائص الوظيفية للبيروفسكايت، مما يؤكد إمكاناتها كحلول مستدامة وفعالة في التطبيقات البيئية والطبية".

الكلمات المفتاحية: التوليف الأخضر، البيروفسكايت BaBiO_3 و NiAlO_3 ، مستخلص الحنظل (*Citrullus colocynthis*)، التحفيز الضوئي، النشاط المضاد للبكتيريا، التوصيف البلوري والمورفولوجي.

Liste des tableaux

Tableau I.1. Principes et avantages des nanotechnologies.....	4
Tableau I.2. Classification des nanomatériaux selon la dimension.....	9
Tableau II.1. Propriétés physiques et chimiques du colorant bleu de méthylène.....	32
Tableau III.1 : Classification botanique de <i>Citrullus colocynthis</i> (L.) Schrad.....	39
Tableau III.2.1.1 Propriétés physiques et chimiques des substances.....	43
Tableau IV.1. Zones d'inhibition (mm) pour le BaBiO ₃ et le NiAlO ₃ contre <i>E. coli</i> ATCC 25922.....	56

Liste des figures

Fig. I.1. : Les prodigieuses nanotechnologie.....	4
Fig.I.2. La nanotechnologie dans l’agriculture.....	6
Fig.I.3. Les applications médicales de la nanotechnologie.....	7
Fig.I.4. Types des nanoparticules selon leurs dimensions	9
Fig.I.5. Protocoles utilisés pour la synthèse de nanoparticules (a) approche de bas en haut et (b) approche de haut en bas.....	10
Fig.I.6. Différentes méthodes de synthèse des nanoparticules	11
Fig.I.7. Schéma d'un dépôt thermochimique en phase vapeur à paroi chaude.....	13
Fig.I.8. Variété de micro-organismes utilisés pour la synthèse de nanoparticules.....	14
Fig.I.9. Synthèse de nanoparticules par les plantes.....	15
FigureII.1.: Maille élémentaire idéale de la pérovskite simple cubique ABO_3	18
FigureII.2. Maille de la pérovskite simple: mise en évidence de l'octaèdre d'oxygène.....	18
FigureII3.: Arrangements atomiques à l'intérieur de la maille des pérovskites ABO_3 (a)- origine A ; (b)- origine B.....	19
FigureII.4 .: Représentation schématique des processus de transfert de charge (a) et diagramme des niveaux d'énergie (c) dans une cellule solaire à pérovskite.....	27
Figure II.5.: Évolution de l'efficacité de conversion de puissance (PCE) des cellules solaires tandem tout-pérovskite (APTSCs) à double et triple jonction.....	28
Figure II.6: : Architectures des cellules solaires tandem : configuration à deux terminaux (2T) et à quatre terminaux (4T), montrant la cellule supérieure (top subcell), la cellule inférieure (bottom subcell) et la couche d'interconnexion.....	28
Fig. II.7 Structure chimique du bleu de méthylène.....	32
Fig.II.8 Appareil de spectre UV-Visible.....	34

Fig.II.9 Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	36
Figure II.10 Schéma représentant le principe de diffractomètre de rayon X (DRX) par un réseau cristallin	37
FigureIII.1: La plante de la Coloquinte (<i>Citrullus colocynthis</i>) dans son milieu naturel.....	39
Figure III.2 : Schéma morphologique de la plante <i>Citrullus colocynthis</i> (la coloquinte) et ses différentes parties.....	40
FigureIII.3 : Distribution de <i>Citrullus colocynthis</i> sur le continent africain.....	41
FigureIII.4 : Morphologie générale de la plante <i>Citrullus colocynthis</i> et structure chimique de la Colocynthine.....	41
Figure III.5 <i>Citrullus colocynthis</i>	44
Fig.III.6. plante coupée	44
Fig.III.7. plante séchée.....	44
Fig.III.8. Poudre des plantes.....	44
Fig.III.9. extrait végétal.....	45
Fig.III.10. Filtration de l'extrait des plantes.....	45
Fig.III.11. Mélange de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ et BaCl_2	46
FigIII.12 :Le mélange initial de BB avec l'extrait végétal.....	46
Fig.III.13. Centrifugation	46
FigIII.14. Échantillons de particules pérovskites après centrifugation.....	46
Fig .III.15. Pérovskite BB.....	47
Fig III.16. Solutions de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ et $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	47
Fig III.17. Mélange $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ / $\text{Ni}(\text{NO}_3)_3$	47
FigIII.18. :Le mélange initial de AL avec l'extrait végétal.....	48
Fig.III 19. Centrifugation.....	48
FigIII.20. Échantillons de particules pérovskites après centrifugation	48
Fig III.21. Pérovskite AL.....	48

Fig.IV.1. BB avant et après.....	50
Fig.IV.2. AL avant et après.....	50
Fig.IV.3. Cinétique de photodégradation du bleu de méthylène par les pérovskites.....	52
Fig.IV.4. Photocatalyse des particules de Pérovskite BaBiO ₃ (BB).....	52
Fig.IV.6. Photocatalyse des particules de Pérovskite NiAlO ₃ (AL).....	52
Fig.IV.7 Spectre UV-Visible de Pérovskite BaBiO ₃ (BB).....	53
Fig.IV.8 Spectre UV-Visible de Pérovskite NiAlO ₃ (AL).....	53
Fig.IV.9 Spectre FTIR de Pérovskite BaBiO ₃	54
Fig.IV.10 Spectre FTIR de Pérovskite NiAlO ₃	54
Figure IV.11. ..Resultats de l'activité antibactérienne du BaBiO ₃ et le NiAlO ₃ contre Escherichia coli ATCC 25922.....	55

Liste des abréviations

Bi(NO₃)₃ :Nitrate de bismuth

Al(NO₃)₃ :Nitrate d'aluminium

BaCl₂ :Chlorure de baryum

Ni(NO₃)₃:Nitrate de nickel

NaOH :Hydroxyde de sodium

CC :*Citrullus colocynthis*

BB: Pérovskite BaBiO₃

AL:Pérovskite NiAlO₃

Nm : Nanomètre

H : Heure

C° : Degré Celsius

Tr : transmittance

CVD : Dépôt chimique en phase vapeur

UV : ultra-violet

Vis : Visible

FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

IR : Infrarouge

MEB : Microscopie électronique à balayage

DRX : Diffraction des rayons X

Table de matières

Remerciements	I
Dédicace.....	II
Dédicace.....	III
Résumé en Français.....	IV
Résumé en Anglais.....	IV
Résumé en Arabe.....	V
Liste du tableaux	VI
Liste des figures.....	VII. VIII. IX
Liste des abréviations	X
XI. Table de Matières	XI

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Revue de la littérature

Chapitre. I : Généralités sur les nanomatériau

Introduction.....	3
I.1. Historique des nanotechnologies	3
I.2. Les nanotechnologies	3
I.3. Principes et avantages de la nanotechnologie.....	4
I. 4.L'importance des nanotechnologies	5
I. 5 .Applications des nanotechnologies	5
I.1.5.1 .Applications des nanotechnologies dans l'agriculture	6
I.5.2. Applications des nanotechnologies dans le domaine de l'environnement	6
I.5.3. Applications des nanotechnologies dans le domaine médical.....	7

I.5.4. Applications des nanotechnologies dans l'industrie	7
I.5.5. Applications des nanotechnologies dans l'industrie	8
I.6 Classification des nanomatériaux selon leurs dimensions.....	8
I.6.1. Matériaux à dimension 0	8
I.6.2. Matériaux à dimension 1	8
I.6.3. Matériaux à dimension 2	9
I.6.4 Matériaux à dimension 3	9
I.7 .Synthèse des nanoparticules.....	10
I.8. Méthodes de synthèse des nanomatériaux.....	10
I.8.1.Les méthodes physiques de synthèse des nanoparticules	11
I.8.1.1.Broyage à billes (Ball milling)	11
I.8.1.2.Ablation laser	11
I.8.1.3.Méthode de décomposition thermique	12
I.8.1.4.Lithographie	12
I.8.2.Méthodes chimiques de synthèse des nanoparticules	12
I.8.2.1.Procédé sol-gel	12
I.8.2.2.Réduction chimique en solution	12
I.8.2.3 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	12
I.8.2.4.Méthode polyol	13
I.8.3. Méthodes biologiques de synthèse des nanoparticules	13
I.8.3.1. Biosynthèse des nanoparticules à partir de micro-organismes	13

I.8.3.2. Biosynthèse des nanoparticules à partir de plantes	14
---	----

Conclusion	16
-------------------------	-----------

Chapitre. II : Généralités sur les pérovskites et leurs applications

Introduction	17
---------------------------	-----------

II.1. :La structure pérovskite	17
--------------------------------------	----

II .2.Classification des matériaux pérovskites.....	19
---	----

II2.1. Pérovskites inorganiques.....	20
--------------------------------------	----

II2.1. 1Propriétés principales	20
--------------------------------------	----

II2.1. 2 Limites	20
------------------------	----

II.2.2. Pérovskites hybrides (organiques-inorganiques)	20
--	----

II.2.2.1. Propriétés	21
----------------------------	----

II.2.2. 2 Limites	21
-------------------------	----

II. 2.3 Pérovskites nanostructurées	21
---	----

II. 2.3.1 Propriétés caractéristiques	21
---	----

II. 2.3.2 Limites	21
-------------------------	----

II.3. Propriétés physiques des pérovskites	22
--	----

II.3.1Propriétés électriques	22
------------------------------------	----

II.3.2Propriétés optiques	22
---------------------------------	----

II.3.2.1 Principales caractéristiques optiques	23
--	----

II.3.2.1.1 Absorption du rayonnement	23
--	----

II.3.2.1. 2 Indice de réfraction et dispersion	23
II.3.2.1.3 Effets liés à la structure de bande.....	23
II.3.3. Propriétés thermique	23
II.3.3 .1 Stabilité thermique.....	24
II.3.3 .2 Capacité calorifique (Heat capacity).....	24
II.3.3.3 Expansion thermique.....	24
II.3.3 .4 Phonons et conductivité thermique.....	24
II.4 Propriétés chimiques des pérovskites	24
II.4.1 Composition chimique et stabilité	24
II.4.2 Sensibilité à l'humidité et à l'oxydation.....	25
II.4.3 Capacité d'échange ionique	25
II.4.4 Décomposition chimique thermique	25
II.4.5 Réaction avec les acides et les bases	25
II.4.6 Propriétés catalytiques	25
II.5 Méthodes de synthèse des pérovskites	26
II.6 Applications des pérovskites.....	26
II.6 . 1 Mécanisme de conversion photovoltaïque dans les cellules à pérovskite.....	26
II.6 .1.1 Absorption et génération des charges.....	26
II.6 .1.2 Transport des charges.....	27
II.6.1. 3 Séparation et extraction.....	27
II.6 .1.4 Collecte et génération du courant.....	27

II.6 .2 Applications des pérovskites dans la conversion d'énergie.....	27
II.6 .2.1 Cellules solaires tandem (Pérovskite/Silicium).....	27
II.6.2.2 Production d'hydrogène par photocatalyse	28
II.6. 3Dispositifs électroluminescents à pérovskite (PeLED).....	29
II.6 .4Applications électroniques.....	29
II.6 .4.1Capteurs.....	30
II.6.4.2 Condensateurs.....	30
II.6.5 Catalyse	30
II.7 Photocatalyse	31
II.7.1 Structure et propriétés de bleu de méthylène.....	31
II.8Activité antibactérienne des pérovskites.....	32
II.9 Les techniques de caractérisation.....	33
II.9.1 Techniques de spectroscopie	34
II.9.1.1 Spectroscopie UV/visible	34
II.9.1.2 Microscope électronique à balayage (MEB)	34
II.9.2.3 La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	35
II.9.1.4 Diffusion de la diffraction des rayons X (DRX)	36
Conclusion	37

Chapitre. III : Partie expérimentale

Introduction	38
---------------------------	----

Partie expérimentale

III.1. Les plantes médicinales étudiées.....	38
III.1.1 <i>Citrullus colocynthis</i>	38
III.1.1.1 Définition générale de la plante	38
III.1.1. 2 Classification botanique de <i>Citrullus colocynthis</i> (L.) Schrad.....	39
III.1.1..3 Description morphologique de <i>Citrullus colocynthis</i>	39
III.1.1. 4 Distribution géographique et habitat de <i>Citrullus colocynthis</i>	40
III.1.1.5 Composition Phytochimique	41
III.1.1.6 Rôle des composés phytochimiques de la coloquinte (<i>Citrullus colocynthis</i>) dans la synthèse verte	42
III.1.1.7. La coloquinte Usages (médicaux <i>Citrullus colocynthis</i>)	42
III.2. Matériel utilisé	
III.2.1 Matériel chimique.....	43
III.2.2 Matériel biologique.....	44
III.3. Préparation des extraits biologiques	
III.3.1. Préparation de l'extrait aqueux de <i>Citrullus colocynthis</i> (CC).....	44
III.4. Synthèse verte des pérovskites.....	45
III.4.1. Préparation de pérovskite BaBiO ₃ (BB)	45
III.4.2. Préparation de NiAlO ₃ (AL).....	47
III.5. Matériels et méthodes d'étude de l'activité antibactérienne.....	48
III.5.1 Souche bactérienne et conditions de culture.....	48
III.5.2 Préparation des suspensions de nanoparticules.....	49
III.5.3 Test de diffusion en puits sur gélose.....	49

Chapitre. IV. Résultats et discussion

IV. Résultats et discussion.....	50
---	-----------

IV.1 Synthèse verte des pérovskites.....	50
IV.2 Les activités photo-catalytiques des nanoparticules.....	51
IV.3 Spectroscopies UV-visible.....	53
IV.4 La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	54
IV.5 Activité antibactérienne contre <i>Escherichia coli</i> ATCC 25922.....	55
IV.6. Discussion.....	56
IV.6.1 Analyse comparative de l'efficacité.....	56
IV.6.2. Seuil d'agglomération et diffusion dépendante de la concentration.....	57
Conclusion	58
CONCLUSION GÉNÉRALE	59
Références – Annexes	

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les nanomatériaux représentent aujourd'hui l'un des domaines les plus importants de la recherche scientifique moderne, en raison de leurs propriétés physico-chimiques particulières qui diffèrent fortement de celles des matériaux à l'état massif. Ces propriétés sont liées à leurs très petites dimensions, comprises entre 1 et 100 nm, ce qui leur confère un large éventail d'applications dans divers domaines tels que l'énergie, l'environnement et l'électronique [1]. Dans ce contexte, les pérovskites se sont imposées comme des matériaux très prometteurs dans le domaine des matériaux avancés, grâce à leur structure cristalline de type ABX_3 ainsi qu'à leurs excellentes propriétés optiques et électroniques. Elles ont suscité un grand intérêt, notamment dans les domaines des énergies renouvelables tels que les cellules solaires et la photocatalyse [2]. Cependant, les méthodes conventionnelles de synthèse de ces matériaux reposent souvent sur des procédés chimiques coûteux et non respectueux de l'environnement, ce qui nécessite le développement de solutions plus durables. Dans ce cadre, la synthèse verte est apparue comme une alternative moderne visant à réduire l'utilisation de substances toxiques tout en limitant l'impact environnemental, sans compromettre l'efficacité du procédé [3]. La synthèse verte repose principalement sur l'utilisation d'extraits naturels, notamment d'origine végétale, riches en composés bioactifs tels que les polyphénols et les flavonoïdes, qui jouent un rôle essentiel dans la réduction des ions et la stabilisation des nanoparticules, permettant ainsi l'obtention de matériaux plus stables et écologiques [4]. Dans ce travail, la plante *Citrullus colocynthis* a été utilisée comme source naturelle dans le processus de synthèse verte, en raison de sa richesse en composés bioactifs capables d'agir comme agents réducteurs et stabilisants, ainsi que de sa disponibilité dans les régions désertiques et de sa capacité d'adaptation aux conditions environnementales difficiles [5]. Dans ce contexte, l'objectif de ce travail est d'étudier la synthèse verte des pérovskites, d'analyser leurs propriétés physico-chimiques et d'évaluer leurs applications potentielles, notamment dans les domaines de la photocatalyse, des énergies renouvelables et du traitement des polluants environnementaux [6].

Dans le cadre de l'organisation de ce travail, cette étude est structurée comme suit :

Chapitre 1 : présente une vue d'ensemble des nanomatériaux en termes de définition, de classification, de méthodes de synthèse et de propriétés, ainsi que leurs principales applications dans divers domaines scientifiques et industriels .

Chapitre 2 : est consacré aux pérovskites, en abordant leur structure, leurs propriétés, leurs méthodes de synthèse et leurs applications dans les domaines de l'énergie et de la photocatalyse, ainsi que les techniques de caractérisation utilisées pour leur analyse

Chapitre 3 : décrit les matériaux et les méthodes expérimentales utilisés, incluant l'extrait végétal (*Citrullus colocynthis*), la synthèse verte des pérovskites et les conditions de préparation.

Chapitre 4 : présente les résultats et la discussion relatifs à la synthèse des pérovskites ainsi qu'à l'étude de leurs propriétés et de leur activité photocatalytique, en s'appuyant sur les différentes techniques de caractérisation

Chapitre I

Généralités sur les nanomatériaux

INTRODUCTION

Les nanomatériaux représentent aujourd'hui un domaine scientifique en plein développement, suscitant un intérêt croissant en raison de leurs propriétés physico-chimiques uniques qui diffèrent significativement de celles des matériaux à l'échelle macroscopique. Cette différence est principalement liée à leur taille nanométrique, généralement comprise entre 1 et 100 nm, ce qui leur confère des comportements spécifiques et des performances améliorées dans divers domaines d'application [1]. Le développement des nanotechnologies a permis une meilleure compréhension et un contrôle précis de la matière à l'échelle atomique et moléculaire, ouvrant ainsi la voie à la conception de nouveaux matériaux aux propriétés adaptées. Ces avancées ont conduit à des applications majeures dans des secteurs variés tels que l'environnement, la médecine, l'énergie et l'industrie [7]. Dans ce contexte, ce chapitre vise à présenter les notions fondamentales relatives aux nanomatériaux, en abordant leur définition, leurs propriétés, leur classification ainsi que leurs principales méthodes de synthèse et applications, afin de fournir les bases nécessaires à la compréhension de la suite de ce travail [8]

I.1 Historique des nanotechnologies :

Le physicien Richard Feynman, prix Nobel de physique en 1965, est considéré comme le pionnier des nanotechnologies grâce à sa conférence *There is Plenty of Room at the Bottom* (1959), où il a évoqué la manipulation de la matière à l'échelle atomique.

Le terme « nanotechnologie » a ensuite été introduit par Norio Taniguchi en 1974 et popularisé dans les années 1980 par K. Eric Drexler avec le concept de fabrication moléculaire [9].

I. 2 Les nanotechnologies :

Les nanotechnologies désignent l'ensemble des techniques de conception et de manipulation de la matière à l'échelle nanométrique (1 à 100 nm). À cette échelle, les matériaux présentent des propriétés physiques et chimiques particulières, permettant le développement de matériaux innovants pour des applications en médecine, en énergie, en électronique et dans le domaine de l'environnement [1].

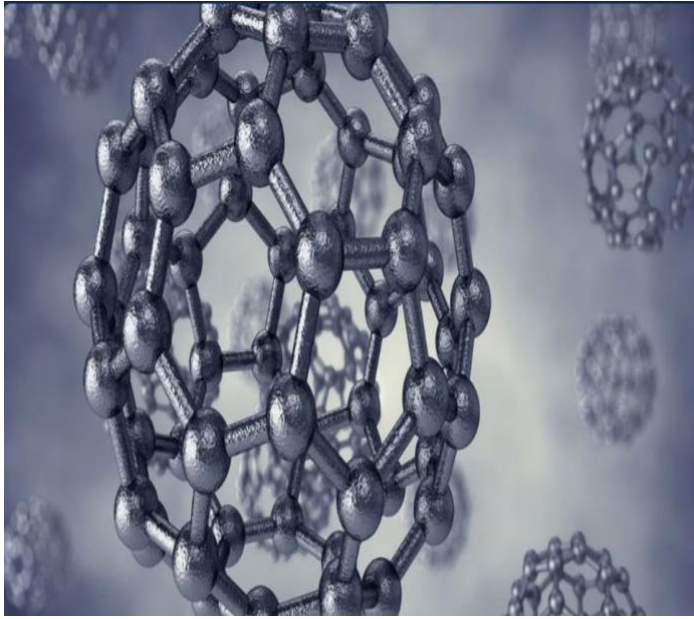


Fig. I.1 : Les prodigieuses nanotechnologies [10].

