

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A. MIRA-BEJAIA



Faculté des Sciences Exactes
Département de PHYSIQUE

Mémoire de Master

Spécialité :

Physique des Matériaux

Thème

Synthèse et caractérisation des nanoparticules d'or.

Présentée par

M^{lle}. KHIMA Nassima

Soutenu le :14/09/2020.

Devant le Jury composé de :

DJOUADI Djamel	Président	Professeur	UAMB
CHELOUCHE Azeddine	Encadreur	Professeur	UAMB
SOUICI Abdelhafid	Examineur	MCA	UAMB

Année universitaire 2019/2020

Table des matières

Introduction	1
1 Synthèse bibliographique	3
1.1 Propriétés de l'or	3
1.1.1 Propriétés structurales	3
1.1.2 Propriétés électroniques	3
1.1.3 L'or nanométrique	4
1.1.4 La plasmonique	5
1.2 Mécanisme de stabilisation des nanoparticules d'or	13
1.2.1 Stabilisation électrostatique	13
1.2.2 Stabilisation stérique	14
1.2.3 Stabilisation électrostérique	14
1.3 La mesure de la taille des nanoparticules	14
1.3.1 Le mouvement brownien	14
1.3.2 Diffusion dynamique de la lumière (DLS)	15
1.3.3 L'analyse de suivi des nanoparticules (NTA : Nanoparticle Tracking Analysis)	16
1.3.4 Diffusion statique de la lumière	16
1.3.5 Granulométrie laser	17
1.3.6 Les techniques de microscopie électronique	17
1.4 Application des nanoparticules d'or	18
2 Techniques de caractérisation et méthodes d'élaboration	19
2.1 Techniques de caractérisation	19

2.1.1	Spectrophotométrie UV-visible	19
2.1.2	Le zétamètre	20
2.2	Méthodes d'élaboration	23
2.2.1	Méthode de Turkevich	24
2.2.2	Méthode de Brust	24
2.3	Procédures de synthèse	26
2.3.1	Protocoles de la première solution	26
2.3.2	Protocole de la deuxième solution	26
2.3.3	Protocole de la troisième solution	27
3	Résultats et discussion	28
3.1	Analyse par spectrophotométrie UV-visible	28
3.2	Analyse par zétamètre	31
3.2.1	Taille moyenne et distribution de taille	31
3.2.2	La stabilisation des solutions colloïdales	34
	conclusion	37

Liste des figures

1.1	La coupe de Lycurgue vue (gauche) en réflexion et (droite) transmission [11]. . .	5
1.2	Composantes réelle ε_1 et imaginaire ε_2 des fonctions diélectriques expérimentales de l'or à l'état massif [14].	6
1.3	Schéma illustratif de la propagation des plasmons de surface à l'interface d'un métal et d'un diélectrique [16].	7
1.4	Schéma de l'oscillation du nuage d'électron d'une sphère métallique sous l'effet d'un champ électrique [18].	8
1.5	La formation de l'onde évanescente [16].	9
1.6	Évolution de la couleur d'une suspension de nanoparticules d'or sphériques en fonction de leur taille [11].	10
1.7	Spectres d'absorption lumineuse de nanoparticules d'or sphériques de diamètres différents [21].	11
1.8	Spectres de diffusion lumineuse pour des NPs d'or de différente forme [23]. . . .	12
1.9	Spectre d'absorption optique pour les NPs Au d'une taille de 10 nm dans un milieu diélectrique avec fonction diélectrique différente calculée selon la théorie de Mie [24].	12
1.10	Représentation schématique de la stabilisation stérique (A) et électrostatique (B) [20].	13
1.11	Schéma de principe d'une DLS [31].	15
2.1	Spectrophotomètre mono-faisceau multicanal ou à barrette de diodes [35].	19
2.2	rayon d'intensité I_0 traversant une cuve contenant la solution à étudier.	20

2.3	Présentation schématique du potentiel zêta [36].	21
2.4	Synthèse des NPs métalliques [40].	23
2.5	Synthèse des NPs <i>Au</i> par la voie <i>NaBH₄</i> [40].	25
2.6	solution de l'or colloïdal chauffé sous agitation rigoureuse.	27
2.7	Les 3 échantillons obtenus après la synthèse où on remarque une différence de couleur entre eux.	27
3.1	Spectre UV-visible des nanoparticules d'or préparées avec le citrate de sodium dans un bain de glace.	29
3.2	Spectre UV-visible des nanoparticules d'or préparées à une température de 95 °C avec l'ajout de citrate de sodium.	29
3.3	Spectre UV-visible des nanoparticules préparées en ajustant le pH à 7.	30
3.4	Histogramme de taille de la solution préparé dans un bain de glace.	31
3.5	Histogramme de taille de la solution 2 préparé avec les citrate de sodium à une température de 95 °C	32
3.6	Histogramme de taille de la solution 3 préparé avec l'ajout de <i>NaOH</i>	33
3.7	Potentiel zêta de la solution préparé dans un bain de glace.	34
3.8	Potentiel zêta de la solution 2 préparées avec le citrate de sodium à une température de 95 °C.	35
3.9	Potentiel zêta de la solution 3 préparées en ajustant le pH à 7.	35

Remerciements

C'est avec plaisir que je réserve cette page en signe de gratitude et de reconnaissance d'abord au créateur de l'univers qui nous a doté d'intelligence, de force et de santé afin de réaliser ce modeste travail; et à mes parents que sans eux ce mémoire n'aurait pas vus jours.