I.3 Principes et avantages de la nanotechnologie

La nanotechnologie repose sur des principes scientifiques qui lui confèrent des propriétés et des performances innovantes. Le tableau suivant présente ses principaux principes et avantages [11].

Tableau I.1. Principes et avantages des nanotechnologies

Principes	Avantages
Manipulation et contrôle de la matière à l'échelle nanométrique, comprise entre 1 et 100 nanomètres.	Augmentation de la résistance et de la durabilité des matériaux, avec une réduction simultanée de leur poids.
Apparition de phénomènes quantiques qui influencent et modifient les propriétés électriques, magnétiques et chimiques des matériaux.	Conception de dispositifs électroniques et médicaux de taille réduite, offrant de meilleures performances, une rapidité accrue et une plus grande efficacité.
Possibilité de concevoir et d'assembler des matériaux au niveau atomique et moléculaire avec une très grande précision	Permettant une administration précise des médicaments avec une très grande précision. des médicaments
Un rapport surface/volume important, ce qui entraîne une augmentation de la réactivité chimique.	Optimisation de l'efficacité énergétique grâce à des cellules solaires et des batteries à l'échelle nanométrique plus performantes.
Utilisation de nouveaux phénomènes, notamment les effets liés à la taille et les propriétés de surface.	Développement de solutions respectueuses de l'environnement, telles que des filtres destinés à la purification de l'air et de l'eau.

I. 4 L'importance des nanotechnologies

Les nanotechnologies jouent un rôle essentiel dans le développement scientifique et industriel grâce au contrôle de la matière à l'échelle nanométrique. Elles permettent de développer des matériaux innovants avec des applications en médecine (diagnostic et traitements ciblés), en énergie (cellules solaires et stockage), en électronique et en protection de l'environnement (purification de l'air et de l'eau), contribuant ainsi à l'innovation et au développement durable [1,12].

I. 5 Applications des nanotechnologies

Les nanotechnologies trouvent des applications dans de nombreux domaines grâce aux propriétés uniques des nanomatériaux. Elles sont utilisées en médecine (diagnostic et thérapie ciblée), en énergie (cellules solaires, batteries), en environnement (purification de l'eau et de l'air) et en électronique (microprocesseurs et capteurs plus performants) [1,12].

I.1.5.1 Applications des nanotechnologies dans l'agriculture

Les nanotechnologies contribuent au développement d'une agriculture durable en améliorant l'efficacité des engrais et des pesticides à libération contrôlée, en facilitant la détection précoce des maladies des plantes grâce aux nanosenseurs et en optimisant l'absorption des nutriments. Elles favorisent ainsi une agriculture plus efficace et respectueuse de l'environnement [1,13].



Fig.I.2. La nanotechnologie dans l'agriculture[14].

I.5.2 Applications des nanotechnologies dans le domaine de l'environnement :

Les nanotechnologies jouent un rôle clé dans la protection de l'environnement en exploitant les nanoparticules pour éliminer les polluants chimiques et microbiologiques de l'eau et assainir l'air des émissions industrielles, contribuant ainsi à préserver l'équilibre écologique et à réduire les risques sanitaires [15,16].

I.5.3 Applications des nanotechnologies dans le domaine médical :

Les nanotechnologies révolutionnent la médecine grâce à une précision inégalée à l'échelle moléculaire. Elles permettent un diagnostic précoce, une thérapie ciblée optimisant l'efficacité des traitements tout en limitant les effets secondaires, ainsi que des avancées majeures en imagerie et en régénération tissulaire [1, 17].

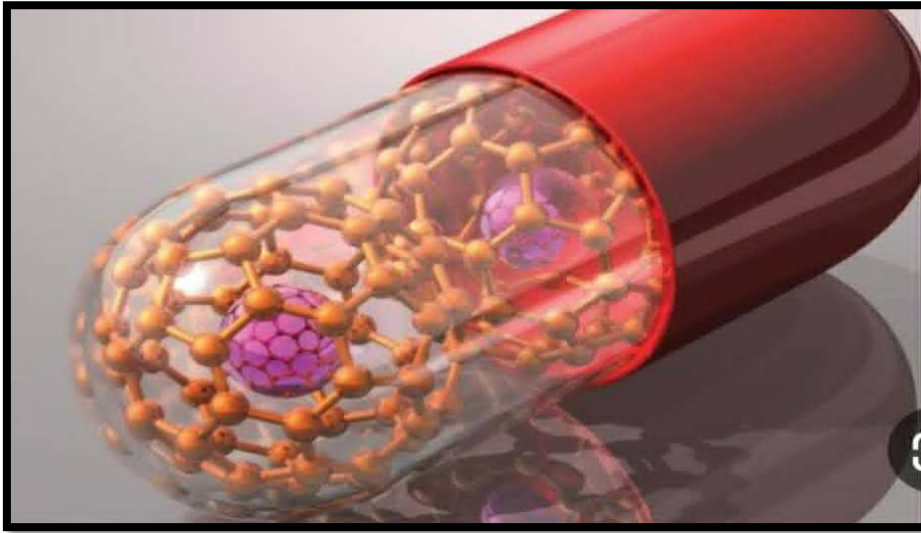


Fig.I.3 applications médicales de la nanotechnologie [18]

I.5.4 Applications des nanotechnologies dans l'industrie

Les nanotechnologies boostent l'innovation industrielle en optimisant les performances et la durabilité des matériaux (aéronautique, automobile, construction). Elles permettent de réduire la consommation de ressources, tout en étant cruciales pour la miniaturisation et l'efficacité des composants électroniques, renforçant ainsi la compétitivité du secteur [17, 19].

I.5.5 Applications des nanotechnologies dans les sciences et la technologie

Les nanotechnologies boostent l'innovation industrielle en optimisant les performances et la durabilité des matériaux (aéronautique, automobile, construction). Elles permettent de réduire la consommation de ressources, tout en étant cruciales pour la miniaturisation et l'efficacité des composants électroniques, renforçant ainsi la compétitivité du secteur [17, 19].

I.6 Classification des nanomatériaux selon leurs dimensions

Les nanomatériaux sont classés selon le nombre de dimensions situées à l'échelle nanométrique
(entre 1 et 100 nm) [20]

0D (Nanoparticules) : Trois dimensions nanométriques (ex: cristaux colloïdaux, fluides magnétiques).

1D (Nanofils, Nanotubes) : Deux dimensions nanométriques ; une seule dimension .macroscopique

2D (Nanocouches, Membranes) : Une seule dimension nanométrique ; deux dimensions macroscopiques

3D (Systèmes nanostructurés) : Dimensions globales macroscopiques, mais composés d'un assemblage complexe de nano-objets 0D, 1D ou 2D [21].

Classification	Matériaux nanoscopiques	Taille (diamètre)
Dimension zéro	Fullerènes	0.5–1 nm
Dimension zéro	Points quantiques	2–10 nm
Dimension zéro	Amas atomiques	1–10 nm
Une dimension	Nanotubes	1–100 nm
Une dimension	Fibres et fils	<50 nm
Deux dimensions	Disques nano	10–100 nm
Deux dimensions	Laser nano	<10 nm
Trois dimensions	Agrégats	1–10 nm
Trois dimensions	Cristaux	1–100 nm

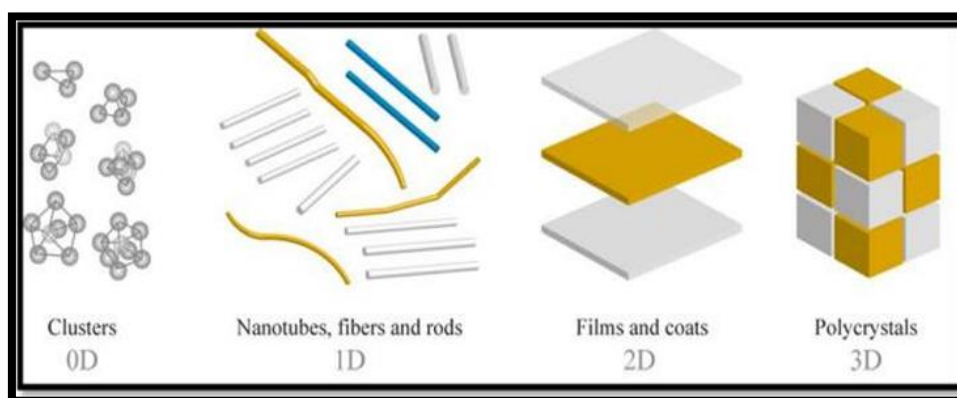


Fig.I.4. Types des nanoparticules selon leurs dimensions [22].

I.7 Synthèse des nanoparticules

La synthèse des nanomatériaux repose sur deux approches complémentaires visant l'efficacité et la durabilité [23]

Approche ascendante (« bottom-up ») : Construction de nanoparticules par auto-assemblage d'atomes ou de molécules, privilégiant les procédés chimiques ou biologiques

Approche descendante (« top-down ») : Réduction physique de matériaux massifs en structures nanométriques [24–25].

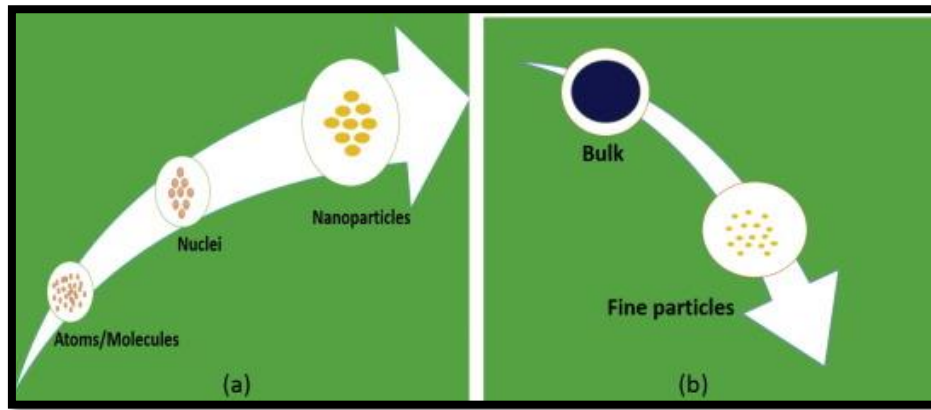


Fig.I.5. Protocoles utilisés pour la synthèse de nanoparticules (a) approche de bas en haut et (b) approche de haut en bas.

I.8 Méthodes de synthèse des nanomatériaux

Différentes méthodes de synthèse, qu'elles soient chimiques, physiques ou biologiques, sont aujourd'hui utilisées pour la production de divers types de nanoparticules, comme illustré dans la Fig.I.6 [26].

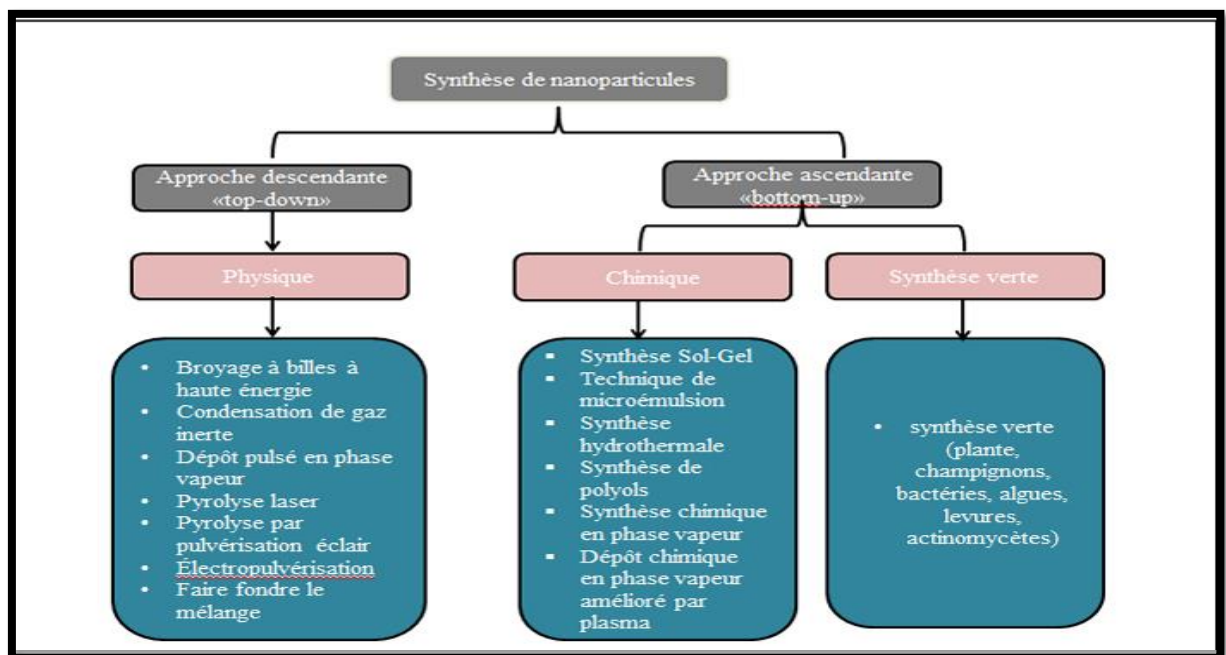


Fig.I.6. Différentes méthodes de synthèse des nanoparticules [26].

I.8.1 Les méthodes physiques de synthèse des nanoparticules :

Les méthodes physiques permettent de produire des nanoparticules à partir de matériaux massifs par des procédés mécaniques ou physiques, sans recours à des réactions chimiques [1].

I.8.1.1 Broyage à billes (Ball milling) :

Cette méthode réduit la taille des particules par collisions répétées, mais peut entraîner des défauts structuraux [27].

I.8.1.2 Ablation laser :

Cette technique utilise un faisceau laser pour produire des nanoparticules de haute pureté et de taille contrôlée [28].

I.8.1.3 Méthode de décomposition thermique :

Cette méthode utilise la chaleur pour décomposer des précurseurs chimiques et former des nanoparticules métalliques ou d'oxydes [29].

I.8.1.4 Lithographie

La lithographie permet de structurer la matière à l'échelle nanométrique avec une grande précision, mais elle est coûteuse et complexe [30].

I.8.2 Méthodes chimiques de synthèse des nanoparticules

Les méthodes chimiques utilisent des réactions contrôlées pour synthétiser des nanoparticules avec une taille, une morphologie et une composition contrôlées [31].

I.8.2.1 Procédé sol-gel

La méthode sol-gel consiste à transformer des précurseurs métalliques en solution via l'hydrolyse et la condensation pour former un gel, lequel devient solide après un traitement thermique. Simple et économique, elle est privilégiée pour synthétiser des oxydes métalliques [32].

I.8.2.2 Réduction chimique en solution

La réduction chimique en solution consiste à convertir des ions métalliques en atomes neutres via un agent réducteur pour former des nanoparticules. Cette technique est idéale pour les

métaux (comme l'or ou l'argent) car elle permet un contrôle précis de la taille des particules en ajustant les paramètres de réaction [33].

I.8.2.3 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Le procédé CVD repose sur la décomposition de précurseurs gazeux sur une surface chauffée, permettant la formation de couches minces ou de nanostructures. Cette méthode est largement utilisée dans l'industrie électronique et pour la fabrication de nanomatériaux avancés [34].

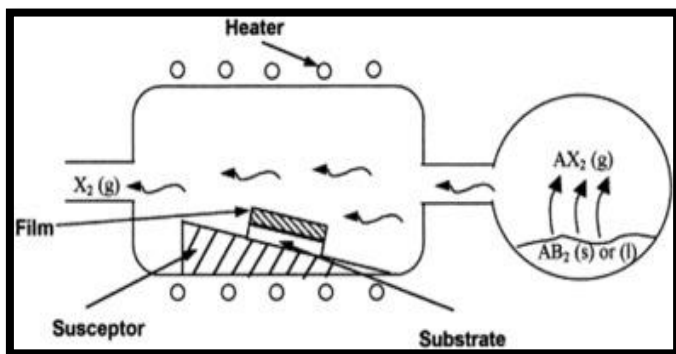


Fig.I.7. Schéma d'un dépôt thermochimique en phase vapeur à paroi chaude [35].

I.8.2.4 Méthode polyol

La méthode polyol utilise des alcools polyhydriques comme solvants et agents réducteurs. Elle permet la synthèse de nanoparticules métalliques avec une bonne uniformité de taille et une stabilité élevée. Cette technique est particulièrement adaptée à la production de nanoparticules d'argent et de nickel [36].

I.8.3 Méthodes biologiques de synthèse des nanoparticules

Les méthodes de synthèse biologique offrent une alternative écologique et économique aux procédés chimiques. En utilisant des organismes vivants ou leurs extraits, cette approche permet de produire des nanoparticules de taille et de morphologie contrôlées, tout en éliminant l'usage de substances toxiques.

I.8.3.1 Biosynthèse des nanoparticules à partir de micro-organismes

La nanobiotechnologie est un domaine interdisciplinaire qui utilise des micro-organismes (bactéries, champignons, algues, etc.) comme bioréacteurs pour synthétiser des nanoparticules de manière écologique [37, 38]. Grâce à des biomolécules réductrices, ces organismes

transforment les ions métalliques en nanomatériaux (tels que l'or, l'argent ou le platine). Cette approche de "chimie verte" est particulièrement avantageuse dans sa forme extracellulaire, car elle facilite l'extraction des particules et offre des applications prometteuses dans des secteurs variés comme la bio-imagerie, l'optoélectronique et les capteurs [37]. comme illustré dans la figure I.8.

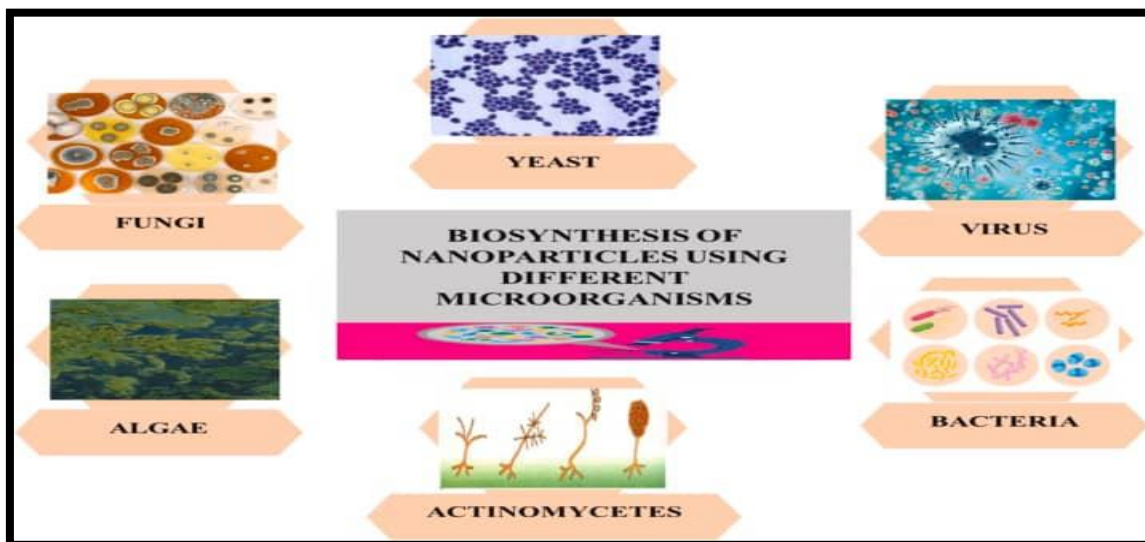


Fig.I.8. Variété de micro-organismes utilisés pour la synthèse de nanoparticules

I.8.3.2 Biosynthèse des nanoparticules à partir de plantes

Les extraits végétaux, riches en composés bioactifs (protéines, enzymes, phénols, etc.), servent d'agents réducteurs et stabilisateurs naturels dans la synthèse des nanoparticules [39].

La biosynthèse végétale est une méthode de « chimie verte » avantageuse, car elle est simple, rapide, économique, non toxique et réalisable en une seule étape [40].

Grâce à leurs métabolites secondaires et à leur capacité naturelle d'accumulation des métaux, certaines plantes permettent une synthèse de nanoparticules efficace et parfaitement biocompatible [41].

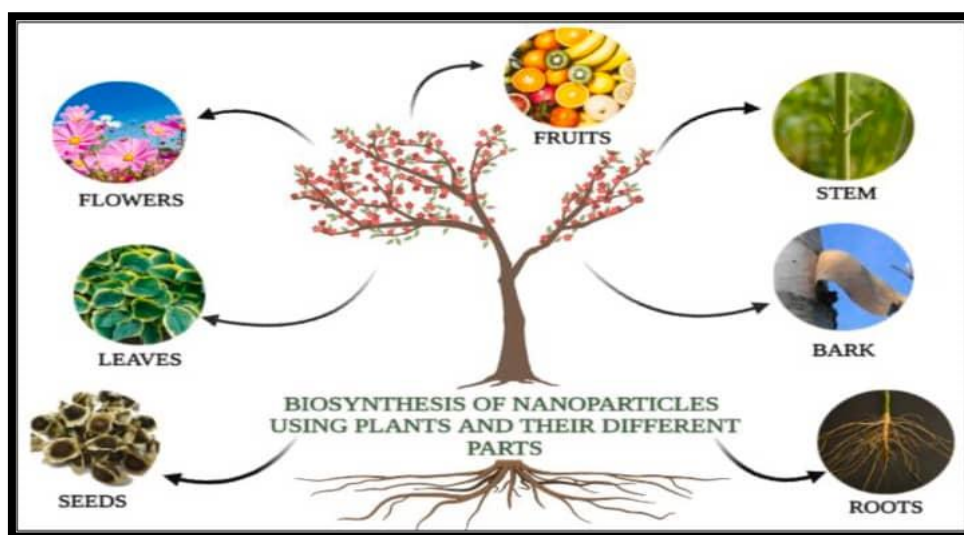


Fig.I.9 Synthèse de nanoparticules à partir des plantes

Conclusion

Les nanomatériaux représentent une avancée majeure dans la compréhension et le contrôle de la matière à l'échelle atomique, ce qui en fait un pilier essentiel du développement scientifique et technologique moderne. Les éléments présentés montrent que leurs propriétés exceptionnelles ne sont pas uniquement liées à leur taille réduite, mais également à la capacité de contrôler leur structure et leurs méthodes de synthèse, ce qui influence directement leurs performances dans diverses applications.

Dans ce contexte, les méthodes de synthèse ne se limitent pas à la simple production de nanoparticules, mais jouent un rôle déterminant dans la qualité, la stabilité et l'adaptabilité des matériaux obtenus. Ainsi, les approches vertes se distinguent comme une solution stratégique permettant de concilier efficacité scientifique et exigences environnementales, notamment face aux enjeux globaux liés à la pollution et au développement durable.

Malgré les progrès significatifs réalisés dans ce domaine, plusieurs défis subsistent, notamment en ce qui concerne le contrôle précis des propriétés structurales, la reproductibilité des résultats et le passage à l'échelle industrielle. Par conséquent, le renforcement des efforts de recherche et le développement de méthodes plus performantes et durables apparaissent indispensables pour optimiser le potentiel des nanomatériaux et élargir leurs applications futures, en particulier dans les domaines de l'énergie, de l'environnement et des biotechnologies.

Chapitre II

Généralités sur les pérovskites et leurs application

INTRODUCTION

Au cours des dernières décennies, les oxydes de type pérovskite (ABO_3) ont fait l'objet de nombreuses recherches en raison de leurs propriétés remarquables, notamment leur capacité à assurer une conduction ionique efficace. Ces matériaux sont ainsi largement étudiés pour diverses applications électrochimiques, telles que les piles, les accumulateurs, les dispositifs électrochromes et les capteurs chimiques [42].

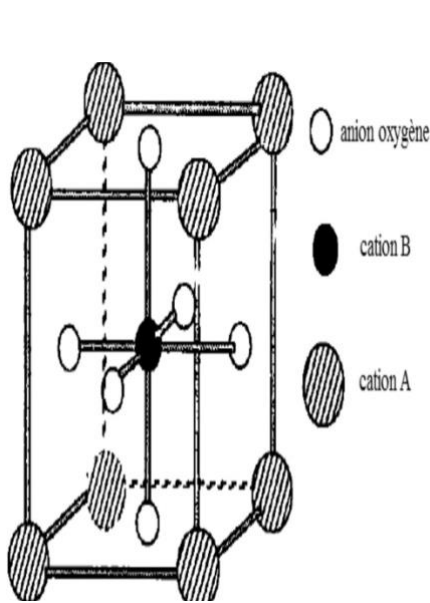
Le terme « pérovskite » a été introduit au 19^e siècle par le géologue Gustav Rose, en hommage au minéralogiste russe Lev Aleksevich Perovski. À l'origine, il désignait un minéral spécifique, le titanate de calcium (CaTiO_3), caractérisé par une structure cristalline cubique simple [43].

L'intérêt scientifique pour les pérovskites ABO_3 repose principalement sur leur grande flexibilité structurale, permettant la substitution des cations A et B. Cette possibilité de modification chimique entraîne des variations significatives des propriétés intrinsèques du matériau, ouvrant ainsi la voie à une large gamme de comportements physiques dépendant de la nature électronique et chimique des éléments constitutifs [44].

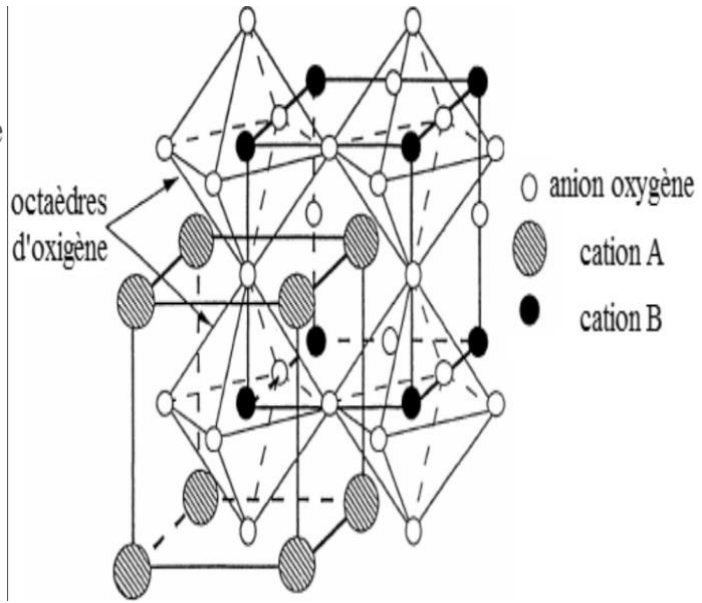
De nos jours, le terme « pérovskite » englobe une vaste famille de composés partageant une structure cristalline commune. Ces matériaux peuvent présenter une grande diversité de propriétés électriques, allant de l'état isolant au semi-conducteur, en passant par des comportements de conduction ionique, métallique, voire supraconductrice. Cette diversité confère aux pérovskites un potentiel industriel considérable, notamment dans le domaine des matériaux électrocéramiques et des technologies avancées [57].

II.1 La structure pérovskite :

La structure pérovskite de type ABO_3 se caractérise par une organisation cristalline bien définie, dans laquelle les cations A et B occupent des positions spécifiques au sein d'un réseau cubique, tandis que les ions oxygène (O^{2-}) sont situés aux centres des faces du cube, formant ainsi une structure stable et compacte.



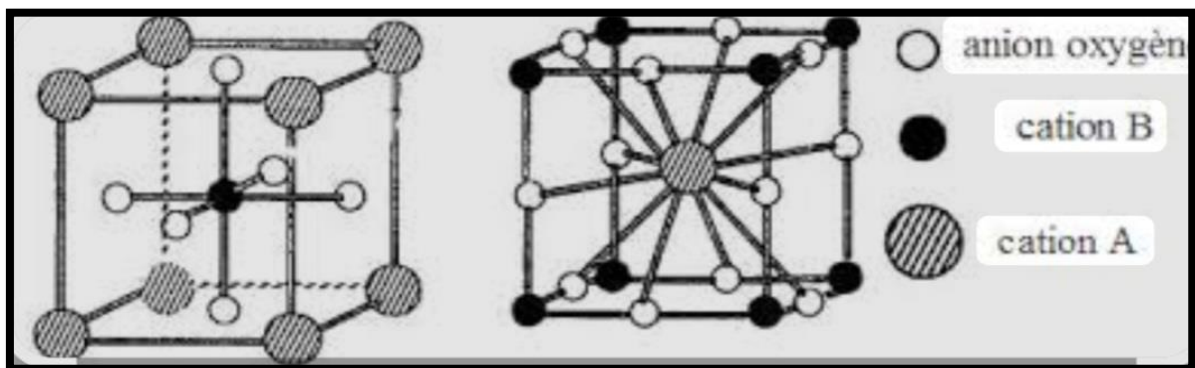
FigureII.1: Maille élémentaire idéale



FigureII.2 Maille de la pérovskite

de la pérovskite simple cubique ABO_3 simple: mise en évidence de l'octaèdre d'oxygène

En fonction du choix de l'origine, il existe deux manières de décrire cette structure. Si le cation A se trouve à l'origine, dans la position $(0, 0, 0)$, alors le cation B se situe au centre du cube, dans la position $(1/2, 1/2, 1/2)$, et les ions oxygène occupent le milieu de chaque face du cube, dans la position $(0, 1/2, 1/2)$ (Figure II.1). La deuxième façon de décrire cette structure consiste à déplacer l'origine du vecteur de $(1/2, 1/2, 1/2)$, ce qui amène le cation A dans la position $(1/2, 1/2, 1/2)$, le cation B dans la position $(0, 0, 0)$, et les ions oxygène au milieu de chaque arête, dans la position $(0, 0, 1/2)$ (Figure II.2) [45].



FigureII.3: Arrangements atomiques à l'intérieur de la maille des pérovskites ABO_3 : (a) origine A ; (b) origine B.

Les cations de type A présentent généralement un grand rayon ionique et une faible valence. Ils occupent des sites de coordination 12, et on peut citer par exemple Ba^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , Pb^{2+} et K^+ . À l'inverse, les cations de type B possèdent un rayon plus réduit mais une charge plus élevée ; ils se placent dans des sites de coordination octaédrique ($\text{CN} = 6$), comme l'ion Ti^{4+} . Les matériaux adoptant cette structure, tels que SrTiO_3 et BaZrO_3 , sont classés parmi les composés non ferroélectriques [46].

Les structures pérovskites peuvent être réparties en deux grandes catégories selon la nature des cations occupant les sites A et B. Les pérovskites dites simples correspondent aux cas où chaque site est occupé par un seul type de cation, comme dans BaTiO_3 , KNbO_3 , NaTaO_3 , PbTiO_3 et CaTiO_3 . En revanche, les pérovskites complexes se distinguent par la présence de plusieurs types de cations sur l'un ou les deux sites A et B, comme dans $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ ou encore $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ [47].

II.2 Classification des matériaux pérovskites

Les matériaux pérovskites peuvent être classés en trois catégories principales selon leur composition chimique, leur structure cristalline et la nature des interactions entre leurs constituants : les pérovskites inorganiques, les pérovskites hybrides et les pérovskites nanostructurées. Cette classification met en évidence des différences fondamentales en termes de propriétés structurelles, de comportement fonctionnel et de domaines d'application, chaque catégorie présentant ainsi un intérêt particulier pour des usages spécifiques dans les secteurs de l'énergie, de l'électronique et de l'environnement.

II.2.1 Pérovskites inorganiques

Les pérovskites inorganiques sont constituées principalement de cations métalliques occupant les sites A et B de la formule générale ABX_3 , où X correspond généralement à un anion tel que l'oxygène ou un halogénure. Cette structure leur confère une excellente stabilité thermique et chimique, ainsi que des propriétés physiques robustes, incluant des comportements électriques et magnétiques intéressants. Ces caractéristiques les rendent particulièrement adaptées aux applications en conditions extrêmes.

Parmi ces matériaux, les composés de type CsPbX_3 ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^-) constituent des exemples représentatifs, largement étudiés pour leur utilisation dans les cellules solaires avancées, où ils

offrent une amélioration notable en termes de performance et de stabilité par rapport aux pérovskites hybrides.

II.2.1. 1 Propriétés principales :

- Excellente stabilité thermique et chimique.
- Bonnes performances dans les dispositifs photovoltaïques à haute température.
- Adaptation aux applications industrielles durables.

II 2.1. 2 Limites :

Présence potentielle de métaux toxiques (notamment le plomb), nécessitant le développement de compositions alternatives plus respectueuses de l'environnement [48]

II.2.2 Pérovskites hybrides (organiques-inorganiques)

Les pérovskites hybrides associent une composante organique et une composante inorganique au sein de la structure ABX_3 . Dans ce cas, le site A est occupé par un cation organique tel que le méthylammonium ou le formamidinium, tandis que le site B est généralement occupé par un métal comme le plomb ou l'étain, et X représente un halogénure.

Cette combinaison confère à ces matériaux des propriétés optoélectroniques remarquables, notamment une forte absorption de la lumière, une bande interdite modulable et un transport efficace des charges électriques

II.2.2.1 Propriétés :

- Synthèse simple par voie solution à basse température, permettant des procédés peu coûteux
- Rendements photovoltaïques élevés, dépassant 25 % dans certaines configurations expérimentales .
- Grande flexibilité chimique permettant l'ajustement des propriétés électroniques.

II.2.2. 2 Limites :

- Faible stabilité face à l'humidité, à la chaleur et à l'oxygène en raison de la composante organique
- Présence de métaux toxiques, notamment le plomb, posant des problèmes environnementaux et sanitaires [49].

II. 2.3.Pérovskites nanostructurées

Les pérovskites nanostructurées regroupent les matériaux dont la structure est contrôlée à l'échelle nanométrique, incluant les points quantiques, nanoparticules, nanofils et nanocouches. À cette échelle, les effets quantiques ainsi que le rapport élevé surface/volume améliorent significativement les propriétés optiques, électriques et chimiques.

Ces matériaux trouvent des applications dans les domaines de l'électronique avancée, de l'énergie solaire, de la photocatalyse et des dispositifs optoélectroniques, grâce à leur capacité à ajuster la bande interdite et à optimiser le transport des charges.

II. 2.3.1. Propriétés caractéristiques :

- Dépendance des propriétés à la taille et à la morphologie (0D, 1D, 2D).
- Amélioration des performances optiques et photovoltaïques .
- Possibilité d'intégration dans des systèmes hybrides pour améliorer les capteurs et dispositifs LED .

II. 2.3.2 Limites :

- Difficulté à maintenir la stabilité chimique et structurale à l'échelle nanométrique.
- Nécessité de développer des méthodes de synthèse précises pour contrôler la taille et les propriétés de surface [50].

II.3 Propriétés physiques des pérovskites :

II.3.1 Propriétés électriques :

Les pérovskites présentent des propriétés électriques variées et remarquables, qui dépendent directement de leur structure cristalline, de leur composition chimique et de la nature des ions

présents dans les sites A et B. Ces propriétés font des pérovskites des matériaux polyvalents pour les applications électroniques, photovoltaïques et capteurs.

Caractéristiques principales : Conductivité électrique élevée : Les pérovskites hybrides montrent une mobilité de charge importante grâce à la structure cristalline qui facilite le transport des électrons et des trous. **Comportement semi-conducteur :** De nombreuses pérovskites se comportent comme des semi-conducteurs avec une bande interdite ajustable selon la composition chimique, permettant une optimisation pour les cellules solaires et les LEDs.

Polarisation et ferroélectricité : Certaines pérovskites présentent des propriétés ferroélectriques, où la polarisation peut être réorientée par un champ électrique externe, utile pour les mémoires non volatiles et les dispositifs à capteurs.

Effets ioniques : Dans certaines pérovskites inorganiques, la conduction peut se faire par le déplacement d'ions, ouvrant la voie à des applications dans les batteries et les capteurs ioniques. Ces caractéristiques font des pérovskites un matériau particulièrement intéressant pour le développement de dispositifs électroniques avancés et pour la recherche sur les systèmes photovoltaïques à haut rendement [51] .

II.3.2 Propriétés optiques :

Les propriétés optiques des matériaux pérovskites jouent un rôle fondamental dans leur comportement électronique et leur interaction avec le rayonnement électromagnétique, ce qui explique leur large utilisation dans les domaines de l'optoélectronique, des cellules photovoltaïques, et des capteurs optiques. Ces propriétés résultent de la structure électronique des pérovskites, notamment la répartition des niveaux d'énergie, la bande interdite, et la densité des états électroniques.

II.3.2.1 Principales caractéristiques optiques :

II.3.2.1.1 Absorption du rayonnement :

Les pérovskites présentent une forte capacité d'absorption de la lumière sur une large gamme spectrale. Cette absorption est liée aux transitions électroniques entre la bande de valence et la bande de conduction. Dans les pérovskites semi-conductrices, l'intensité d'absorption dépend

de la largeur de la bande interdite et de la densité des états disponibles, ce qui influence directement l'efficacité de conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique.

II.3.2.1.2 Indice de réfraction et dispersion :

L'indice de réfraction des pérovskites varie avec la longueur d'onde du rayonnement incident. Les propriétés de dispersion (variation de l'indice avec la fréquence) sont déterminées par la réponse électronique du matériau et la structure de bande. Ces caractéristiques optiques sont essentielles pour concevoir des dispositifs optiques tels que des guides d'ondes ou des couches antireflets.

II.3.2.1.3 Effets liés à la structure de bande :

La structure électronique déterminée par les bandes d'énergie influence la manière dont les pérovskites interagissent avec la lumière. Les transitions autorisées entre bandes favorisent l'absorption dans certaines régions du spectre, et la présence d'états localisés peut entraîner des effets d'excitons (paires électron-trou liées), particulièrement dans les pérovskites cristallines [52] .

II.3.3 Propriétés thermique :

Les propriétés thermiques des matériaux pérovskites sont essentielles pour déterminer leur stabilité structurelle, leur comportement à différentes températures, ainsi que leur applicabilité dans des dispositifs fonctionnant à des plages thermiques variables. Ces propriétés thermiques influencent directement la performance des matériaux dans les cellules photovoltaïques, dispositifs électrochimiques et applications thermoélectriques.

II.3.3.1 Stabilité thermique

Les pérovskites halogénées étudiées présentent une stabilité thermique dépendante de la nature des cations A, B et de l'anion X dans la structure . Cette stabilité est évaluée par la tendance du réseau cristallin à maintenir sa structure sous augmentation de la température sans subir de décomposition ou de transition de phase significative.

II.3.3.2 Capacité calorifique (Heat capacity)

La capacité calorifique des pérovskites augmente généralement avec la température, révélant comment l'énergie thermique est stockée dans le réseau solide. Une capacité calorifique élevée est caractéristique des matériaux qui absorbent davantage d'énergie thermique avant d'augmenter significativement leur température.

II.3.3.3 Expansion thermique

Les matériaux pérovskites exhibent un coefficient de dilatation thermique qui mesure l'augmentation du volume ou des paramètres cristallins en réponse à la montée de température. Une faible dilatation thermique est souvent souhaitable dans les applications où l'intégrité dimensionnelle est critique.

II.3.3.4 Phonons et conductivité thermique

La conductivité thermique dans les pérovskites dépend fortement de la dynamique des phonons (vibrations du réseau cristallin). Les pérovskites aux halogénures métalliques, par exemple, montrent des mécanismes de transport thermique dominés par les phonons, ce qui est crucial pour la conception de dispositifs thermoélectriques et de dissipation de chaleur dans les cellules solaires. Des études récentes montrent que la conductivité thermique dans ces matériaux est faible à modérée, attribuable à la diffusion phonon-phonon et aux désordres structuraux [53].

II.4 Propriétés chimiques des pérovskites :

II.4.1 Composition chimique et stabilité :

Les pérovskites ont une formule générale ABX_3 , où l'ion A est un cation de grande taille, B un cation plus petit, et X un anion, généralement un halogène. La stabilité chimique dépend de la taille et de la charge des ions ainsi que de la correspondance des paramètres du réseau cristallin. Un déséquilibre dans la composition peut entraîner une décomposition ou une transition de phase sous certaines conditions[53].

II.4.2 Sensibilité à l'humidité et à l'oxydation:

Certaines pérovskites, en particulier les halogénures organo-métalliques, sont sensibles à l'humidité et à l'oxydation, ce qui peut provoquer leur décomposition en halogénures et oxydes secondaires. Elles nécessitent donc une protection particulière lors du stockage ou de l'utilisation dans les dispositifs [16].

II.4.3 Capacité d'échange ionique :

La structure cristalline des pérovskites est flexible, permettant l'échange d'ions, notamment sur les sites A et B, ce qui permet de moduler les propriétés électriques ou magnétiques selon l'ion substitué [53].

II.4.4 Décomposition chimique thermique :

À haute température, certaines pérovskites peuvent se décomposer en composants primaires ou en oxydes selon la nature des ions constituants. Cette décomposition reflète à la fois leur stabilité chimique et thermique [54].