*Mes vifs remerciements vont au **Pr. Azeddine CHELOUCHE** qui a accepté de m'encadrer, pour ses conseils et ses remarques qui m'ont aidé à réaliser mon manuscrit. Je n'oublierai pas aussi de remercier la doctorante **Lydia OUAREZ** qui s'est tenue toujours présente à répondre à mes questions.*

*Je remercie également **Mr. Salim OUHNIA** pour ses conseils et son aide, ainsi que tous les enseignants qui ont contribué à notre formation.*

*Aussi, je tiens à remercier **SOUICI Abdelhafid** pour avoir accepté d'être examinateur de ce travail et **DJOUADI Djamel** comme président de jury de ce mémoire.*

Je n'oublierai pas également de remercier mes sœurs; mes amies et toute personne aient participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Introduction

Dans son célèbre discours intitulé "*Plenty of room at the bottom*" (Il y a plein de place en bas) prononcé le 29 décembre 1959 devant la société américaine de physique, le physicien américain Richard Feynman, évoqua un concept inexploré de la possibilité de manipuler la matière au niveau nanométrique (possibilité de construire des dispositifs de la taille des atomes). Cette conférence marqua la naissance de la science des nanomatériaux (nanoscience) et annonça une nouvelle ère dans le domaine de la physique. Par la suite avec la découverte de Richard Smalley du fullerène, ainsi que la possibilité de les caractériser avec la mise au point de nouveaux microscopes (microscope électronique, microscope à effet tunnel), les nanomatériaux étaient devenus une réalité. Cependant, le domaine des nanotechnologies a été véritablement établi.

Dans le domaine des nanotechnologies, on peut citer les nanoparticules définies comme étant des nano-objets dont les trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique avec un diamètre inférieur à 100 *nm*. La particularité d'une nanoparticule réside dans le fait que la majorité des atomes qui la constitue se trouve en surface. Les nanoparticules présentent donc des surfaces spécifiques très importantes qui leur confèrent des propriétés physiques et chimiques particulières [1,2].

Les nanoparticules d'or (AuNPs) sont parmi les nanomatériaux les plus étudiés en raison de leurs propriétés optiques et électroniques uniques. Les nanoparticules d'or auraient été utilisées sous forme de solutions colloïdales, aux alentours du 4ème siècle avant Jésus Christ, en Egypte et en Chine. A cette époque, l'or soluble était utilisé à des fins curatives (traitements de certaines maladies) [3,4]. Actuellement elles sont utilisées dans diverses applications : photonique, détection chimique, optoélectronique, biologique [5]. Elles sont utilisées aussi dans l'électronique, telles que la fabrication de transistors à un électron [6] ou encore dans la miniaturisation de composants

électroniques [7].

Les nanoparticules d'or ont des propriétés luminescentes intéressantes dues à la surface de résonance plasmonique (SPR), résultant de l'oscillation collective des électrons de conduction sous l'effet d'une onde électromagnétique. La position et l'intensité des bandes de résonances plasmonique dans un spectre d'absorption dépendent de la taille et de la forme des nanoparticules. Ce phénomène s'explique par le fait que les nanoparticules métalliques peuvent absorber et diffuser une radiation électromagnétique de longueur d'onde plus grande que la taille des particules. Cet effet est notable particulièrement dans la partie visible du spectre d'absorption [8].

Les premières méthodes de synthèse de nanoparticules d'or remontent à 1951 avec les travaux de Turkevich [9]. Depuis, différentes méthodes modernes de fabrication des nanoparticules ont été développées afin d'élaborer des nanoparticules d'or de manière à contrôler leur taille et leur dispersion.

L'objectif de ce travail est de synthétiser des nanoparticules d'or stables dans des solutions colloïdales avec différentes méthodes et d'essayer de déterminer leurs tailles.

Ce présent manuscrit est organisé en trois chapitres, d'une conclusion générale et d'une liste de références bibliographiques.

Le premier chapitre est un résumé de principales propriétés des nanoparticules d'or, avec quelques exemples d'application, ainsi qu'une description des différentes méthodes de mesure de taille des NPs.

Le deuxième chapitre est consacré pour les méthodes d'élaboration et les techniques de caractérisation utilisées dans ce travail.

Le troisième chapitre comportera l'exposé et la discussion des résultats obtenus.

Chapitre 1

Synthèse bibliographique

1.1 Propriétés de l'or

L'or possède une combinaison unique de propriétés physiques et chimiques dans ses états macroscopique et microscopique. Bien qu'il soit en bas de tableau périodique en position 79, il a été le premier des métaux à être découvert et exploité par l'homme. Dans ce qui suit, on va voir quelques propriétés.

1.1.1 Propriétés structurales

L'or est un métal noble qui est non réactif à l'air, résistant à l'oxydation et la corrosion. Il cristallise dans la structure cubique à faces centrées (cfc) avec un paramètre $a = 4.07 \text{ \AA}$. Son rayon atomique de $0,144 \text{ nm}$ est le même que celui de l'argent [10]. C'est le plus malléable et le plus ductile de tous les métaux.

1.1.2 Propriétés électroniques

Les métaux nobles possèdent une structure électronique dont les orbitales d sont pleines avec un électron dans l'orbitale s . Les électrons de la bande de conduction (niveaux ns^1 et np^0) sont considérés comme des électrons libres qui interviennent dans les transitions intrabandes. Les électrons de la bande de valence ($(n-1)d^{10}$) contribuent aux transitions interbandes. On parle alors de gaz d'électrons assurant la conduction au sein du métal. Ainsi, l'or est un bon conducteur électrique (45.10^6 s.m^{-1}).

1.1.3 L'or nanométrique

Les nanoparticules sont des objets dont la taille se situe à mi-chemin entre celle de l'atome isolé et celle du solide. En passant d'un état massif à l'échelle nanométrique, on peut s'attendre à des propriétés spécifiques. Si les niveaux et les bandes d'énergie sont bien définis dans le cas d'un atome isolé ou d'un solide, ce n'est plus le cas quand il s'agit d'un ensemble d'atomes se situant entre ces deux cas.