II.4.5 Réaction avec les acides et les bases :

Certaines pérovskites montrent une résistance limitée aux acides et aux bases fortes et peuvent partiellement se décomposer lorsqu'elles sont exposées à des solvants très acides ou basiques. Les pérovskites oxydes métalliques sont généralement plus stables chimiquement[53].

II.4.6 Propriétés catalytiques :

Certaines pérovskites oxydes présentent une activité catalytique dans les réactions d'oxydation et de réduction grâce à la présence d'ions capables de changer d'état d'oxydation (comme Mn, Co, Fe) sur le site B, ce qui les rend adaptées aux applications catalytiques et industrielles[54].

II.5 Méthodes de synthèse des pérovskites :

Les pérovskites peuvent être préparées par différentes voies de synthèse adaptées à leurs propriétés et à leurs applications spécifiques. Parmi les méthodes les plus utilisées, on retrouve la synthèse en solution, la méthode sol-gel ainsi que la synthèse hydrothermale. Ces procédés permettent un bon contrôle de la cristallisation, de la morphologie et des propriétés finales du matériau. Le choix de la méthode dépend principalement de la simplicité du procédé, des conditions expérimentales ainsi que des performances recherchées en termes de stabilité et d'efficacité des matériaux obtenus [57–55].

II.6 Applications des pérovskites:

Les matériaux pérovskites représentent aujourd'hui l'une des avancées les plus marquantes dans le domaine de la science des matériaux, suscitant un intérêt considérable au cours des

dernières années. Grâce à leurs propriétés physiques et chimiques exceptionnelles, telles qu'un fort coefficient d'absorption lumineuse, une grande mobilité des porteurs de charge ainsi qu'une structure cristalline modulable, ces matériaux offrent des perspectives prometteuses dans divers .domaines technologiques

Leur application la plus notable concerne le domaine du photovoltaïque, où les cellules solaires à base de pérovskites ont atteint des rendements de conversion énergétique remarquables, rivalisant avec les technologies traditionnelles à base de silicium. Par ailleurs, les pérovskites trouvent également des applications dans d'autres secteurs, notamment les dispositifs électroluminescents, les capteurs et les composants électroniques, ce qui témoigne de leur .grande polyvalence

En outre, la possibilité de synthétiser ces matériaux par des procédés simples, à faible coût et à des températures relativement basses constitue un avantage majeur pour leur industrialisation. Dans un contexte marqué par les défis énergétiques et environnementaux, les pérovskites apparaissent ainsi comme une solution innovante et durable, appelée à jouer un rôle clé dans le développement des technologies de demain

II.6 .1 Mécanisme de conversion photovoltaïque dans les cellules à pérovskite

Le fonctionnement des cellules solaires à pérovskite repose sur la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique à travers une succession de processus physiques fondamentaux, pouvant être décrits en quatre étapes principales:

II.6 .1.1 Absorption et génération des charges: Sous l'effet de l'éclairement, la couche de pérovskite absorbe les photons dont l'énergie est supérieure à sa bande interdite. Cette absorption provoque l'excitation des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction, générant ainsi des paires électron-trou. En raison de la faible énergie de liaison des excitons, ces paires se dissocient rapidement en charges libres.

II.6 .1.2 Transport des charges: Les pérovskites présentent une longueur de diffusion élevée, permettant aux électrons et aux trous de se déplacer sur des distances importantes sans recombinaison significative

II.6.1. 3 Séparation et extraction: La cellule intègre des couches de transport sélectives, assurant l'extraction des électrons et des trous tout en limitant les recombinaisons

II.6 .1.4 Collecte et génération du courant: Les charges sont collectées au niveau des électrodes, générant une différence de potentiel et un courant électrique continu [56].

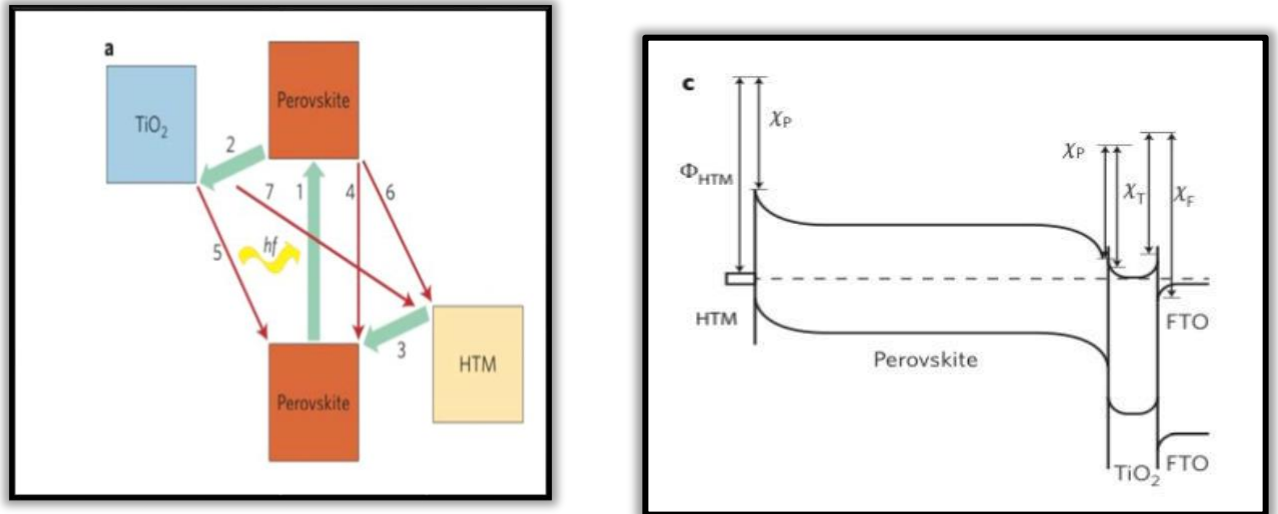


Figure II.4 : Représentation schématique des processus de transfert de charge (a) et diagramme des niveaux d'énergie (c) dans une cellule solaire à pérovskite [57]

II.6 .2 Applications des pérovskites dans la conversion d'énergie:

II.6 .2.1 Cellules solaires tandem (Pérovskite/Silicium)

Les cellules solaires tandem (Perovskite/Si) reposent sur une architecture multicouche combinant des matériaux semi-conducteurs à bandes interdites différentes, permettant une exploitation spectrale optimisée du rayonnement solaire. Chaque sous-cellule absorbe une partie spécifique du spectre en fonction de son énergie, ce qui réduit significativement les pertes énergétiques liées à la thermalisation et à la transmission, et améliore ainsi le rendement de conversion photovoltaïque. Par ailleurs, la couche d'interconnexion (ICL) joue un rôle essentiel en facilitant le transport des charges entre les sous-cellules et en limitant les phénomènes de recombinaison, ce qui se traduit par une production d'énergie électrique plus élevée comparativement aux cellules solaires conventionnelles [58] .

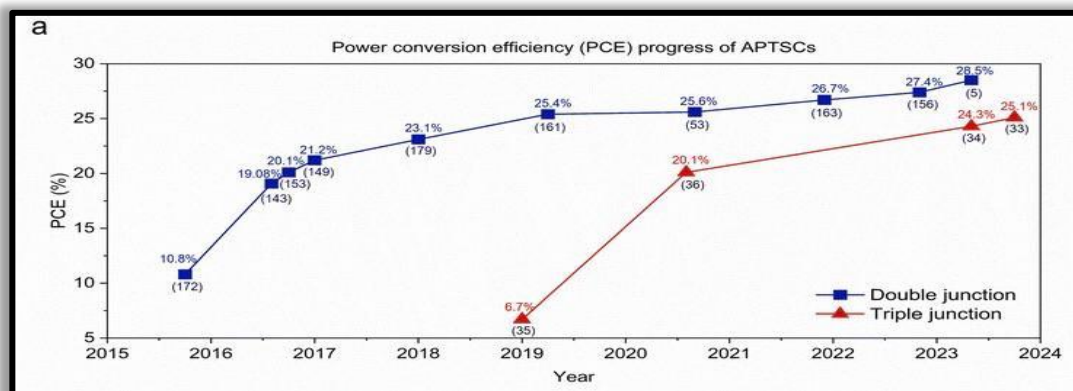


Figure II.5 Évolution de l'efficacité de conversion de puissance (PCE) des cellules solaires tandem tout-pérovskite (APTSCs) à double et triple jonction [59]

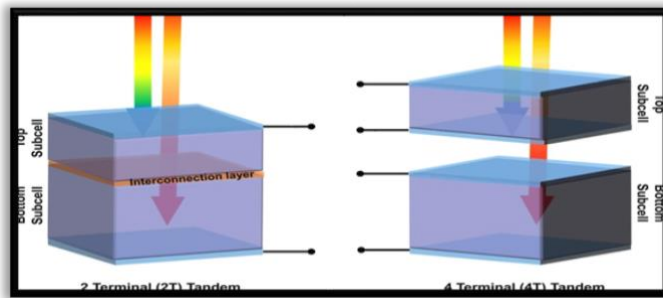


Figure II.6 : Architectures des cellules solaires tandem : configuration à deux terminaux (2T) et à quatre terminaux (4T), montrant la cellule supérieure (top subcell), la cellule inférieure (bottom subcell) et la couche d'interconnexion[60]

II.6.2.2 Production d'hydrogène par photocatalyse :

La production d'hydrogène par la décomposition photocatalytique de l'eau (H_2O) en hydrogène (H_2) et en oxygène (O_2) à l'aide de l'énergie lumineuse constitue l'une des voies les plus prometteuses dans le domaine des énergies durables. Dans ce contexte, les matériaux nanostructurés jouent un rôle essentiel dans l'amélioration de l'efficacité de ce procédé, notamment en optimisant les propriétés d'absorption de la lumière et en favorisant la dynamique de transfert des charges.

Parmi ces matériaux, le dioxyde de titane (TiO_2) est largement utilisé comme photocatalyseur. Il est souvent modifié par l'ajout de métaux nobles tels que le platine (Pt) afin d'améliorer ses performances catalytiques. Ces systèmes nanostructurés sont généralement synthétisés par des techniques précises comme la méthode sol-gel (Sol-gel), permettant l'obtention de structures à haute surface spécifique et à forte activité photocatalytique.

Ces nanostructures contribuent à réduire la recombinaison des électrons et des trous, améliorant ainsi la séparation des charges et augmentant l'efficacité de la réaction photochimique, ce qui se traduit par une production d'hydrogène plus élevée.

Par ailleurs, l'intégration de ces matériaux avec les pérovskites ouvre de nouvelles perspectives pour le développement de photocatalyseurs avancés capables d'absorber efficacement la lumière dans le domaine visible, améliorant ainsi les performances des systèmes de photocatalyse et s'inscrivant dans les objectifs de la chimie verte visant la production d'un carburant propre et durable [61].

II.6. 3 Dispositifs électroluminescents à pérovskite (PeLED):

Les diodes électroluminescentes (LEDs) constituent le pilier fondamental de l'optoélectronique moderne, reposant sur des matériaux semi-conducteurs capables de convertir l'énergie électrique en lumière lorsqu'ils sont polarisés en direct. Dans ce contexte, les diodes électroluminescentes à pérovskite (PeLEDs) ont émergé comme une nouvelle génération prometteuse, exploitant les propriétés exceptionnelles des pérovskites hybrides, telles qu'une efficacité d'émission élevée, une excellente pureté des couleurs et la possibilité d'ajuster la longueur d'onde d'émission par modification de la composition chimique.

Le principe de fonctionnement de ces dispositifs repose sur la recombinaison des électrons et des trous au sein de la couche active de pérovskite, conduisant à l'émission de photons avec un rendement quantique externe (EQE) élevé. De plus, les hétérostructures contribuent à améliorer l'injection des charges et à réduire les pertes non radiatives, ce qui optimise les performances globales du dispositif.

Malgré les progrès réalisés, des défis importants subsistent, notamment la stabilité opérationnelle à long terme ainsi que la résistance aux conditions environnementales telles que l'humidité et la température. Néanmoins, cette technologie est considérée comme un candidat prometteur pour les applications d'écrans de nouvelle génération et les systèmes d'éclairage intelligent, grâce à son faible coût de fabrication et à la flexibilité de ses procédés de production.[62]

II.6 .4 Applications électroniques

Les pérovskites jouent un rôle croissant dans le domaine de l'électronique grâce à leurs propriétés électriques et diélectriques remarquables. Leur structure cristalline modulable permet d'adapter leurs performances à différentes applications, notamment dans les capteurs et les dispositifs de stockage de charge

II.6 .4.1 Capteurs :

Les oxydes de pérovskite constituent des matériaux avancés dans le domaine des capteurs, en raison de leurs propriétés remarquables telles qu'une grande sensibilité, une excellente stabilité thermique et la possibilité de moduler leur structure électronique. Ces matériaux sont largement utilisés dans la fabrication de capteurs de gaz capables de détecter divers gaz, tels que le monoxyde de carbone, le dioxyde d'azote et les hydrocarbures, avec des performances élevées en termes de rapidité de réponse et de sélectivité. Par ailleurs, les pérovskites ont suscité un intérêt croissant dans le développement de capteurs biologiques, notamment pour la détection du glucose, du peroxyde d'hydrogène et des neurotransmetteurs tels que la dopamine, grâce à

leur activité électrocatalytique élevée et leur meilleure stabilité par rapport aux capteurs enzymatiques conventionnels. Ainsi, les oxydes de pérovskite représentent une solution prometteuse pour la conception de capteurs performants dans des applications environnementales et biomédicales (Perovskite Oxide Based Gas Sensors [63])

II.6.4.2 Condensateurs

Les oxydes de pérovskite sont également largement utilisés dans la fabrication des condensateurs à couches minces, en raison de leurs propriétés diélectriques exceptionnelles, telles qu'une constante diélectrique élevée et une bonne stabilité thermique, ainsi que leur aptitude à fonctionner efficacement à haute fréquence. Ces caractéristiques sont essentielles pour le développement des circuits électroniques modernes, en particulier dans les domaines de la microélectronique et des télécommunications. De plus, la structure cristalline modulable des pérovskites permet d'améliorer leurs performances électriques, ce qui en fait des matériaux idéaux pour le stockage efficace de la charge électrique. Par conséquent, les oxydes de pérovskite constituent une classe de matériaux clé pour le développement de condensateurs avancés à haute performance et à faible coût [64].

II.6.5 Catalyse :

Les matériaux pérovskites sont largement utilisés en catalyse chimique grâce à leurs propriétés électroniques et structurales modulables. Ils interviennent dans plusieurs applications importantes :

- Catalyseurs pour les piles à combustible .
- Additifs catalytiques pour l'amélioration des performances des carburants.
- Production d'hydrogène par voies catalytiques (réactions d'oxydoréduction) .

Ces matériaux se distinguent par leur activité catalytique élevée et leur stabilité dans différentes conditions réactionnelles. [65]

II.7 Photocatalyse

La photocatalyse est un terme d'origine grecque composé de deux éléments : « photo », signifiant lumière (Phos), et « catalyse », qui renvoie à l'idée de décomposition ou de transformation. Il s'agit d'un processus réactionnel dans lequel la lumière agit comme source d'énergie pour activer un catalyseur, lequel accélère une réaction chimique sans être consommé au cours du processus [66].

Le fonctionnement de la photocatalyse repose sur plusieurs conditions essentielles. Tout d'abord, la réaction thermochimique associée doit être endothermique. Ensuite, le processus

photocatalytique doit être cyclique et exempt de réactions secondaires afin d'éviter la dégradation des espèces impliquées. De plus, le catalyseur doit pouvoir fonctionner sous un large spectre lumineux incluant les UV, le visible et une partie de l'infrarouge, ce qui rend l'utilisation de la lumière solaire particulièrement avantageuse sur le plan économique. Par ailleurs, la réaction inverse doit être suffisamment lente afin de permettre le stockage des produits formés, tandis que la réaction principale doit être rapide pour optimiser la récupération énergétique. Enfin, les produits obtenus doivent être stables et facilement manipulables pour leur stockage et leur transport [66].

Dans ce contexte, les photocatalyseurs à base de nanoparticules métalliques ont suscité un intérêt croissant en raison de leur forte capacité d'absorption de la lumière visible et ultraviolette. Plusieurs études ont montré l'efficacité de réactions photocatalytiques utilisant des nanoparticules métalliques ou des alliages supportés, fonctionnant à température ambiante ou modérée. Ces résultats mettent en évidence le potentiel de ces matériaux comme une nouvelle génération de photocatalyseurs capables de convertir efficacement l'énergie solaire en énergie chimique [67].

II.7.1 Structure et propriétés du bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est un colorant organique appartenant à la famille des phénothiazines, de formule chimique $C_{16}H_{18}ClN_3S$. Sa structure repose sur un noyau aromatique tricyclique contenant des atomes d'azote et de soufre, ce qui lui confère des propriétés électroniques particulières. En solution aqueuse, il se présente sous forme de cation MB^+ associé à un ion chlorure Cl^- . Cette structure conjuguée est responsable de sa forte absorption dans le domaine visible et de sa couleur bleue caractéristique [68].

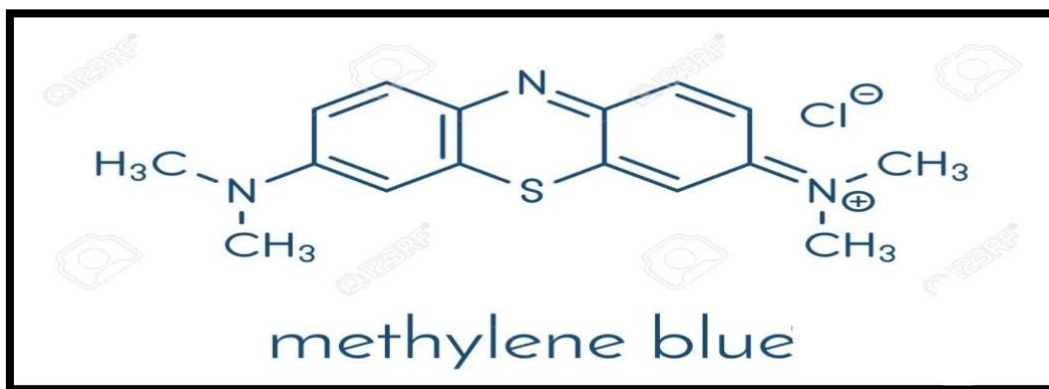


Fig. II.7 Structure chimique du bleu de méthylène [69].

Tableau II.1 Propriétés physiques et chimiques du colorant de bleu de méthylène [70].

Propriétés physico-chimiques	Valeurs
Température de fusion	180 °C
Température d'ébullition	Aucune donnée (se décompose)
solubilité dans l'eau	35.5 g/L
pH	3 (10 g/L H ₂ O)
Masse moléculaire	319.09 g/mol
Couleur	Bleu-vert foncé sous forme oxydée, incolore sous forme réduite (Bleu de leucométhylène)
Formule chimique	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ ClS

II.8 Activité antibactérienne des pérovskites

Les matériaux pérovskites constituent une classe prometteuse pour les applications antibactériennes en raison de leur structure cristalline modulable et de leurs propriétés physico-chimiques ajustables [71]. De nombreuses études ont démontré que certaines compositions pérovskites, en particulier les oxydes métalliques et les halogénures, présentent une activité inhibitrice significative vis-à-vis des bactéries Gram positives et Gram négatives [72].

L'efficacité antibactérienne de ces matériaux est principalement attribuée à la génération d'espèces réactives de l'oxygène (ROS), qui induisent un stress oxydatif important conduisant à la dégradation des membranes cellulaires et des composants intracellulaires [71]. En parallèle, la libération d'ions métalliques actifs peut interagir avec les groupements fonctionnels des protéines et des enzymes bactériennes, perturbant ainsi les processus métaboliques essentiels [72].

De plus, les pérovskites peuvent altérer l'intégrité de la membrane cellulaire, entraînant une perte de perméabilité sélective et une fuite du contenu cytoplasmique, ce qui conduit progressivement à la mort cellulaire [71,72]. Leur grande surface spécifique ainsi que la possibilité de modification par dopage améliorent davantage les interactions avec les cellules bactériennes et renforcent leur efficacité biologique [73].

Dans un contexte applicatif, ces matériaux apparaissent comme des candidats potentiels pour le développement de surfaces antibactériennes, de dispositifs biomédicaux et de systèmes de traitement de l'eau, grâce à leur stabilité chimique et à leur forte activité fonctionnelle [73]

II.9 Les techniques de caractérisation

Les techniques de caractérisation occupent une place fondamentale dans l'étude des matériaux, notamment les nanomatériaux et les pérovskites, car elles permettent d'identifier leurs propriétés structurales, morphologiques, optiques et chimiques. Elles constituent une étape essentielle pour confirmer la formation des phases synthétisées, évaluer leur pureté et comprendre leurs performances physico-chimiques [74].

Chaque technique fournit des informations spécifiques et complémentaires. La diffraction des rayons X (XRD) permet d'analyser la structure cristalline et d'identifier les phases présentes [75]. La spectroscopie UV-Visible est utilisée pour étudier les propriétés optiques et les transitions électroniques ainsi que le comportement d'absorption des matériaux [76]. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) permet d'identifier les groupes fonctionnels et les liaisons chimiques présentes dans l'échantillon [77]. Enfin, la microscopie électronique à balayage (SEM) et la microscopie électronique en transmission (TEM) permettent d'observer la morphologie, la taille et la distribution des particules à l'échelle nanométrique [78].

Ainsi, la combinaison de ces techniques permet une caractérisation complète et approfondie des matériaux étudiés.

II.9.1 Techniques de spectroscopie :

II.9.1.1 Spectroscopie UV/visible :

La spectroscopie UV-Visible est une méthode analytique qui permet de déterminer l'absorption ou la transmission de la lumière par un échantillon en fonction des différentes longueurs d'onde situées dans les domaines ultraviolet et visible.

Cette technique repose sur le passage d'un faisceau lumineux UV-Vis à travers l'échantillon, puis sur la mesure de l'intensité lumineuse transmise. L'analyse des spectres d'absorption et de transmission obtenus permet d'identifier et de quantifier les espèces présentes dans le matériau étudié.

Chaque substance possède un spectre d'absorption caractéristique, marqué par une absorption maximale à une longueur d'onde donnée. Cette propriété est exploitée aussi bien pour l'analyse

qualitative, permettant de détecter la présence de certains composés, que pour l'analyse quantitative, permettant de déterminer leur concentration.

Les spectrophotomètres UV-Visible sont largement utilisés dans différents domaines scientifiques tels que la chimie, la biologie et la physique pour étudier les propriétés des matériaux et leurs interactions avec la lumière. Ils sont également très employés dans l'industrie, notamment pour le contrôle de qualité et l'analyse de produits pharmaceutiques, alimentaires et cosmétiques [79].

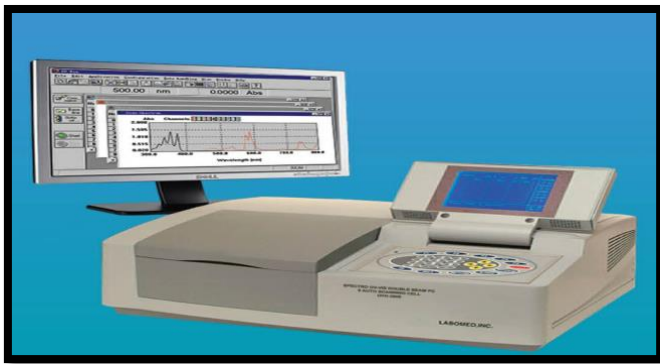


Fig.II.8 Appareil de spectre UV-Visible

II.9.1.2 Microscope électronique à balayage (MEB) :

Le microscope électronique à balayage (MEB) est une technique de caractérisation permettant d'observer la morphologie et la topographie de surface des matériaux avec une très haute résolution. Il repose sur l'interaction entre un faisceau d'électrons focalisé et la surface de l'échantillon, ce qui génère différents signaux (électrons secondaires et rétrodiffusés) utilisés pour former des images détaillées de la surface étudiée [80].

Cette technique permet d'obtenir des images tridimensionnelles de la surface des matériaux et d'analyser leur forme, leur taille, leur distribution ainsi que leur état de surface à l'échelle nanométrique. Elle est largement utilisée dans la caractérisation des nanomatériaux, des céramiques, des polymères et des semi-conducteurs en raison de sa précision et de sa grande profondeur de champ [81]

. De plus, le MEB peut être couplé à des systèmes d'analyse chimique tels que l'EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy), permettant ainsi l'identification élémentaire des échantillons analysés [82].

II.9.2.3 La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique d'analyse spectroscopique largement utilisée pour l'identification des liaisons chimiques et des groupes fonctionnels présents dans les matériaux. Elle repose sur l'absorption du rayonnement infrarouge par les molécules, ce qui provoque des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, permettant ainsi d'obtenir une signature spectrale propre à chaque matériau [83]. Cette technique est particulièrement efficace pour l'étude des nanomatériaux et des pérovskites, car elle permet de confirmer la présence des différentes liaisons chimiques et d'analyser les interactions de surface, notamment celles impliquant des agents stabilisants ou des molécules organiques utilisées lors de la synthèse [77].

Grâce à sa haute sensibilité et à son large domaine spectral, la FTIR est devenue un outil indispensable dans la caractérisation des matériaux, en particulier dans les domaines de la chimie, des matériaux et de la biotechnologie [83–77].



Fig.II.9 Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

II.9.1.4 Diffusion de la diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X (DRX) constitue une technique de caractérisation fondamentale permettant d'obtenir des informations essentielles telles que la structure cristalline, la taille des cristallites ainsi que les déformations du réseau. Elle est largement utilisée dans l'étude des nanoparticules en raison de sa capacité à analyser l'organisation atomique des matériaux [84].

Dans les nanomatériaux, la présence de cristaux de très petite taille entraîne un élargissement des pics de diffraction, phénomène lié à la diminution des interférences constructives et destructives complètes des rayons X dans les réseaux cristallins à l'échelle nanométrique. L'analyse par DRX repose principalement sur la réflexion d'un faisceau de rayons X sur les

plans cristallins selon la loi de Bragg : $d \sin\theta = n\lambda$, ce qui permet de relier les angles de diffraction aux distances interréticulaires [85]. Cette méthode, basée sur la diffusion élastique à grand angle, permet également d'évaluer la taille des cristallites, la forme ainsi que les contraintes du réseau cristallin, bien qu'elle présente certaines limites pour les matériaux fortement désordonnés [86].

Malgré son utilisation étendue dans la détermination des structures cristallines à l'échelle atomique, la DRX peut être limitée par la difficulté de croissance de cristaux de haute qualité et par le fait que les résultats dépendent fortement de l'état structural de l'échantillon. De plus, certaines structures complexes ou sensibles aux rayonnements peuvent nécessiter des techniques complémentaires pour une caractérisation plus précise [86]. Des avancées récentes ont introduit de nouvelles approches basées sur des sources alternatives de rayonnement, permettant l'étude de structures macromoléculaires qui ne peuvent pas être analysées par les sources conventionnelles en raison de leur faible cristallinité ou de leur sensibilité aux dommages radiatifs [87].

L'objectif principal de cette technique est de déterminer la structure des couches minces, de mesurer les paramètres de maille ainsi que la taille des cristallites, et d'analyser l'état de contrainte des dépôts

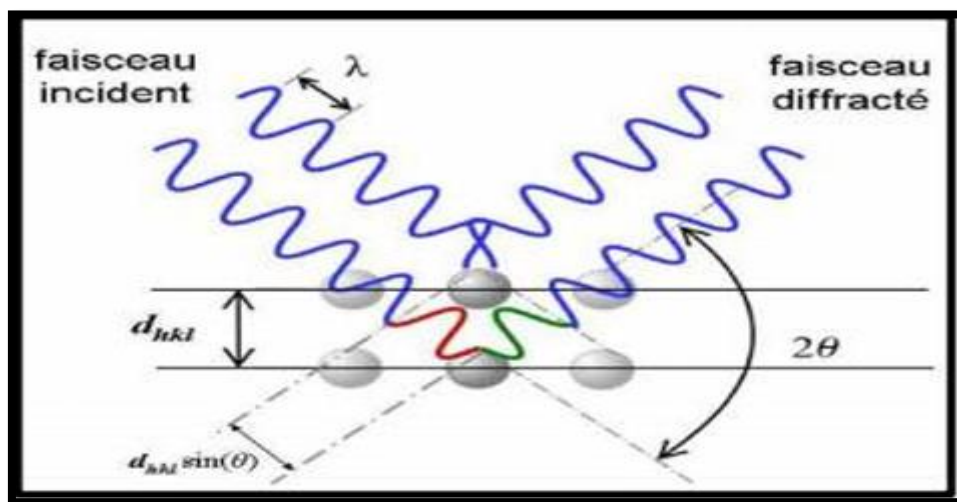


Figure II.10 Schéma représentant le principe de diffractomètre de rayon X (DRX) par un réseau cristallin [88]

Conclusion

Pour conclure ce chapitre, les pérovskites représentent une classe de matériaux particulièrement prometteuse en raison de leurs propriétés structurales et physico-chimiques remarquables, ainsi que de leur grande flexibilité compositionnelle. Cette diversité leur confère un potentiel important dans plusieurs domaines d'application, notamment l'énergie, l'environnement et l'optoélectronique. La combinaison de différentes techniques de caractérisation a permis une meilleure compréhension de leur structure et de leurs propriétés, ce qui ouvre la voie au développement de dispositifs plus performants et innovants. Cependant, le défi majeur réside dans l'optimisation de leur stabilité et de leur performance, ainsi que dans la maîtrise de leur impact environnemental, ce qui nécessite des études approfondies sur leurs mécanismes de fonctionnement et leurs conditions d'utilisation.

Chapitre III

Partie expérimentale



Introduction

Ce chapitre s'inscrit dans la continuité de l'étude théorique ayant porté sur les concepts fondamentaux des matériaux pérovskites, notamment leur structure cristalline, leurs propriétés physiques ainsi que leurs diverses applications. Dans ce contexte, nous passons à la partie expérimentale de ce travail, en présentant de manière détaillée la méthodologie adoptée

Cette approche expérimentale comprend plusieurs étapes essentielles, à savoir la collecte et la préparation des échantillons de la plante *Citrullus colocynthis*, suivies de l'extraction des sont ensuite utilisés dans la synthèse verte de nanoparticules de pérovskite. Cette démarche vise à promouvoir une approche écologique et durable, en remplaçant les méthodes chimiques conventionnelles par un procédé plus respectueux de l'environnement

Par ailleurs, ce chapitre inclut la caractérisation des matériaux synthétisés à l'aide de techniques analytiques avancées, telles que la spectroscopie UV-Visible (UV-Vis), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la diffraction des rayons X (XRD), ainsi que la microscopie électronique à balayage (MEB). Ces techniques permettent de confirmer la formation de la structure pérovskite et d'évaluer les propriétés structurales et morphologiques des nanoparticules obtenues.

Enfin, les résultats expérimentaux seront présentés et discutés de manière critique, en les comparant aux travaux antérieurs, afin d'évaluer l'efficacité de la méthode de synthèse adoptée et de mettre en évidence son intérêt dans le domaine de la synthèse verte des nanomatériaux

Partie expérimentale

III.1. Les plantes médicinales étudiées

III.1.1. *Citrullus colocynthis*

III.1.1.1. Définition générale de la plante du colocynth :

Le colocynth, *Citrullus colocynthis* (L.) Schrad, est une plante médicinale pérenne de la famille des Cucurbitacées (Cucurbitacées), qui pousse naturellement dans les zones désertiques et semi-arides. Elle se caractérise par une forte capacité d'adaptation aux conditions environnementales extrêmes, ce qui lui vaut le statut de plante « restauratrice (Restorative plant). Elle est également largement utilisée dans divers systèmes de médecine traditionnelle, notamment arabe, chinoise et iranienne

L'intérêt scientifique de cette espèce repose sur sa composition chimique riche en métabolites secondaires biologiquement actifs, en particulier les cucurbitacines (Cucurbitacins) et les composés phénoliques. Ces substances lui confèrent plusieurs propriétés pharmacologiques, notamment des effets antioxydants, antimicrobiens et hypoglycémians. De

plus, des recherches récentes soulignent son potentiel prometteur en biotechnologie, notamment dans la synthèse verte des nanomatériaux [89]



FigureIII.1.: La plante de la Coloquinte (*Citrullus colocynthis*) dans son milieu naturel[90]

III.1.1.2 .Classification botanique de *Citrullus colocynthis* (L.) Schrad :

Le colocynthis (*Citrullus colocynthis* (L.) Schrad) appartient à la famille des Cucurbitaceae, selon la classification taxonomique suivante :

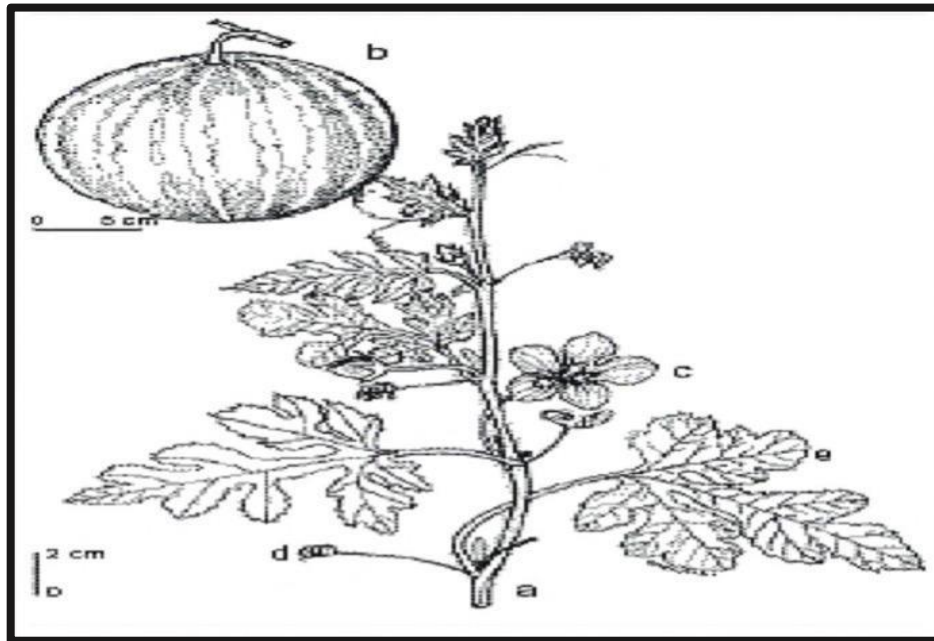
Tableau III.1 : Classification botanique de *Citrullus colocynthis* (L.) Schrad[89]

Classification	Rang taxonomique
Plantae	Règne
Magnoliophyta	Embranchement
Magnoliopsida	Classe
Cucurbitaceae	Famille
Citrullus	Genre
Citrullus Colocynthis	Espèce

III.1.1.3 .Description morphologique de *Citrullus colocynthis* :

Citrullus colocynthis appartient à la famille des Cucurbitaceae et constitue une plante herbacée rampante caractérisée par des tiges fines s'étalant à la surface du sol. Ces tiges portent des feuilles lobées à morphologie distinctive. Les fleurs, de couleur jaune, sont de type monoïque, ce qui signifie que les fleurs mâles et femelles sont présentes sur le même individu.

Les fruits sont généralement sphériques à légèrement ovales, de petite taille, et renferment une pulpe particulièrement amère, constituant l'un des traits caractéristiques de l'espèce. À maturité, le fruit contient un grand nombre de graines de forme ovoïde, de couleur brun clair, mesurant environ 6 mm de longueur. L'ensemble de ces caractéristiques morphologiques contribue à faciliter l'identification de cette espèce dans son environnement[94].

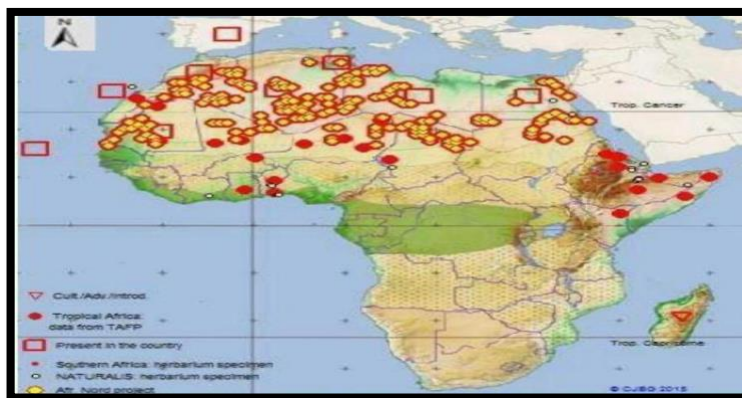


FigureIII.2. : Schéma morphologique de la plante *Citrullus colocynthis* (la coloquinte) et ses différentes parties.[91]

III.1.1.4 .Distribution géographique et habitat de *Citrullus colocynthis* :

Citrullus colocynthis est une espèce végétale largement répandue dans les régions arides et semi-arides à l'échelle mondiale, avec une présence notable en Afrique, en Asie et dans le bassin méditerranéen. Cette plante se développe principalement dans des milieux caractérisés par la prédominance de sols sableux, la rareté des précipitations, ainsi que des conditions climatiques sévères, notamment des températures élevées et une forte aridité.

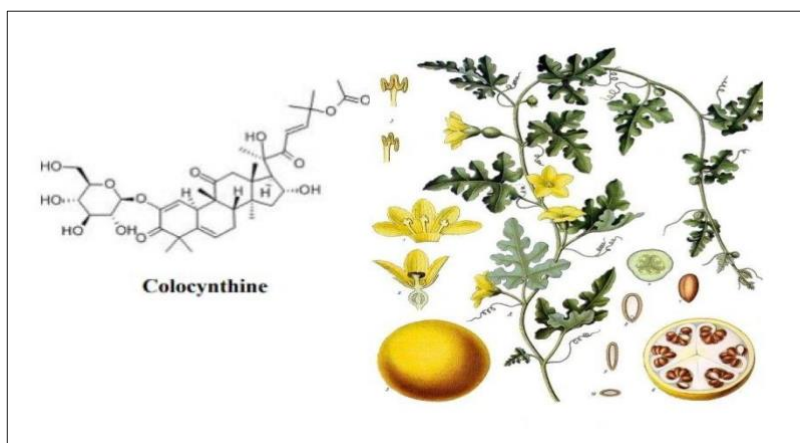
Ces caractéristiques environnementales traduisent une grande capacité d'adaptation de cette espèce aux écosystèmes désertiques, ce qui explique sa large distribution dans les zones désertiques et semi-désertiques. Elle est également considérée comme une plante tolérante aux stress environnementaux, en particulier au stress hydrique, ce qui lui confère un avantage écologique lui permettant de croître et de se maintenir dans des conditions où de nombreuses autres espèces végétales ne peuvent s'adapter[94].



FigureIII.3. : Distribution de *Citrullus colocynthis* sur le continent africain[92]

III.1.1.5Composition Phytochimique :

La plante *Citrullus colocynthis* se distingue par un profil phytochimique riche et complexe, justifiant la diversité de ses applications thérapeutiques. Les analyses chimiques ont mis en évidence une combinaison efficace de métabolites secondaires, au premier rang desquels figurent les cucurbitaines, composants les plus caractéristiques et biologiquement actifs de cette plante, notamment les types (E, B, I) responsables de l'amertume intense et des propriétés antitumorales. La composition comprend également des proportions significatives de flavonoïdes et de polyphénols, tels que la quercétine et les acides phénoliques, qui confèrent à la plante de fortes capacités antioxydantes. En outre, la présence d'alkaloïdes répartis dans les différentes parties de la plante (fruits, graines et racines) contribue directement au renforcement des activités biologiques et immunologiques des extraits végétaux[94]



FigureIII.4 : Morphologie générale de la plante *Citrullus colocynthis* et structure chimique de la Colocynthine [93]

III.1.1.6- Rôle des composés phytochimiques de la coloquinte (*Citrullus colocynthis*) dans la synthèse verte :

La coloquinte (*Citrullus colocynthis*) joue un rôle majeur dans la synthèse verte des nanoparticules, son extrait agissant comme un véritable système chimique naturel intégré capable de faciliter ces processus avec une grande efficacité. Cette capacité est principalement due à sa richesse en composés bioactifs tels que les polyphénols, les flavonoïdes, les alcaloïdes, ainsi que les cucurbitacines caractéristiques. Ces composés remplissent une double fonction essentielle : d'une part, ils agissent comme des agents réducteurs puissants, permettant la transformation des ions métalliques en nanoparticules stables ; d'autre part, ils jouent le rôle d'agents de stabilisation et de recouvrement, en entourant les nanoparticules formées afin d'empêcher leur agrégation et d'assurer leur stabilité physicochimique, sans recours à des substances chimiques toxiques. Des études récentes ont démontré que les nanoparticules synthétisées à partir d'extraits de coloquinte, notamment celles d'argent et d'or, présentent des propriétés remarquables antioxydantes et antimicrobiennes, ce qui renforce leur potentiel d'application dans les domaines biomédical et environnemental.[94]

III.1.1.7. Usages de la coloquinte (médicaux *Citrullus colocynthis*) :

La coloquinte (*Citrullus colocynthis*) est considérée comme l'une des plantes médicinales les plus importantes, suscitant un intérêt scientifique croissant en raison de sa richesse en composés bioactifs tels que les cucurbitacines, les polyphénols et les flavonoïdes. Ses applications thérapeutiques sont variées et couvrent plusieurs domaines. Des études ont démontré son puissant effet antioxydant, ainsi que son efficacité dans la réduction de la glycémie (effet antidiabétique), grâce à la stimulation de la sécrétion d'insuline et à l'amélioration de la fonction des cellules bêta pancréatiques. Elle possède également des propriétés anti-inflammatoires, la rendant efficace dans le soulagement des douleurs articulaires et des inflammations du système digestif. Par ailleurs, des recherches récentes ont mis en évidence son potentiel prometteur en tant qu'agent anticancéreux, à travers des mécanismes impliquant l'inhibition de la prolifération cellulaire et l'induction de l'apoptose. En outre, ses effets thérapeutiques s'étendent à la protection du foie (hépatoprotecteur) et du système nerveux (neuroprotecteur), en plus de son activité notable antimicrobienne et antifongique, ce qui en fait un candidat prometteur pour les applications biomédicales et pharmaceutiques modernes. [94]

III.2. Matériel utilisé

III.2.1 Matériel chimique :

Les réactifs utilisés pour la synthèse des deux composés sont le nitrate de bismuth $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, le chlorure de baryum BaCl_2 , le nitrate d'aluminium $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, le nitrate de nickel

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, l'hydroxyde de sodium NaOH et l'eau distillée. Toutes les solutions ont été préparées au laboratoire selon les proportions stœchiométriques nécessaires.