Les nanoparticules en plus des propriétés quantiques, leur taille nanométrique confère aux particules des propriétés optiques et catalytiques particulières. L'un des exemples les plus connus d'utilisation des propriétés optiques fascinantes des nanoparticules métalliques est la coupe de Lycurgue *figure* (1.1), datant du *IV^e* siècle av. J.-C. Cette coupe est constituée d'un verre particulier, appelé rubis doré. En effet, quand la coupe est éclairée de l'extérieur (la lumière est réfléchi), elle est verte et plutôt opaque. En revanche, lorsque la source lumineuse est placée à l'intérieur (la lumière est transmise), l'objet est rouge et translucide. Le fait d'obtenir une coloration différente selon le mode d'observation s'explique par les propriétés optiques du verre. Quand celui-ci est éclairé de l'intérieur, la partie verte du rayonnement est réfléchi et reste emprisonnée à l'intérieur ; il ne sort donc que le rouge, la couleur complémentaire du vert, celle que nous voyons de l'extérieur. Puis le phénomène est inversé si on éclaire la coupe de l'extérieur.

Cet effet est dû à l'inclusion de nanoparticules en alliage d'or et d'argent dans le verre. Ces propriétés optiques spécifiques relatives aux interactions entre la lumière et le métal nanostructuré font l'objet d'une thématique scientifique en plein essor ces dernières années, appelée la plasmonique [11].



FIGURE 1.1 – La coupe de Lycurgue vue (gauche) en réflexion et (droite) transmission [11].

1.1.4 La plasmonique

Le parcours moyen des électrons dans une nanoparticule métallique (42 *nm* pour l'or) devient du même ordre de grandeur que son diamètre. Il est donc nécessaire d'ajuster le mode de Drude-Sommerfeld afin de prendre en compte le confinement des électrons au sein d'une nanoparticule [11].

a-Théorie de Drude :

Dans ce modèle, le métal est assimilé à un réseau ionique baigné dans un nuage d'électrons libres. Le comportement d'un électron est supposé celui d'une particule "m" de charge "-e" [12]. Sous l'effet d'un champ électrique \vec{E} et d'une induction magnétique \vec{B} l'équation de mouvement de l'électron peut s'écrire sous la forme :

$$m \frac{\partial^2 \vec{x}}{\partial t^2} + m\gamma \frac{\partial \vec{x}}{\partial t} + e(\vec{E} + \vec{v} \wedge \vec{B}) = 0 \quad (1.1)$$

\vec{x} et \vec{v} : sont respectivement vecteur position et vitesse de l'électron.

γ : représente un terme d'amortissement visqueux associé aux collisions (électron-phonons, électron-électron...) inversement proportionnel au temps de relaxation.

À ce sujet, il convient de préciser qu'à température ambiante, la majeure contribution au processus d'absorption d'un photon est due aux collisions de type électron-phonon. Les collisions électron-électron sont beaucoup moins efficaces que les premières dans la mesure où la plupart

d'entre elles n'occasionnent pas de changement de l'impulsion totale du gaz d'électron. Seules les collisions électron-électron, dites "Umklapp", peuvent intervenir dans le processus d'absorption d'un photon [13]. On arrive donc à la fonction diélectrique relative de Drude :

$$\varepsilon_D = \varepsilon_\infty \frac{\omega_p^2}{(\omega^2 - i\omega\gamma)} \quad (1.2)$$

Remarquons que pour les fréquences optiques $\omega \gg \gamma$ si bien que nous pouvons exprimer les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique sous la forme :

$$\varepsilon_1(\omega) \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (1.3) \quad \varepsilon_2(\omega) \approx \frac{\omega_p^2}{\omega^3} \gamma \quad (1.4)$$

Où $\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{m_{eff}\varepsilon_0}}$ est appelée fréquence de plasma.

Les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique expérimentale $\varepsilon(\omega)$ de l'or sont représentées sur la *figure* (1.2). Elles reproduisent bien les prédictions du modèle de Drude, en ce sens qu'elles divergent pour les basses énergies [14].

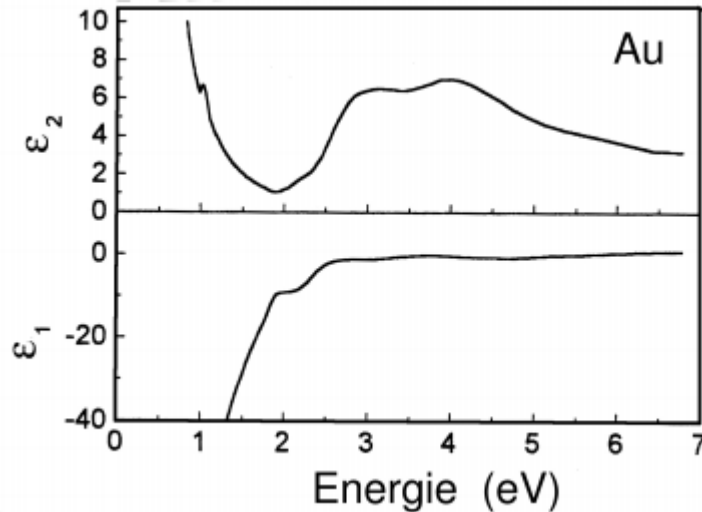


FIGURE 1.2 – Composantes réelle ε_1 et imaginaire ε_2 des fonctions diélectriques expérimentales de l'or à l'état massif [14].

b- Définition d'un plasmon :

Un plasmon est un phénomène physique qui détermine les oscillations du plasma. Par conséquent, le plasmon est une quasi-particule causée par les oscillations multiples des électrons libres, qui est due à la variation des fréquences optiques [15]. Des oscillations de plasma peuvent se propager dans le volume du métal, le quantum d'excitation de ces oscillations longitudinales de la densité de charge est appelé un plasmon de volume avec une énergie $\hbar \cdot \omega_p$.

Une extension importante de la physique des plasmons est le concept de plasmon de surface. La théorie de Maxwell montre que des ondes électromagnétiques peuvent se propager à l'interface entre un métal et un diélectrique. Ces ondes sont associées à des oscillations du plasma d'électrons libres à la surface du métal. La propagation des plasmon de surface est représenté dans la *figure(1.3)* à l'interface entre un milieu métallique de constante ϵ_m et un milieu diélectrique de constante ϵ_d .

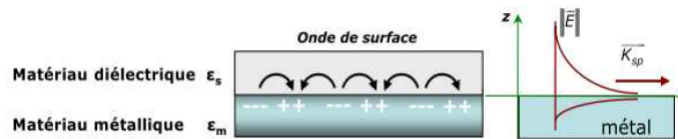


FIGURE 1.3 – Schéma illustratif de la propagation des plasmons de surface à l'interface d'un métal et d'un diélectrique [16].

c- Plasmon de surface :

Il existe deux types de plasmon de surface :

Plasmon de surface délocalisé : est généré à l'interface des films métalliques lisses. Il est dit "non radiatif", car il ne peut se coupler spontanément avec une onde électromagnétique. Il sera alors nécessaire d'utiliser un "coupleur" [16].

Plasmon de surface localisé : Le plasmon de surface localisé (LSP) est l'une des propriétés optiques les plus intéressantes des nanostructures métalliques. Il résulte de l'oscillation collective du nuage électronique à la surface d'une nanoparticule métallique. Le champ électromagnétique produit au voisinage de la NP peut dépasser le champ d'excitation de plusieurs ordres de grandeur. Cette propriété de transmission extraordinaire est utilisée pour diverses applications, en

particulier, pour l'exaltation de la fluorescence d'émetteur.

Le champ électrique appliqué polarise la nanoparticule, déplaçant ainsi le nuage électronique par rapport aux atomes comme il est présenté sur la *figure* (1.4). Il en résulte l'apparition d'un champ électrique de polarisation à l'intérieur de la nanoparticule métallique [17].

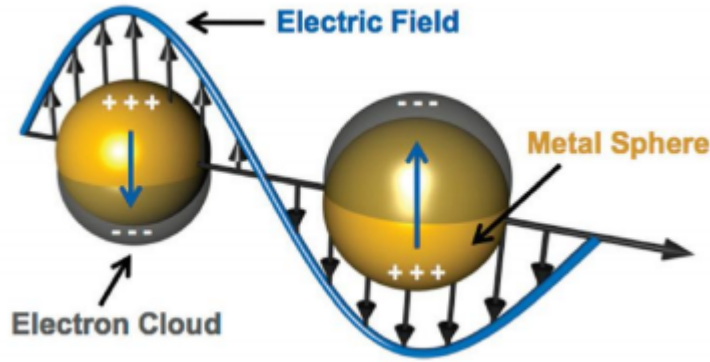


FIGURE 1.4 – Schéma de l'oscillation du nuage d'électron d'une sphère métallique sous l'effet d'un champ électrique [18].

Mie (1908) a montré que la section efficace d'absorption κ_{Abs} de la lumière peut s'écrire :

$$\kappa_{Abs} = 12\pi R^3 \frac{\omega}{c} \varepsilon_c^{3/2} \frac{Im(\varepsilon_m)}{(Re(\varepsilon_m) + 2\varepsilon_e)^2 + Im(\varepsilon_m)^2} \quad (1.5)$$

Où R est le rayon d'une nanoparticule, ω la pulsation du champ électrique, ε_e la pulsation diélectrique du milieu environnant la nanoparticule, ε_m la constante diélectrique du métal.

d- La résonance de plasmon de surface (SPR) :

La résonance des plasmons de surface est un phénomène physique principalement exploité pour la mesure d'interaction d'un ligand sur un récepteur adsorbé à la surface d'une couche métallique tel que l'or ou l'argent [19]. Lorsque la lumière incidente est dirigée sous certain angle sur les nanoparticules, les photons provoquent une oscillation des électrons libres. Ces oscillations se caractérisent par une onde évanescente dont l'amplitude diminue exponentiellement depuis

la surface sur une distance maximale de 200 nm ce-ci est eprésenté dans la *figure* (1.5).

Pour l'or, la position spectrale de cette résonance peut être facilement ajustée depuis la gamme visible jusqu'à l'infrarouge, en modulant la taille et la morphologie des nanoparticules. Ceci confère aux particules une couleur caractéristique de leur taille, même si les nanoparticules de l'or perdent leur aspect brillant.

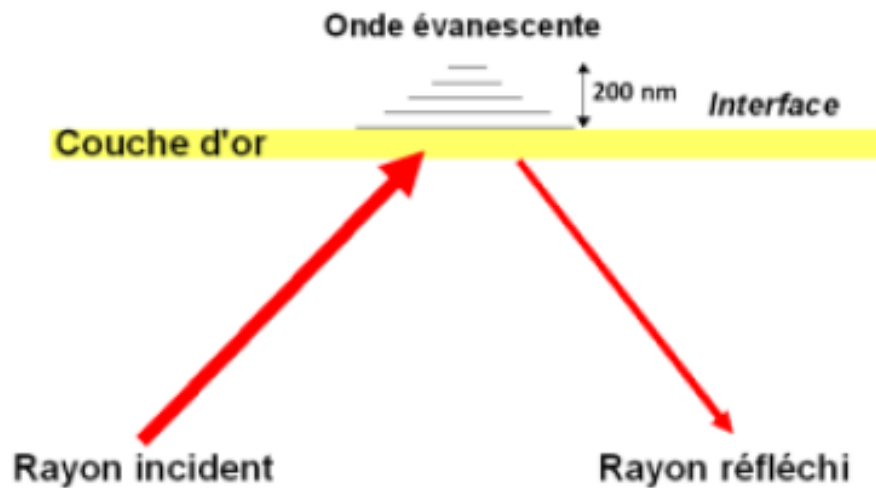


FIGURE 1.5 – La formation de l'onde évanescente [16].