III.2.1.1. Propriétés physiques et chimiques des substances

Propriétés chimiques					
Réactif	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	BaCl_2	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	NaOH
Formule	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	BaCl_2	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	NaOH
Masse molaire (g/mol)	394.99	208.23	213.00	182.70	40.00
Composition (%)	Bi $\approx$ 43.1 %, N $\approx$ 8.7 %, O $\approx$ 48.2 %	Ba $\approx$ 65.7 %, Cl $\approx$ 34.3 %	Al $\approx$ 12.7 %, N $\approx$ 19.7 %, O $\approx$ 67.6 %	Ni $\approx$ 32.1 %, N $\approx$ 15.3 %, O $\approx$ 52.6 %	Na $\approx$ 57.5 %, O $\approx$ 40.0 %, H $\approx$ 2.5 %
Propriétés physiques					
Température de fusion (°C)	$\approx$ 30 (décomposition)	962	$\approx$ 73 (décomposition)	$\approx$ 56 (décomposition)	$\approx$ 318 °C
Température d'ébullition (°C)	Décomposition avant ébullition	1560	Décomposition avant ébullition	Décomposition avant ébullition	1388
Solubilité	Soluble dans les acides dilués	Très soluble dans l'eau	Très soluble dans l'eau	Très soluble dans l'eau	Très soluble dans l'eau (exothermique)
Masse volumique	—	3.89 g/cm ³	—	—	2.13 g/cm ³

III.2.2. Matériel biologique:

Le matériel biologique utilisé dans ce travail est constitué de fruits de *Citrullus colocynthis*(CC) récoltés dans la région désertique d'Ouargla.



Figure III-5. Fruits de colocynte (*Citrullus colocynthis*)

III.3. Préparation des extraits biologiques

III.3.1. Préparation de l'extrait aqueux de *Citrullus colocynthis* (CC)

- ❖ Les fruits de *Citrullus colocynthis* ont été lavés, coupés puis séchés afin d'éliminer toute humidité



Fig.III.6. plante coupée Fig.III.7 plante séchée

- ❖ Ils ont ensuite été broyés pour obtenir une poudre fine



Fig.III.8. poudre végétale

- ❖ L'extrait a été préparé en ajoutant 15 g de poudre de plante dans 700 mL d'eau distillée (2.14%) dans des conditions similaires.

$$\frac{15}{700} \times 100 = 2.14\%$$

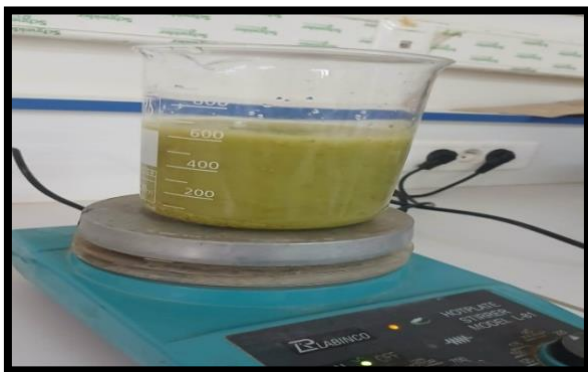


Fig.III.9. extrait végétal

- ❖ . L'extrait de *Citrullus colocynthis* (CC) a été filtré à travers du papier filtre (Whatman n°1), puis filtré une seconde fois à l'aide d'un appareil sous vide. Enfin, il a été stocké dans un endroit frais pour une étude plus approfondi



Fig.III.10. Filtration de l'extrait des plantes

III.4. Synthèse verte des pérovskites

III.4.1. Préparation de pérovskite BaBiO₃ (BB) :

- ❖ Une solution de nitrate de bismuth Bi(NO₃)₃ (24,25 g ,0.05mole) et une solution de chlorure de baryum BaCl₂ (12,21 g ,0.05mole) ont été préparées séparément dans de l'eau distillée. Chaque solution a été dissoute dans 300 mL sous agitation magnétique, soit un volume total de 600 mL.

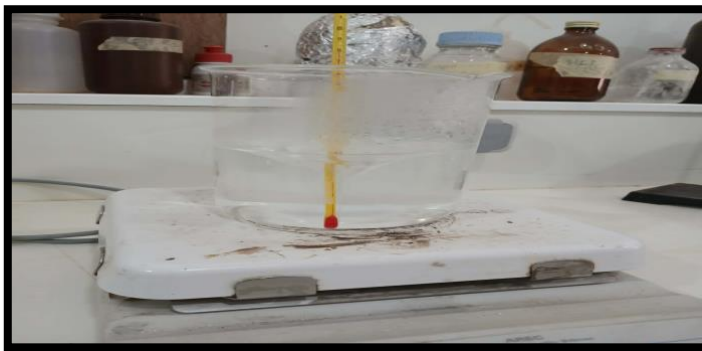
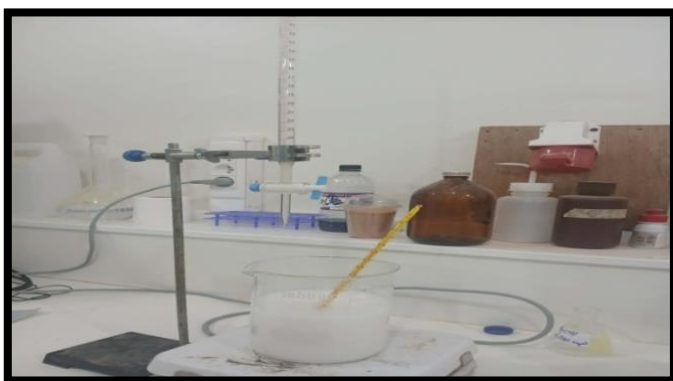


Fig. III.11. :Mélange de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ et BaCl_2 .

- ❖ Ajouter l'extrait : Incorporer lentement l'extrait végétal au mélange sous agitation continue. L'extrait favorisera l'ionisation et l'homogénéité de la nanostructure.
- ❖ Ajouter l'hydroxyde de sodium (NaOH) : Ajouter progressivement et lentement la solution d'hydroxyde de sodium, goutte à goutte, au mélange jusqu'à ce que le pH atteigne 10-11. Poursuivre l'agitation à 70 °C pendant 3 heures. L'hydroxyde de sodium (NaOH) ajustera le pH afin de permettre la précipitation de la pérovskite



FigIII.12. :Le mélange réactionnel primaire avec l'extrait végétal(CC)

- La formation du précipité a confirmé la biosynthèse du matériau BaBiO_3 .
- ❖ Le précipité obtenu a été purifié par Centrifugation de la suspension réactionnelle à 6000 rpm pendant 15 minutes, puis les solides récupérés ont été lavés plusieurs fois à l'eau distillée et à l'éthanol afin d'éliminer les impuretés résiduelles



Fig.III.13. Centrifugation



FigIII.14. Échantillons de particules

pérovskites après centrifugation.

- ❖ L'échantillon a été séché à 70 °C pendant 24 heures
- ❖ Enfin, il a été calciné à 600°C pendant 3h, afin d'obtenir le matériau final BaBiO_3 .

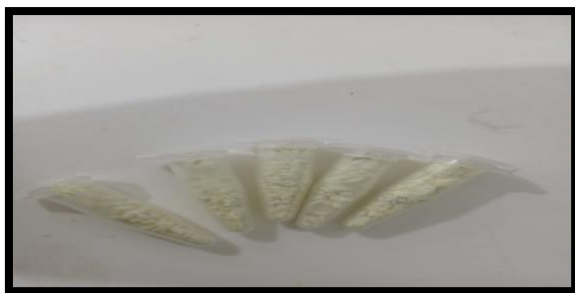


Fig .III.15Pérovskite $\text{BaBiO}_3(\text{BB})$

III.4.2. Préparation de NiAlO_3 (AL):

- ❖ Une solution de nitrate de nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (14,54g, 0.05mole) et une solution de nitrate d'aluminium $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (18,76g, 0.05mole) ont été préparées séparément dans de l'eau distillée sous agitation magnétique, où chaque composé a été dissous dans 150 mL, puis les deux solutions ont été mélangées pour former un seul mélange réactionnel.
- ❖ Puis, Nous avons suivi les mêmes étapes que pour la préparation de BaBiO_3 pour la préparation d' NiAlO_3

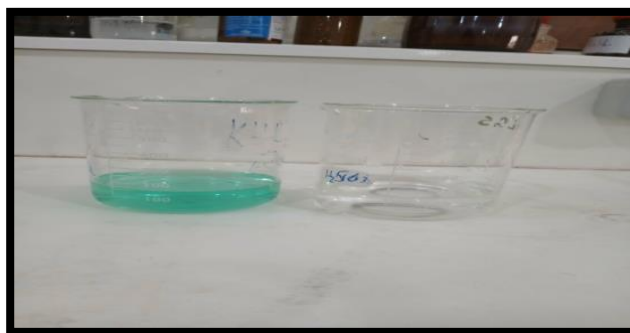


Fig III.16. Solutions de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ et $\text{Ni}(\text{NO}_3)_3$.

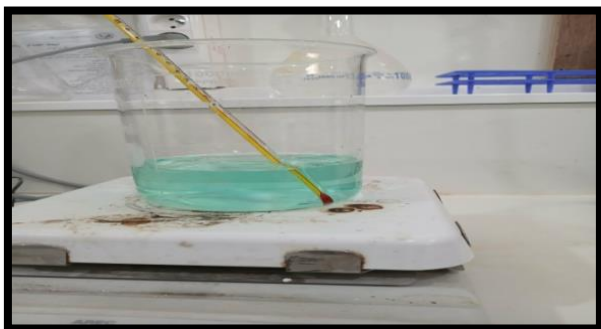
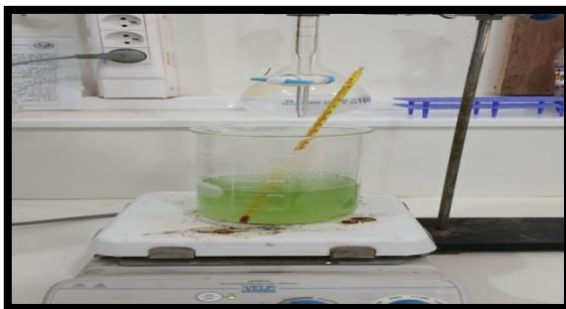


Fig III.17.Mélange $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ / $\text{Ni}(\text{NO}_3)_3$ 

FigIII.18. :Le mélange initial de AL avec l'extrait végétal



Fig.III .19.Centrifugation

FigIII.20. Échantillons de particules pérovskites NiAlO_3 après centrifugation.Fig III.21.Pérovskite NiAlO_3 (AL)

III.5 Matériels et méthodes d'étude de l'activité antibactérienne

III.5.1 Souche bactérienne et conditions de culture

L'activité antibactérienne des nanoparticules de BaBiO_3 et de NiAlO_3 synthétisées a été évaluée sur la souche bactérienne pathogène Gram-négative *Escherichia coli* ATCC 25922. Avant le test, une suspension bactérienne fraîche a été préparée en ensemençant des colonies dans un bouillon nutritif (BN), et la charge bactérienne a été ajustée à une densité optique $\text{DO} = 0,5$, conformément aux directives du "Clinical and Laboratory Standards Institute" (CLSI 2023).

III.5.2 Préparation des suspensions de nanoparticules

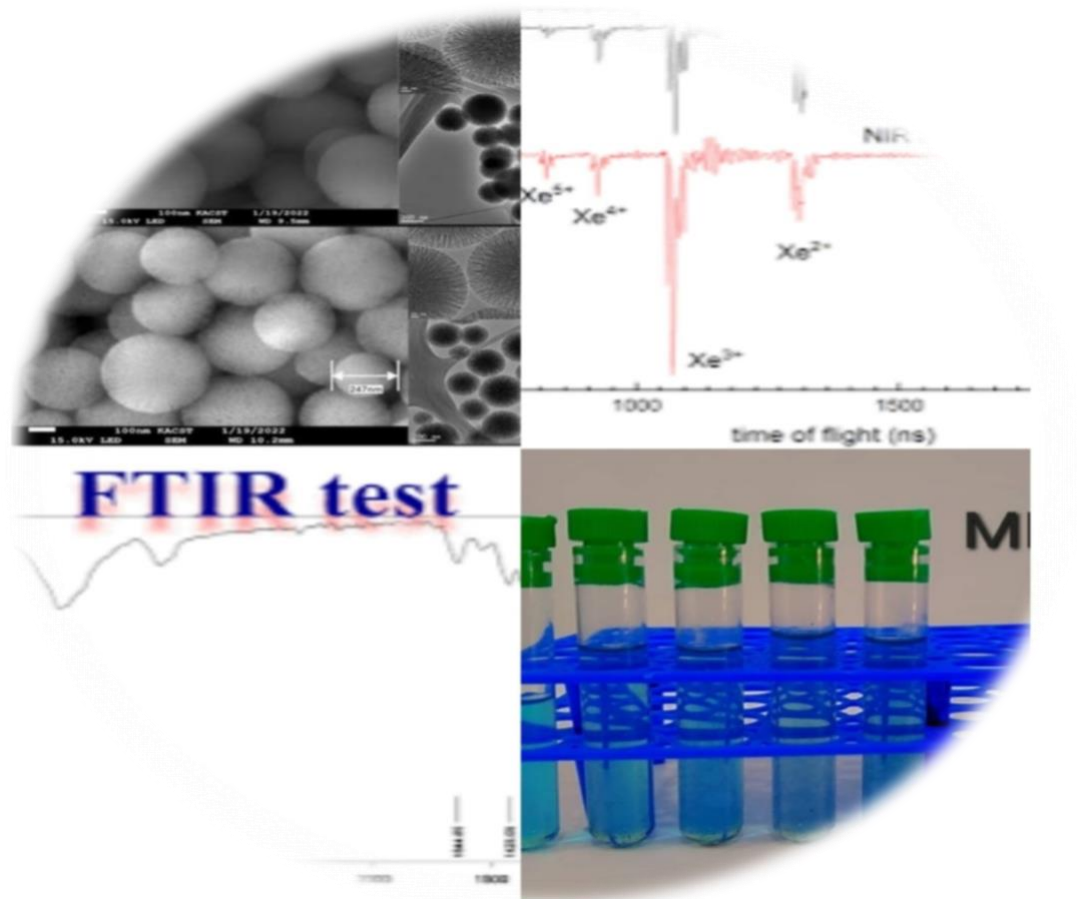
Le diméthylsulfoxyde (DMSO à 1 % dilué dans un bouillon de culture stérile) a été utilisé comme solvant principal pour préparer les solutions mères initiales des nanoparticules de BaBiO₃ et de NiAlO₃. La solution mère a été préparée à une concentration de 10 mg/mL (dilution 1). À partir de cette solution mère, une série de dilutions en série a été préparée à l'aide de DMSO afin d'obtenir des concentrations de 3,33 mg/mL (dilution 2), 1,66 mg/mL (dilution 3) et 0,83 mg/mL (dilution 4). Du DMSO pur a été utilisé comme contrôle négatif afin de s'assurer que le solvant n'exerçait aucun effet inhibiteur de base sur l'agent pathogène cible [98].

III.5.3 Test de diffusion en puits sur gélose

Le criblage antimicrobien a été réalisé selon la méthode de diffusion en puits sur gélose Mueller-Hinton (MHA) [99]. Le milieu MHA stérilisé a été versé dans des boîtes de Pétri et laissé se solidifier complètement. Ensuite, 100 µL de la suspension standardisée d'*E. coli* ATCC 25922 ont été répartis uniformément sur la surface de la gélose à l'aide d'une pipette pasteur stérile afin de créer une couche bactérienne homogène. À l'aide d'embouts stériles, des puits équidistants de 8 mm de diamètre ont été percés dans les plaques de gélose inoculées. Un volume fixe de 100 µL de chaque dilution préparée de nanoparticules BaBiO₃ et NiAlO₃, ainsi que le contrôle négatif, a été soigneusement introduit dans les puits désignés. Les plaques ont été laissées pendant 1 heure à température ambiante afin de faciliter la diffusion radiale des nanoparticules avant l'incubation. Les plaques d'essai ont ensuite été incubées dans des conditions aérobies à 37 °C pendant 24 h. Après incubation, l'efficacité antibactérienne a été quantifiée en mesurant les zones d'inhibition (ZI) autour de chaque puits. Toutes les expériences ont été réalisées en trois exemplaires afin de garantir la reproductibilité.

Chapitre IV

Résultatsetdiscussion



IV. Résultats et discussion

Dans ce chapitre, les résultats obtenus concernant la synthèse des particules de pérovskite BB et AL sont présentés et discutés, ainsi que l'étude de leurs différentes propriétés à l'aide d'un ensemble de techniques analytiques.

Tout d'abord, l'activité photocatalytique des particules est évaluée afin de déterminer leur efficacité dans la dégradation des polluants sous irradiation. Ensuite, la spectroscopie UV-Visible est utilisée pour confirmer la formation des particules et étudier leur stabilité optique. Par la suite, La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est utilisée pour identifier les groupes fonctionnels présents à la surface des échantillons.

Enfin, la diffraction des rayons X (DRX) été réalisée afin de déterminer la structure cristalline et de confirmer la pureté ainsi que la nature cristalline des particules obtenues.

IV.1. Synthèse verte des pérovskites

Les résultats de la synthèse des particules de pérovskite BB et AL à l'aide de l'extrait aqueux de *Citrullus colocynthis* (CC) ont montré un changement progressif de couleur du mélange réactionnel lors de l'ajout goutte à goutte de l'extrait.

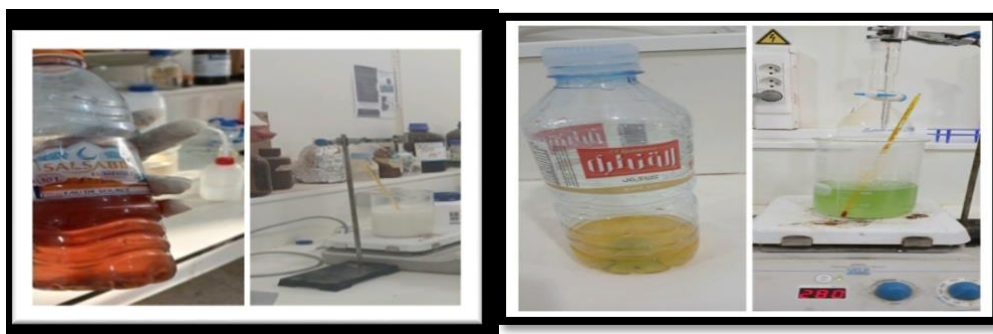


Fig.IV.1 : BB avant et après

Fig.IV.2 : AL avant et après

Dans le cas de la pérovskite BaBiO_3 (BB), la couleur est passée d'un blanc jaunâtre à un brun foncé, tandis que pour la pérovskite NiAlO_3 (AL), elle a évolué du vert au brun.