Les plasmons de surface localisés dépendent de la forme et de la taille des nanoparticules. Cette dépendance de la taille et/ou la forme est utilisée notamment pour la biologie ou bien dans le domaine des capteurs afin d'adapter la position de la résonance plasmon au besoin de la détection.

Influence de la taille :

La taille des NPs est un paramètre qui influe fortement sur la condition de résonance plasmon, d'abord pour des tailles des NPs d'or plus petites que 3 nm , la résonance de plasmon a tendance à se décaler vers le bleu. Cependant, pour des NPs de $2,2\text{ nm}$, la résonance se décale vers 480 nm et devient à peine détectable.

Lorsque la taille dépasse les 80 nm , la section efficace d'absorption se décale légèrement vers le rouge tandis que la diffusion croît rapidement tout en se déplaçant fortement vers les grandes longueurs d'onde. Pour des NPs d'or en solution aqueuse de 100 nm de diamètre, le maximum d'extinction se situe à 580 nm [20].

La *figure* (1.6) montre l'effet de la taille sur la couleur de la solution colloïdale. Cette solution a une couleur différente selon la taille des particules. Les nanoparticules d'environ 20 nm apparaissent rouge, le passage d'une couleur rouge en bleu indique une augmentation de la taille.

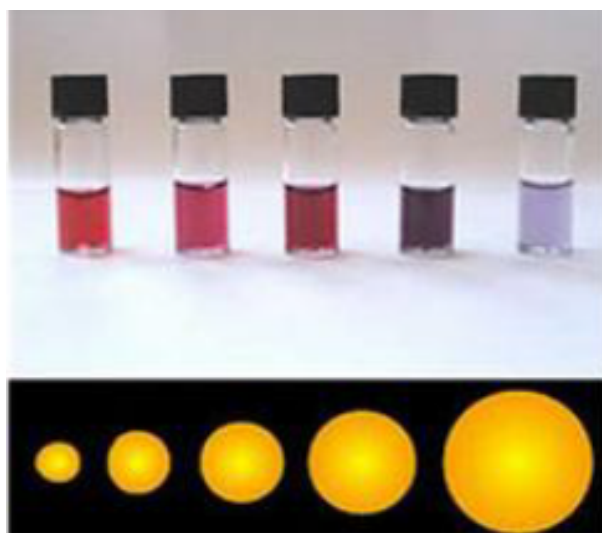


FIGURE 1.6 – Évolution de la couleur d'une suspension de nanoparticules d'or sphériques en fonction de leur taille [11].

La *figure(1.7)* montre les spectres d'absorption UV-visible des solutions colloïdales des nanoparticules d'or avec des diamètres variant entre 9 et 99 *nm* montrant que l'absorption maximale se déplace vers le rouge avec l'augmentation de la taille des particules.

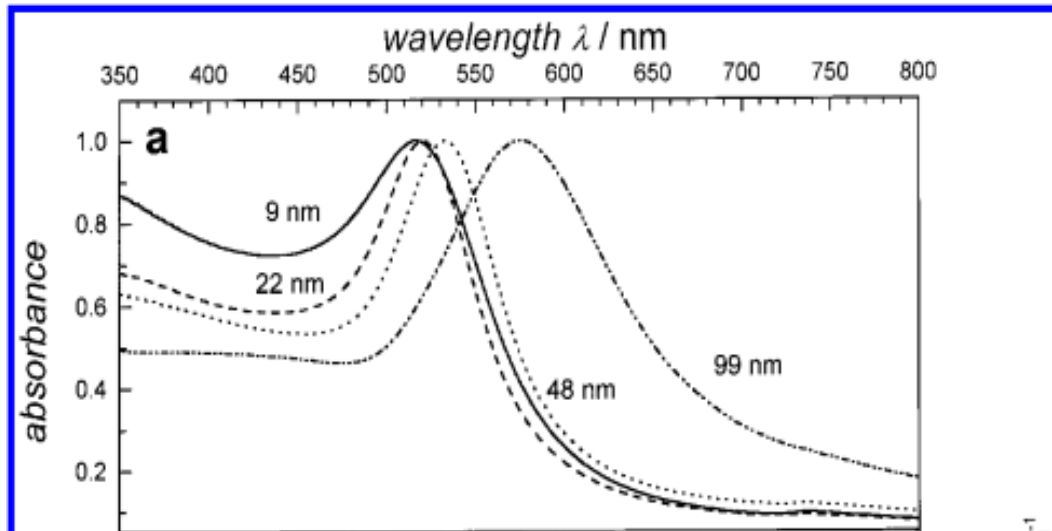


FIGURE 1.7 – Spectres d'absorption lumineuse de nanoparticules d'or sphériques de diamètres différents [21].

Influence de la forme :

Suivant la géométrie de la particule, à chaque mode d'oscillation des électrons de surface va correspondre une fréquence de résonance qui va être propre à la géométrie de la particule *figure(1.8)*. Pour des nanosphères, les résonances de l'or sont situées autour de 520 nm et varient peu pour des tailles allant de 2 à 50 *nm*.

Pour les nanoparticules allongées, telles que les nano bâtonnets, la résonance plasmon se décale dans le rouge à mesure que le rapport d'aspect augmente [22].

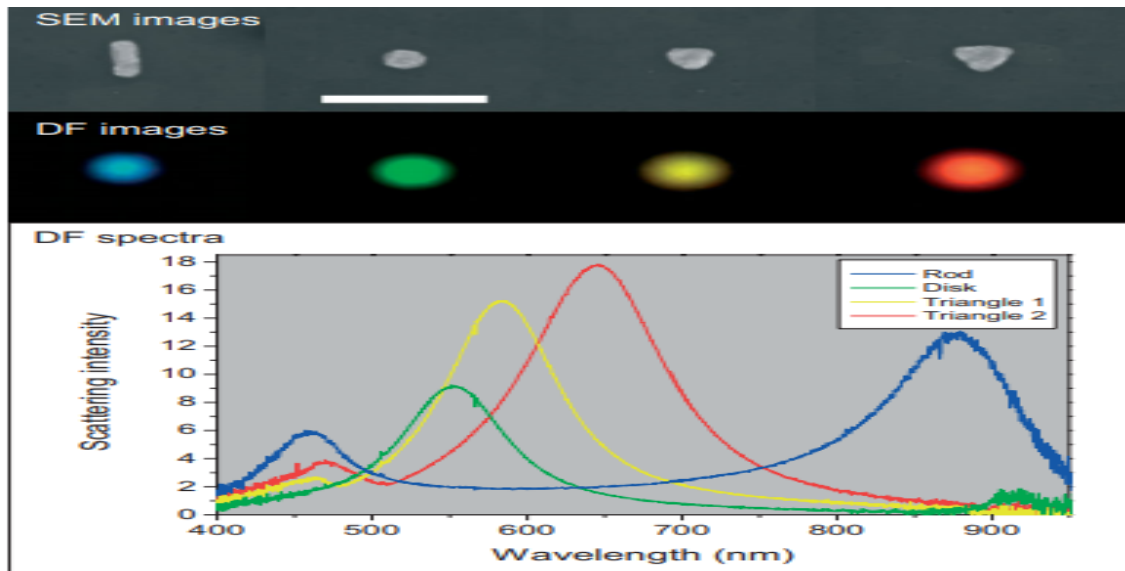


FIGURE 1.8 – Spectres de diffusion lumineuse pour des NPs d'or de différente forme [23].

Influence de l'environnement :

L'excitation des plasmons de surface ne dépend pas seulement des paramètres intrinsèques de la nanoparticule mais également du milieu diélectrique environnant *figure (1.9)*, puisque l'interaction entre les NPs a lieu principalement au voisinage de l'interface métal/diélectrique. Plus l'indice du milieu diélectrique dans lequel est placée la NP est grand, plus la LSPR est décalée vers le rouge [22].

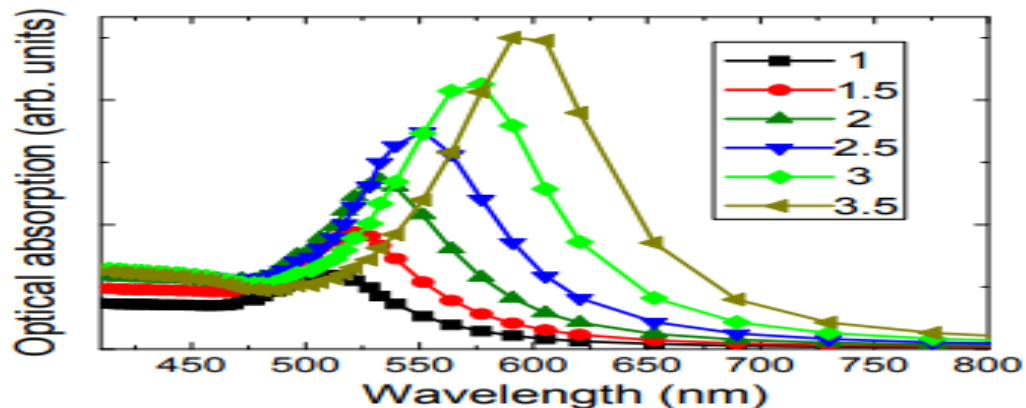


FIGURE 1.9 – Spectre d'absorption optique pour les NPs Au d'une taille de 10 nm dans un milieu diélectrique avec fonction diélectrique différente calculée selon la théorie de Mie [24].

1.2 Mécanisme de stabilisation des nanoparticules d'or

Pour éviter l'agrégation des NPs d'or lors de leur préparation, l'utilisation d'un agent stabilisant dans le milieu réactionnel est nécessaire. De plus, la présence d'un agent stabilisant à la surface d'or a pour effet de contrôler la taille et la forme des particules. Trois mécanismes de stabilisation sont proposés : la stabilisation électrostatique, la stabilisation stérique et la stabilisation électrostérique [20].

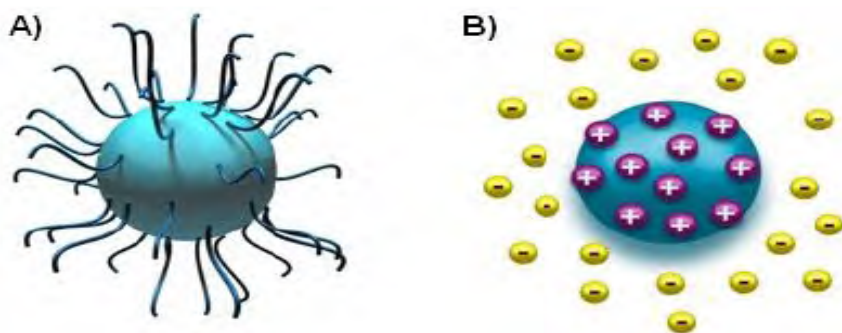


FIGURE 1.10 – Représentation schématique de la stabilisation stérique (A) et électrostatique (B) [20].