Ces changements de couleur constituent un indicateur visuel clair de la réussite de la synthèse et de la formation des phases pérovskites. Ils reflètent également la progression des réactions chimiques et les modifications de la structure cristalline des matériaux obtenus.

Ce changement chromatique est généralement associé à l'évolution des propriétés optiques du matériau, résultant de la réorganisation du réseau cristallin et des interactions entre les précurseurs, ce qui constitue une première indication de la formation du produit ciblé.

IV.2. Les activités photo-catalytiques des nanoparticules

L'activité photocatalytique des particules de pérovskite préparées a été étudiée sous irradiation de lumière solaire en utilisant le bleu de méthylène (BM) comme colorant modèle. Dans une expérience typique, 50 mL d'une solution de bleu de méthylène à une concentration de 5 mg/L ont été introduits dans un bécher, puis 1 mg de photocatalyseur a été ajouté à la solution. Tous les essais ont été réalisés à température ambiante.

Avant le début de la réaction photocatalytique, la suspension a été agitée magnétiquement dans l'obscurité pendant 30 minutes afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption-désorption dans le milieu aqueux. Après 60 minutes d'irradiation, la dégradation du bleu de méthylène a été évaluée par spectroscopie d'absorption UV-Visible en mode absorption, en suivant la diminution de l'intensité du pic d'absorption à 664 nm. [97].

L'évolution temporelle ainsi que l'efficacité de la photodégradation de tous les échantillons de pérovskite sont présentées dans la figure 1 (a et b). Le rendement de photodégradation du bleu de méthylène ($\eta\%$) a été calculé à sa longueur d'onde d'absorption maximale à l'aide de l'équation suivante. [98].

$$\eta\% = \left(\frac{A_0 - A_t}{A_0} \right) \times 100\%$$

Où A représente l'absorbance réelle du colorant bleu de méthylène (BM) à chaque temps d'irradiation, et A0 l'absorbance initiale, nous observons à travers les courbes une diminution continue de la concentration du colorant au fil du temps en raison du processus de photodégradation. À 180 minutes, le rapport d'absorbance (A/A_0) pour l'échantillon BB a chuté à environ 0,23, ce qui signifie que l'efficacité de photodégradation des nanoparticules de pérovskite représentées dans ce modèle a atteint environ 77 %, tandis que ce rapport pour l'échantillon AL a atteint 0,48, indiquant une efficacité de dégradation de 52 %. Cette disparité de performance est attribuée au fait que les nanoparticules de pérovskite de l'échantillon BB possèdent des propriétés structurales et électroniques plus performantes, telles qu'une valeur d'énergie de bande interdite (band gap) plus faible, facilitant ainsi la génération de paires électron-trou sous l'effet de la lumière et renforçant les réactions d'oxydation responsables de la dégradation du colorant. Ces résultats confirment la supériorité de l'échantillon BB dans l'accélération de la réaction par rapport à AL, et soulignent le rôle pivot des nanoparticules de pérovskite en tant qu'outils efficaces et durables dans la technologie de la photocatalyse pour le traitement des polluants organiques.

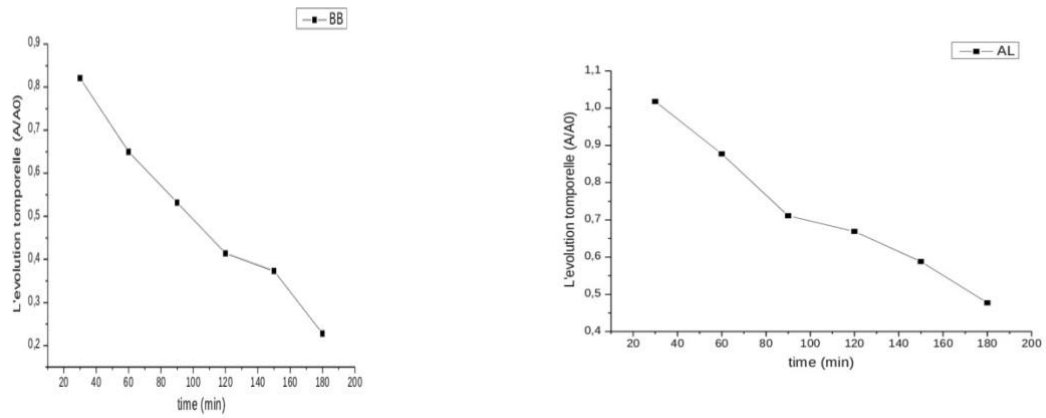


Fig.IV.3 :Cinétique de photodégradation du bleu de méthylène par les pérovskites

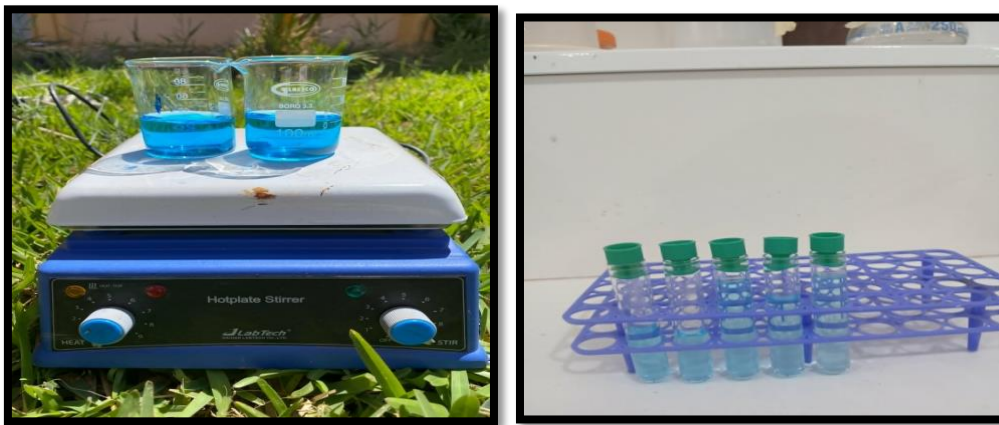


Fig.IV.4. Photocatalyse des particules de Pérovskite BaBiO₃(BB)



Fig.IV.6. Photocatalyse des particules de Pérovskite NiAlO₃ (AL)

IV.3. Spectroscopie UV-Visible

L'analyse UV-visible a permis d'étudier les propriétés optiques des nanoparticules de pérovskite synthétisées avec l'extrait végétal CC.

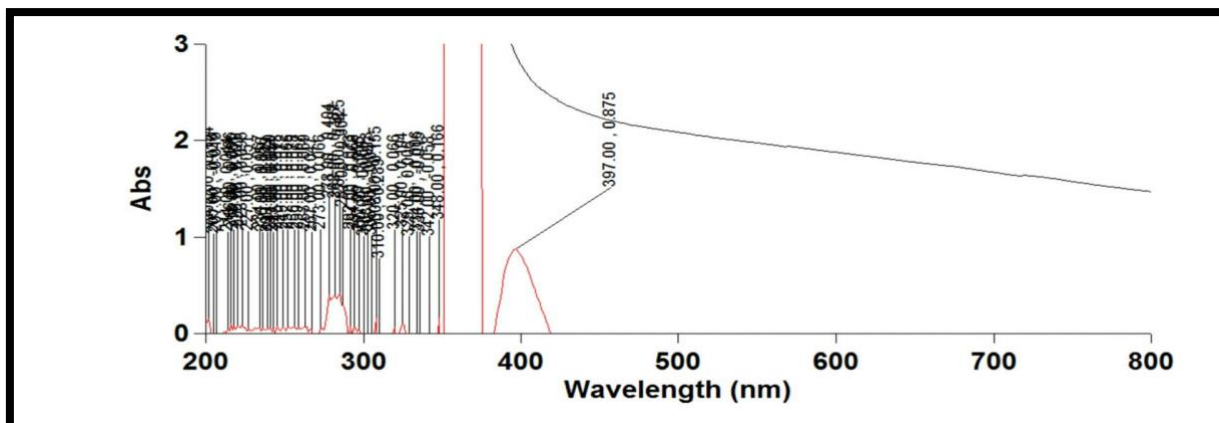


Fig.IV.7 Spectre UV-Visible de Pérovskite BaBiO₃(BB)

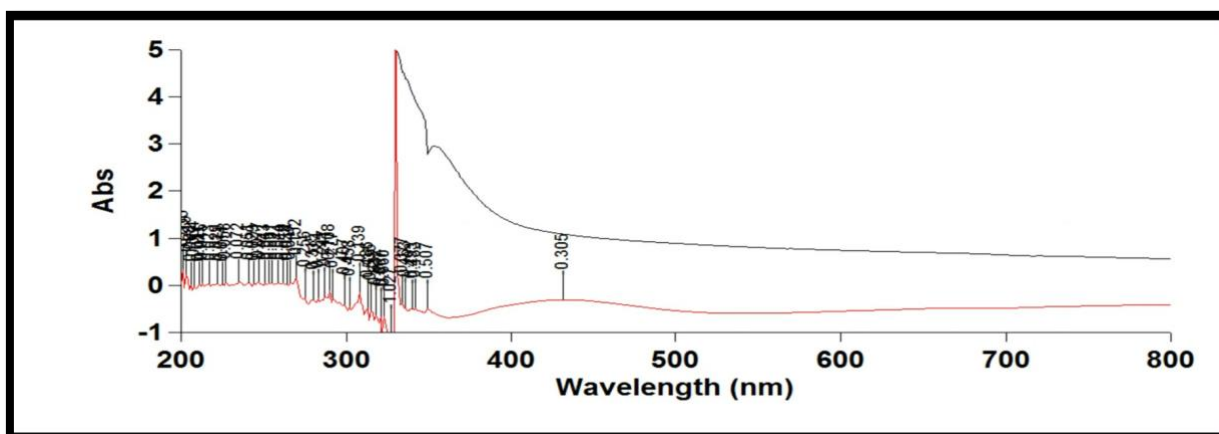


Fig.IV.8.Spectre UV-Visible de Pérovskite NiAlO₃ (AL)

1. Analyse de l'échantillon BB Le spectre de l'échantillon BB présente un pic d'absorption net à 397 nm. Ce résultat indique une transition électronique bien définie au sein de la structure de la pérovskite. En utilisant la relation $E_g = 1240 / \lambda$, la bande interdite (Band Gap) est estimée à 3,12 eV, une valeur optimale pour les applications de photocatalyse.
2. Analyse de l'échantillon AL L'échantillon AL montre un profil d'absorption différent avec un seuil situé à 335 nm. Cette position indique une structure électronique modifiée, correspondant à une bande interdite d'environ 3,70 eV. Cette réponse optique suggère une influence marquée des conditions de synthèse sur la morphologie des particules.

En comparant les deux échantillons, il apparaît que BB présente une signature optique plus stable et plus proche des standards recherchés pour la photocatalyse efficace. Tandis que AL démontre une valeur de bande interdite plus élevée (décalage vers l'UV), BB offre

un compromis énergétique plus avantageux. Cette étude confirme que le choix des précurseurs de pérovskite permet de moduler précisément les propriétés électroniques des matériaux obtenus par synthèse verte.

IV.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

L'analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR) a été réalisée pour caractériser les échantillons préparés, en se focalisant sur l'identification des liaisons chimiques et la validation de la formation de la structure pérovskite.

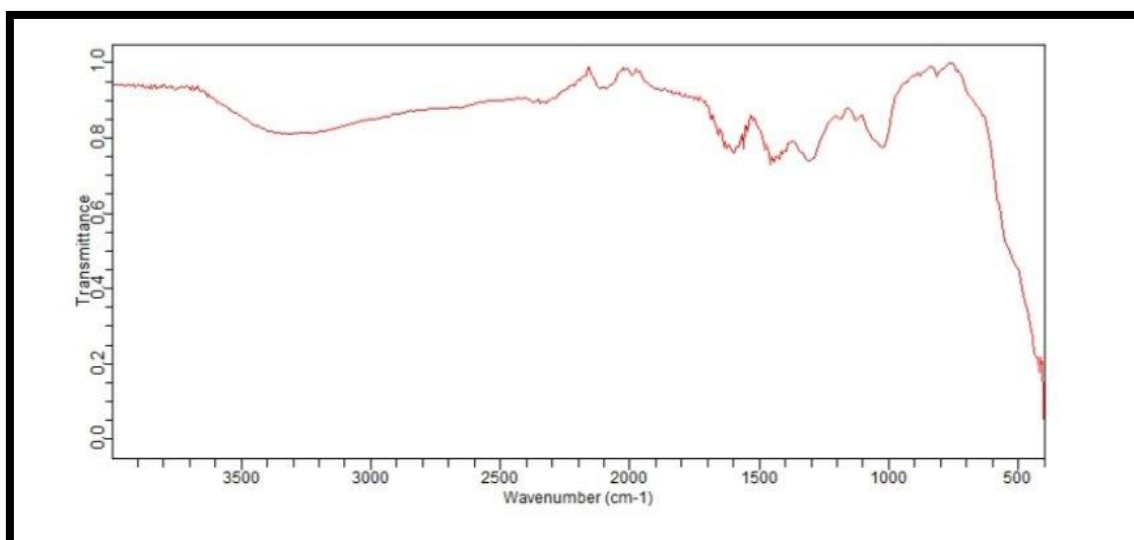


Fig.IV.9.Spectre FTIR de Pérovskite BaBiO₃

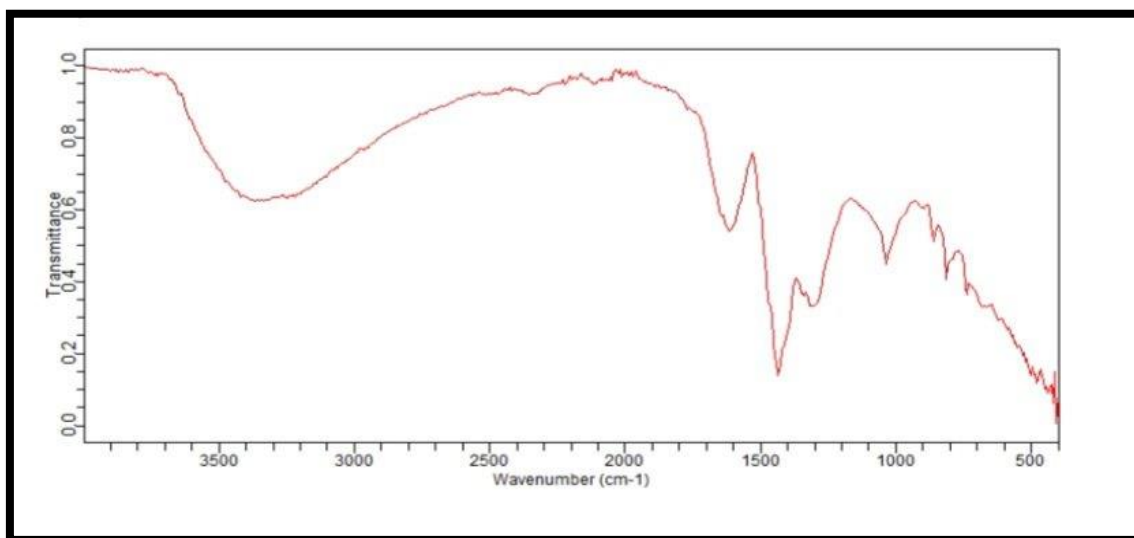


Fig.IV.10.Spectre FTIR de PérovskiteNiAlO₃

1. Analyse du matériau NiAlO₃ (AL) :

Le spectre obtenu pour l'échantillon AL révèle, dans la zone 3600-3000 cm⁻¹, une large bande attribuée aux vibrations de valence des groupements hydroxyles (-OH), traduisant l'adsorption d'humidité à la surface des nanoparticules synthétisées . Nous observons

également des pics entre 1700 et 1500 cm^{-1} , que nous attribuons à la présence résiduelle de nitrates issus de nos précurseurs $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. La confirmation de la synthèse de l'aluminate de nickel est apportée par les bandes intenses situées dans la zone $500\text{-}700\text{ cm}^{-1}$, caractéristiques des vibrations de liaison Ni-O et Al-O, confirmant ainsi l'obtention de la phase pérovskite visée.

2. Analyse du matériau BaBiO_3 (BB) :

Pour l'échantillon BB, le spectre présente une bande large caractéristique des groupements -OH ($3600\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$). La bande observée vers 1450 cm^{-1} est caractéristique des groupements carbonates (CO_3^{2-}), une signature classique dans les synthèses impliquant le baryum. Plus bas dans le spectre, les bandes intenses situées entre 400 et 700 cm^{-1} valident la formation de la structure pérovskite BaBiO_3 , résultant des vibrations des liaisons Bi-O et Ba-O au sein du réseau cristallin. Ces observations confirment la réussite du processus de synthèse que nous avons mis en œuvre.

IV.5 Activité antibactérienne contre *Escherichia coli* ATCC 25922

L'efficacité antimicrobienne des nanoparticules de BaBiO_3 et de NiAlO_3 synthétisées a été étudiée contre la bactérie pathogène Gram-négative *Escherichia coli* ATCC 25922 à l'aide de la méthode de diffusion sur gélose figure IV.11. Les zones d'inhibition (ZI) correspondantes enregistrées pour les différentes concentrations sont résumées dans le tableau IV.1.

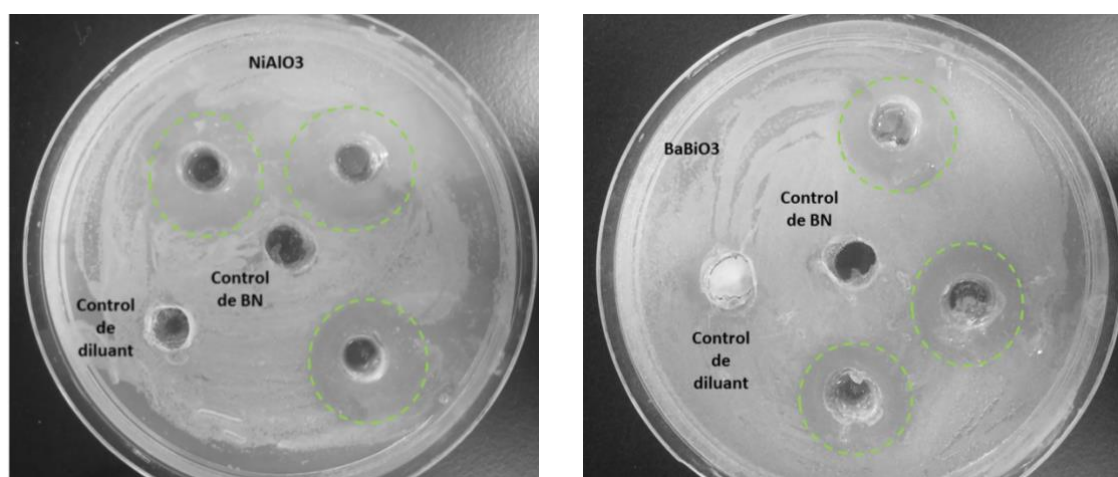


Figure IV.11. Résultats de l'activité antibactérienne du BaBiO_3 et le NiAlO_3 contre *Escherichia coli* ATCC 25922

Tableau IV.1. Zones d'inhibition

(mm) pour le BaBiO₃ et le NiAlO₃ contre *E. coli* ATCC 25922.

Échantillon	Concentration (mg/mL)	Zone d'inhibition (mm) Moyen
BaBiO₃	10.00	0
	3.33	19.66
	1.66	18.33
	0.83	17.66
NiAlO₃	10.00	0
	3.33	23.33
	1.66	20
	0.83	18.66

Les deux types de nanoparticules n'ont présenté aucune zone d'inhibition à la concentration de 10,00 mg/mL (0 mm). Ce résultat est inhabituel, car une augmentation de la concentration est généralement associée à une augmentation de l'activité antibactérienne. Dans les conditions expérimentales de cette étude, l'origine de cette absence d'inhibition ne peut être expliquée avec certitude en l'absence d'analyses complémentaires. En revanche, après dilution à 3,33 mg/mL, une activité antibactérienne importante a été observée pour les deux échantillons. Les nanoparticules de BaBiO₃ ont présenté une zone d'inhibition de 19,66 mm, qui a ensuite diminué à 18,33 mm à 1,66 mg/mL et à 17,66 mm à 0,83 mg/mL. De même, les nanoparticules de NiAlO₃ ont montré une zone d'inhibition maximale de 23,33 mm à 3,33 mg/mL, suivie d'une diminution à 20,00 mm à 1,66 mg/mL et à 18,66 mm à 0,83 mg/mL.[97]

IV.6. Discussion

IV.6.1 Analyse comparative de l'efficacité

Les données relatives à la zone d'inhibition confirment que le BaBiO₃ et le NiAlO₃ sont tous deux des agents biocides hautement efficaces contre *Escherichia coli* ATCC 25922 une fois leurs limites de diffusion dépassées. À la concentration optimale de 3,33 mg/mL, le NiAlO₃ a surpassé le BaBiO₃ de 3.67 mm (23.33 mm contre 19.66 mm), ce qui suggère que l'environnement du nickel, métal de transition, au sein de la matrice d'oxyde d'aluminium déclenche des interactions de déstabilisation membranaire plus importantes que le réseau bismuthate contre cette souche de référence spécifique.