1.2.1 Stabilisation électrostatique

Ce mécanisme est basé sur les répulsions électrostatiques. Il consiste à augmenter la charge électrostatique à la surface des particules en diminuant la force ionique du milieu.

La stabilisation électrostatique des colloïdes est donnée généralement par la théorie de Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek (DLVO). Cette théorie permet d'expliquer la stabilité des suspensions colloïdales des particules chargées. La théorie DLVO consiste à sommer l'énergie d'interaction répulsive due aux doubles couches électriques, et l'énergie d'interaction attractive due aux forces de Van der Waals. Contrairement à l'énergie d'attraction de Van der Waals qui reste constante en fonction de la charge ionique du milieu, l'énergie répulsive de la double couche varie, en raison de la contraction de la double couche en présence d'une force ionique élevée.

1.2.2 Stabilisation stérique

Elle consiste à ajouter un agent stabilisant (CTAB, acide tannique...) à la solution pour qu'il s'adsorbe à la surface des particules colloïdales. L'adsorption du tensioactif à la surface de la particule crée alors une barrière stérique empêchant ainsi les particules de s'agglomérer.

1.2.3 Stabilisation électrostérique

Cette approche permet de combiner les effets stériques et électrostatiques pour éviter l'agrégation des particules en solution. L'autre alternative est l'utilisation de surfactants ioniques ou tensioactifs. Ces molécules possèdent un groupement polaire générant une répulsion électrostatique et une longue chaîne latérale lipophile créant une stabilisation stérique [25].

1.3 La mesure de la taille des nanoparticules

La mesure de la taille moyenne et de la distribution des tailles des NPs sont essentielles pour la recherche et la fabrication nanomatériaux, car la distribution granulométrique affecte leur propriétés physico-chimiques.

Dans ce qui suit on va voir les méthodes de détermination de la taille et la distribution des nanoparticules.

1.3.1 Le mouvement brownien

Les nanoparticules sont des objets dont les dimensions sont comprises typiquement entre 1nm et 100nm . En suspension dans un milieu liquide, les forces d'Archimède et de gravité étant négligeables, les NPs sont principalement soumises aux chocs continus avec les molécules de liquide qui provoque un mouvement désordonné et aléatoire des particules; il s'agit de mouvement brownien, du nom de botaniste Robert Brown [26].

Le mouvement brownien est à la fois un phénomène naturel, et un objet mathématique c'est un processus gaussien dont la variance des accroissements est égale au temps écoulé. Norbert Wiener, qui l'a défini en 1923, l'appelait « The Fundamental Function » [27].

Einstein a intégré le terme de l'énergie thermique dans la célèbre équation de Stokes-Einstein :

$$D_a = K.T.M_a \quad (1.6)$$

Reliant D_a le coefficient de diffusion d'une sphère de rayon a et la mobilité hydrodynamique $M_a = \frac{I}{6\pi\eta a}$ ou I représente un tenseur isotope, K constante de Boltzmann, T : température absolue, et η qui est la viscosité de la solution [28].

Ainsi à l'exception des constantes universelles et de la température absolue, le coefficient de diffusion de la substance ne dépend que de la viscosité de liquide et de la taille des particules [29].

C'est sur ce principe physique fondamental que repose la mesure de taille des nanoparticules par DLS.

1.3.2 Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

Le principe de la méthode dite diffusion dynamique de la lumière est basé sur l'analyse de phénomène de diffusion de la lumière par les particules (colloïdes) qui sont soumises à des mouvements thermiques aléatoires. La lumière diffusée varie avec le temps et ceci peut être relié au coefficient de diffusion. Pour une distribution étroite de particules au-dessous de 200 nm , la DLS est une technique très efficace, rapide et précise [30].

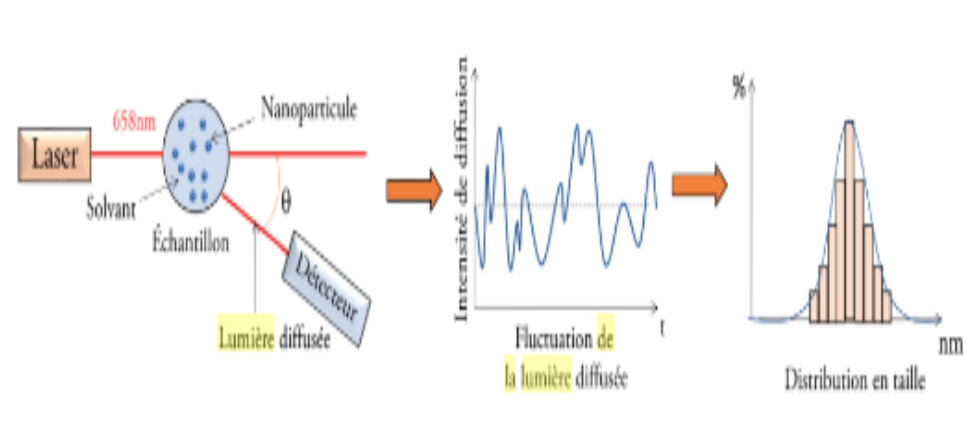


FIGURE 1.11 – Schéma de principe d'une DLS [31].