Nos résultats se comparent favorablement à ceux de la littérature existante :

- **BaBiO₃** : Dans une étude menée par Bouchal et al. (2024), les structures de bismuthate de baryum pur et non dopé ont montré une activité antibactérienne native modérée, nécessitant un dopage chimique au bismuth pour optimiser leur efficacité contre les bactéries à Gram négatif. Notre BaBiO₃ synthétisé a atteint une zone de 19,66 mm à 3,33 mg/mL sans dopage structurel, ce qui indique une surface hautement active ou une morphologie favorable dans notre échantillon.
- **NiAlO₃** : Les oxydes d'aluminium seuls présentent généralement une faible cinétique microbicide en raison de leur nature chimiquement stable (Mohamad Omeiri et al., 2024). La large zone de 23,33 mm observée dans notre étude souligne que l'introduction stable d'atomes de nickel dans le réseau d'aluminate crée des sites catalytiques actifs, intensifiant considérablement la dégradation de la membrane externe.

IV.6.2. Seuil d'agglomération et diffusion dépendante de la concentration

Le résultat le plus notable est l'absence totale d'inhibition à 10,00 mg/mL (0 mm), contrairement à la forte efficacité observée à 3,33 mg/mL. Alors que la biochimie traditionnelle postule que l'activité antimicrobienne est directement proportionnelle à la concentration, les nanoparticules d'oxydes métalliques inorganiques souffrent fréquemment d'une forte auto-agglomération des particules à des concentrations élevées en raison des forces de van der Waals et des équilibres d'énergie de surface importants [96]. À 10,00 mg/mL, les nanoparticules forment probablement des agrégats moléculaires massifs et très denses. Ces macro-agrégats dépassent les canaux microporeux de la gélose Mueller-Hinton, piégeant la substance active à l'intérieur du puits et empêchant toute migration radiale. La dilution de la suspension à 3,33 mg/mL brise ces agrégats, améliorant la dispersion des particules et réduisant leur diamètre effectif. Ces agrégats plus petits se diffusent facilement à travers la matrice d'agar, permettant une interaction directe avec les cellules bactériennes.

Conclusion

Les résultats de ce chapitre ont confirmé la réussite de la synthèse verte des pérovskites BaBiO₃ et NiAlO₃ à partir d'extraits de *Citrullus colocynthis*. Les analyses spectroscopiques (UV-Visible, FTIR) et la détermination de la bande interdite (Band Gap) ont validé la formation et les propriétés électroniques favorables de ces nanostructures.

Les expériences ont mis en évidence une double performance : une efficacité photocatalytique remarquable dans la dégradation du bleu de méthylène sous irradiation solaire, et une activité antibactérienne significative contre la souche Gram-négative *Escherichia coli* ATCC 25922 . Au-delà de ces applications en remédiation environnementale et en médecine, les propriétés électroniques observées ouvrent également des perspectives intéressantes dans le domaine de l'énergie.

Ces résultats démontrent le potentiel polyvalent de ces pérovskites, les qualifiant comme des matériaux prometteurs pour des usages technologiques durables et innovants.

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce travail de recherche a confirmé l'intérêt majeur de la synthèse verte pour l'élaboration de nanomatériaux avancés, en privilégiant des procédés respectueux de l'environnement. En utilisant l'extrait aqueux de *Citrullus colocynthis* comme vecteur biologique, nous avons réussi à synthétiser avec succès des pérovskites de type BaBiO₃ et NiAlO₃.

Les tests de photocatalyse ont révélé une performance notable dans la dégradation du bleu de méthylène, affirmant ainsi le potentiel de ces matériaux dans le traitement des eaux usées. Parallèlement, l'activité antibactérienne observée confirme l'utilité de ces nanoparticules dans les applications biomédicales.

En valorisant une ressource végétale emblématique des zones arides, cette étude propose une approche innovante pour le développement de nanotechnologies durables. Ces résultats, tout en étant une avancée concrète, constituent une base solide pour des recherches futures axées sur l'optimisation des conditions de synthèse et l'extension de ces propriétés à d'autres types de polluants ou d'agents pathogènes.

Référence

Références :

- [1] National Nanotechnology Initiative (NNI), "What is Nanotechnology?", (2026).
<https://www.nano.gov/nanotech-101/what/definition>
- [2] Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y., Miyasaka, T., "Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 131, No. 17 (2009), pp. 6050–6051.
<https://doi.org/10.1021/ja809598r>
- [3] Anastas, P. T., Warner, J. C., *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, (1998).
- [4] Iravani, S., "Green synthesis of metal nanoparticles using plants", *Green Chemistry*, Vol. 13, No. 10 (2011), pp. 2638–2650.
- [5] Marzouk, B., Marzouk, Z., Haloui, E., Fenina, N., Aouni, M., "Screening of analgesic and anti-inflammatory activities of *Citrullus colocynthis* from southern Tunisia", *Industrial Crops and Products* (2010).
- [6] Park, N. G., "Perovskite solar cells: An emerging photovoltaic technology", *Materials Today*, Vol. 18, No. 2 (2015), pp. 65–72.
<https://www.nano.gov/nanotech-101/what/definition>
- [7] Royal Society & Royal Academy of Engineering, "Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties" (2004).
- [8] Pokropivny, V., et al., *Introduction in nanomaterials and nanotechnology*, University of Tartu (2007).
- [9] Pierrard, "Disponible sur :
<https://luck.synhera.be/bitstream/handle/123456789/341/ISILF07p179pierrard.pdf>" (consulté le 18 avril 2026).
- [10] Futura-Sciences, "Recherche : prodigieuses nanotechnologies", (2026). Disponible sur :
<https://www.futura-sciences.com/sciences/photos/recherche-prodigieuses-nanotechnologies-images-622/>
- [11] نهى علوي الحبشي ، (2009) ، ما هي تقنية النانو؟ مقدمة مختصرة بشكل دروس مبسطة، مكتبة الملك فهد الوطنية الجدة.

- [12] Encyclopaedia Britannica, "Nanotechnology", (2026). Disponible sur : <https://www.britannica.com/technology/nanotechnology>
- [13] Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), "Applications of Nanotechnology in Agriculture", (2026). Disponible sur : <https://www.fao.org>
- [14] Azonano, "What is Nanotechnology and What Can It Do?", (2023). Disponible sur : <https://www.azonano.com>
- [15] Liu, Y., Chen, H., Zhu, N., Zhang, J., Li, Y., Xu, D., Zhao, J., "Detection and remediation of mercury contaminated environment by nanotechnology: Progress and challenges", *Environmental Pollution*, Vol. 293 (2022), 118557.
- [16] Bhoj, Y., Pandey, G., Bhoj, A., Tharmavaram, M., Rawtani, D., "Recent advancements in practices related to desalination by means of nanotechnology", *Chemical Physics Impact*, Vol. 2 (2021), 100025.
- [17] Encyclopaedia Britannica, "Nanotechnology in medicine", (2026). <https://www.britannica.com/technology/nanotechnology>
- [18] Science Source, "Nanotechnology – Medical nanorobot", (2026). Disponible sur : <https://www.sciencesource.com/results.asp?search=f005%2F0781>
- [19] European Commission, "Nanotechnology applications in industry", (2026). Disponible sur : <https://research-and-innovation.ec.europa.eu>
- [20] Afsset, Collective, "Évaluation des risques liés aux nanomatériaux pour la population générale et pour l'environnement", *La Doctorat Fr*, 3 (2010), 36-37.
- [21] Singh, V., Yadav, P., & Mishra, V., "Recent advances on classification, properties, synthesis, and characterization of nanomaterials", *Green synthesis of nanomaterials for bioenergy applications* (2020), 83-97.
- [22] Moustafa, E.-A., Noah, A., Beshay, K., Sultan, L., Essam, M., Nouh, O., "Investigating the Effect of Various Nanomaterials on the Wettability of Sandstone Reservoir", *World* (2023).
- [23] Deepak, V., Umamaheshwaran, P.S., Guhan, K., Nanthini, R.A., Krithiga, B., Jaithoon, N.M., Gurunathan, S., "Synthesis of gold and silver nanoparticles using purified URAK", *Colloid Surface B* (2011), 86, 353–358.

- [24] Amulyavichus, A., Daugvila, A., Davidonis, R., Sipavichus, C., "Study of chemical composition of nanostructural materials prepared by laser cutting of metals", *Fiz. Met. Metalloved.*, 85 (1998), 111–117.
- [25] Hurst, S.J., Lytton-Jean, A.K.R., Mirkin, C.A., "Maximizing DNA loading on a range of gold nanoparticle sizes", *Anal Chem*, 78 (24) (2006), 8313-8318.
- [26] Dhand, C., et al., "Methods and strategies for the synthesis of diverse nanoparticles and their applications: a comprehensive overview", *Rsc Advances*, 5(127) (2015), 105003-105037.
- [27] Suryanarayana, C., "Mechanical alloying and milling", *Progress in Materials Science* (2001).
- [28] Barcikowski, S., et al., "Laser ablation synthesis of nanoparticles", *Applied Physics A* (2009).
- [29] LaMer, V. K., Dinegar, R. H., "Theory of nucleation", *Journal of the American Chemical Society* (1950).
- [30] Madou, M. J., *Fundamentals of Microfabrication and Nanotechnology*, CRC Press (2011).
- [31] Thanh, N. T. K., Green, L., "Functionalisation of nanoparticles for biomedical applications", *Nano Today* (2010).
- [32] Brinker, C. J., Scherer, G. W., *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press (1990).
- [33] Daniel, M. C., Astruc, D., "Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry", *Chemical Reviews* (2004).
- [34] Ohring, M., *Materials Science of Thin Films*, Academic Press (2001).
- [35] Choy, K. L., "Chemical vapour deposition of coatings", *Progress in materials science*, 48(2) (2003), 57-170.
- [36] Fievet, F., et al., "The polyol process: a simple method for metal nanoparticle synthesis", *Solid State Ionics* (1989).
- [37] Narayanan, K.B., Sakthivel, N., "Biological synthesis of metal nanoparticles by microbes", *Adv Colloid Interface Sci*, 156 (1–2) (2010), 1-3.
- [38] Roychoudhury, A., "Yeast-mediated green synthesis of nanoparticles for biological applications", *Indian J Pharmaceut Biol Res*, 8 (3) (2020), 26-31.

- [39] Sabri, M.A., Umer, A., Awan, G.H., Hassan, M.F., Hasnain, A., "Selection of suitable biological method for the synthesis of silver nanoparticles", *Nanomater Nanotechnol*, 6 (2016), 29.
- [40] Mohammadzadeh, V., et al., "Applications of plant-based nanoparticles in nanomedicine: a review" (2022).
- [41] Huang, W.L., Chen, C.H., Huang, M.H., "Investigation of the growth process of gold nanoplates formed by thermal aqueous solution approach", *J Phys Chem C*, 111 (6) (2007), 2533-2538.
- [42] Steele, B. C. H., "Appraisal of $\text{Ce}_{1-y}\text{Gd}_y\text{O}_{2-y/2}$ electrolytes for IT-SOFC operation", *Solid State Ionics* (1996).
- [43] Goldschmidt, V. M., "Die Gesetze der Krystallochemie", *Naturwissenschaften* (1926).
- [44] Mitchell, R. H., *Perovskites: Modern and Ancient*, Almaz Press (2002)
- [45] El harrad, I., *Contribution à l'étude structurale spectroscopique de céramiques pérovskites PLZT*, Thèse de doctorat, Université de Metz (1994).
- [46] Makhoulf, K., *Implantation ioniques dans les matériaux pérovskites (BaZrO_3), par la méthode de transport*, mémoire de magister, Université Ibn Khaldoun - Tiaret (2012).
- [47] Kharief, A., *Synthèse, caractérisations et étude structural des céramiques PZT de type pérovskite*, mémoire de magister, Université Mentouri de Constantine (2012).
- [48] Tayari, et al., "A Comprehensive Review of Recent Advances in Perovskite Materials", *Inorganics* (2025).
- [49] Wu, et al., "Review of All Inorganic Perovskites and Their Tandem Solar Cells", *Energy Materials and Devices* (2024).
- [50] *Nanostructured Perovskite Solar Cells*, *Nanomaterials* (2019).
- [51] Mokrane, S., *Etude des propriétés physiques des matériaux Pérovskites*, Université Djillali Liabes, Sidi Bel Abbes (2020).
- [52] Ehrenreich, H., Cohen, M. H., "Self-Consistent Field Approach to the Many-Electron Problem", *Phys. Rev.* 115, 786 (1959).
- [53] Houari, M., *Etude des propriétés Structurales, Optoélectroniques et Thermodynamiques des matériaux Pérovskites*, Université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem (2021).

- [54] Huang, M. H., et al., "Nanomaterials research", Journal of Materials Chemistry A (2020).
- [55] Snaith, H. J., "Perovskites: the emergence of a new era for low-cost, high-efficiency solar cells", Journal of Physical Chemistry Letters (2013).
- [56] Park, N. G., "Methodologies for high efficiency perovskite solar cells", Nano Convergence, 3(1), pp. 1-13 (2016).
- [57] Green, M. A., Ho-Baillie, A., & Snaith, H. J., "The emergence of perovskite solar cells", Nature Photonics, 8(7), 506-514 (2014).
- [58] Nature Photonics, "Perovskite/silicon tandem solar cells: from fundamentals to fabrication strategies" (2025).
- [59] Zhang, J., Wang, Y., "Recent advances in all-perovskite tandem solar cells", Journal of Materials Chemistry A, 12(10), pp. 5560-5585 (2024).
- [60] Leijtens, T., et al., "Opportunities and challenges for tandem solar cells using metal halide perovskite semiconductors", Nature Energy (2018).
- [61] Sekoai, P. T., et al., "Application of nanoparticles in biofuels production: An overview", Fuel, 237, pp. 380-397 (2019).
- [62] "Halide Perovskite Heterostructures for High-Performance Light-Emitting Diodes", Nano-Micro Letters, Springer Nature (2020).
- [63] Gurlo, A., "Perovskite oxide based gas sensors: A review", Sensors, vol. 19, no. 24, p. 5348 (2019).
- [64] Scott, J. F., Dielectric Properties of Perovskite Materials for Electronic Applications.
- [65] Calderón-Jiménez, B., et al., "Silver nanoparticles: technological advances, societal impacts, and metrological challenges", Frontiers in chemistry, 5, p. 6 (2017).
- [66] Al Rihaymee, Luma Majeed Ahmed, Enhanced Photocatalytic Activity of Titanium Dioxide Nanoparticles by Metal Deposition, PhD diss., University of Babylon (2013).
- [67] Peiris, S., McMurtrie, J., & Zhu, H.-Y., "Metal nanoparticle photocatalysts: emerging processes for green organic synthesis", Catalysis Science & Technology, 6(2) (2016).
- [68] National Center for Biotechnology Information (NCBI), "PubChem Compound Summary for Methylene Blue", <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Methylene-blue> (2026).
- [69] 123RF, "Structure chimique du bleu de méthylène", <https://www.123rf.com>.

- [70] Amarah, J. O. M., Removal of Methylene Blue from Industrial Wastewater in Palestine Using Polysiloxane Surface Modified with Bipyrzolic Tripodal Receptor, Doctoral dissertation, p. 9 (2015).
- [71] Zhang, L., et al., "Chemical Society Reviews", <https://doi.org/10.1039/C6CS00763F> (2017).
- [72] Ahmed, S., et al., "Materials Science and Engineering C", <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111522> (2021).
- [73] Wang, X., et al., "Journal of Materials Chemistry B", <https://doi.org/10.1039/C9TB00000X> (2019).
- [74] Springer Nature, Characterization of Nanomaterials: Principles and Applications (2019).
- [75] International Centre for Diffraction Data (ICDD), "X-ray Diffraction Principles", <https://www.icdd.com> (2026).
- [76] National Center for Biotechnology Information (NCBI), "UV-Visible spectroscopy principles", <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books> (2026).
- [77] Coates, J., "Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach", Encyclopedia of Analytical Chemistry (2000).
- [78] Goldstein, J., et al., Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, Springer (2018).
- [79] Mettler Toledo, "UV Vis Spectroscopy Overview", (2025). Disponible sur : <https://www.mt.com>.
- [80] Techniques de l'Ingénieur, "Microscopie électronique à balayage : principe et applications", <https://www.techniques-ingenieur.fr> (2026).
- [81] Springer Nature, "Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis", <https://link.springer.com> (2026).
- [82] International Centre for Diffraction Data (ICDD), "Electron microscopy and microanalysis principles", <https://www.icdd.com> (2026).
- [83] National Center for Biotechnology Information (NCBI), "Infrared spectroscopy fundamentals", <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books> (2026).

- [84] Nalwa, H. S., Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology, American Scientific Publishers (2004).
- [85] Cantor, C. R., & Schimmel, P. R., Biophysical Chemistry, Part II: Techniques for the Study of Biological Structure and Function, WH Freeman and Company (1980).
- [86] Sapsford, K. E., et al., "Analyzing nanomaterial bioconjugates: a review of current and emerging purification and characterization techniques", Analytical chemistry, 83(12) (2011).
- [87] Chapman, H. N., et al., "Femtosecond X-ray protein nanocrystallography", Nature, 470(7332) (2011).
- [88] Sorya et Cylia, Étude de l'activité électrocatalytique des couches minces de ZnO modifiées par des nanoparticules métalliques Ni et Au, Mémoire de Master 2, Université de Bejaia (2020).
- [89] Mazher, M., et al., "Comprehensive review of phytochemistry and bioactivities of Citrullus colocynthis (L.) Schrad", Open Access Journal of Pharmaceutical Research, 4(4) (2020).
- [90] Feedipedia, "Genetic resources of Côte d'Ivoire", <https://www.feedipedia.org> (2026).
- [91] Zoro Bi IA, et al., "Indigenous cucurbitaceae of Côte d'Ivoire: a review of their genetic resources", Scientia Horticulturae (2000).
- [92] Stevens, P.F., Angiosperm Phylogeny Website (2001).
- [93] Khare, C.P., Encyclopedia of Indian Medicinal Plants: Rational Western Therapy, Ayurvedic and Other Traditional Usage, Botany, Springer-Verlag (2004).
- [94] Maaz, M., et al., "Citrullus colocynthis and human health: Transforming nature bitterness to healing medicine", Applied Food Research, 5(5) (2025).
- [95] Altintas Yildirim, O., et al., "Facile Synthesis of Cobalt-Doped Zinc Oxide Thin Films for Highly Efficient Visible Light Photocatalysts", Applied Surface Science (2016).
- [96] Mimouni, R., et al., "High Photocatalytic Efficiency and Stability of Chromium-Indium Codoped ZnO Thin Films under Sunlight Irradiation for Water Purification Development Purposes", Current Applied Physics (2017).
- [97] Bouchal, W., et al., "Bi-doped BaBiO₃ perovskite oxides by sol–gel method: biological assessment and antibacterial activity", RSC Advances, Vol. 14 (2024).
- [98] Zhang, X., et al., "Structural and antibacterial properties of BaFeO_{3-δ} perovskite materials", Physica B: Condensed Matter, Vol. 620 (2021).

[99] Raghupathi, K. R., et al., "Size-dependent antibacterial activity of metal oxide materials", *Applied Biochemistry and Biotechnology*, Vol. 166 (2011).

Annexes

- Becher en verre
- Erlenmeyer en verre
- Pipette
- Spatule
- Flacon en verre
- Tube en verre
- Boîte de pétri
- Cylindre gradué
- Balance
- Agitateur
- Thermomètre
- Barreau magnétique
- Papiers filtres

Annexe II : Produits chimiques

- Nitrate de bismuth
- Nitrate d'aluminium
- Chlorure de baryum
- Nitrate de nickel
- Hydroxyde de sodium
- Eau distillée
- Eau bidistillée
- Méthanol
- Blue de Méthylène

Annexe III : Appareils

- Centrifugeuse (ROTINA 380 R) (Sigma 2-16P)
- Etuve (Memmert)
- Agitateur-incubateur de paillasse KS 3000
- Balance analytique
- Filtration sous vide