Cette méthode utilise la caractéristique ondulatoire de la lumière. Un faisceau lumineux avec une longueur d'onde donnée est envoyé sur une particule. Cette onde électromagnétique module les charges et la particule se comporte ainsi comme un dipôle électromagnétique qui à son tour génère une nouvelle onde électromagnétique de manière isotrope. Lorsque la particule est grande, plusieurs dipôles sont générés, chacun émettant une onde électromagnétique. Ces ondes émises peuvent interférer entre elles, et sont caractéristiques de la particule étudiée [32].

1.3.3 L'analyse de suivi des nanoparticules (NTA : Nanoparticle Tracking Analysis)

L'analyse de suivi des nanoparticules (NTA), est un système innovant de dimensionnement des particules d'environ 30 à 1000 nm , la limite de détection inférieure dépendant de l'indice de réfraction des nanoparticules. Cette technique combine la microscopie à diffusion de la lumière laser avec une caméra à dispositif couplage de charge (CCD), qui permet la visualisation et l'enregistrement de nanoparticules en solution.

Le logiciel NTA est alors capable d'identifier et de suivre les nanoparticules individuelles se déplaçant sous le mouvement brownien et relie le mouvement à une taille de particule selon la formule suivante dérivée de l'équation de Stokes-Einstein :

$$\overline{(x, y)^2} = \frac{2K_B T}{3r_h \pi \eta} \quad (1.7)$$

Ou K_B : constante de Boltzmann et $\overline{(x, y)^2}$ est la vitesse quadratique moyenne d'une particule à une température T , dans un milieu de viscosité η , avec un rayon hydrodynamique de r_h [33].

1.3.4 Diffusion statique de la lumière

Contrairement à la diffusion dynamique de la lumière, cette technique repose sur l'analyse de l'intensité diffusée par les particules et la dépendance de cette dernière de l'angle de diffusion et éventuellement à l'état de polarisation de la lumière diffusée [18].

La diffusion statique de la lumière est une méthode indirecte qui calcule les distributions de taille des particules sur la base de modèles superposés de lumière diffusée provoquée par tout

un ensemble de particules. De plus, il est essentiel de connaître les caractéristiques optiques du matériau (indice de réfraction) pour les petites particules afin d'obtenir des résultats fiables. La SLS est basée sur l'hypothèse que toutes les particules sont sphériques, de sorte qu'il n'est pas possible d'analyser leurs formes.

1.3.5 Granulométrie laser

Le principe de la granulométrie laser repose sur le phénomène de diffraction de la lumière due à la présence des particules dans un fluide. Elle permet de calculer la distribution des particules en mesurant la variation angulaire de l'intensité de la lumière diffusée lorsqu'un faisceau laser traverse un échantillon de particules dispersées.

Les grosses particules diffusent la lumière à des petits angles par rapport au faisceau laser et les petites particules diffusent la lumière à des angles supérieurs. Les données relatives à l'intensité diffusée en fonction de l'angle sont analysées pour calculer la taille des particules qui ont créé l'image de diffraction et ceci grâce à la théorie de Mie.

1.3.6 Les techniques de microscopie électronique

Les techniques de microscopie électronique sont utilisées depuis longtemps pour mesurer la taille des nanoparticules et déterminer leurs formes. Deux catégories de microscopie électronique se distinguent, le Microscopie électronique à Balayage (MEB) et le microscopie électronique en Transmission (MET). Ce qui différencie principalement ces deux techniques est que le MEB ne permet d'imager que la surface de l'échantillon alors que le MET peut visualiser la structure interne. Ces méthodes sont intéressantes, car ce sont les seules qui permettent d'obtenir une image des nanoparticules correspondant au diamètre projeté de la particule, mais c'est une technique coûteuse qui nécessite en outre l'immobilisation des nanoparticules sur supports appropriés.

En effet, l'évaporation du solvant lors de dépôt sur la grille de MET influe fortement la disposition des NPs.

1.4 Application des nanoparticules d'or

Les NPs d'or dispersées sur des supports d'oxyde métallique sont considérées comme des catalyseurs très prometteurs dans le domaine de l'électrochimie, la protection environnementale et la synthèse chimique. Ces catalyseurs ont un potentiel très important dans le contrôle des polluants, la détection des gaz inflammables et les réactions de transformation de substance organique.

Les NPs d'Au peuvent être utilisées aussi dans le domaine biomédical comme la détection et traitement du cancer en l'utilisant comme agent de contraste par exemple pour la localisation des tumeurs.

Dans le domaine de l'optique, on les trouve dans les sondes optiques utilisées en spectroscopie Raman[34].

Chapitre 2

Techniques de caractérisation et méthodes d'élaboration

2.1 Techniques de caractérisation

2.1.1 Spectrophotométrie UV-visible

La spectrophotométrie UV-visible est une technique analytique fondée sur l'étude du changement de l'intensité de la lumière traversant une solution colorée, dans un domaine spectral compris entre 200 *nm* et 800 *nm* .

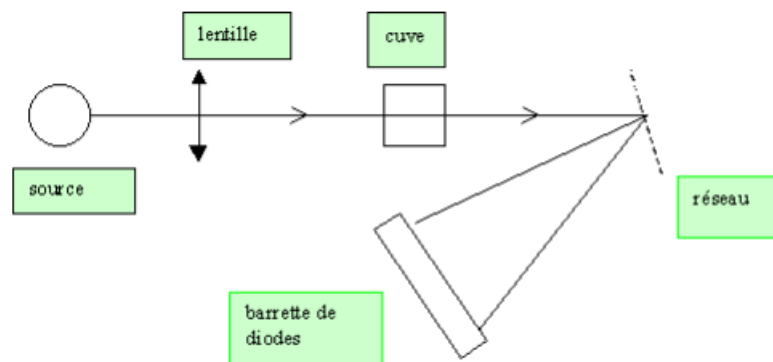


FIGURE 2.1 – Spectrophotomètre mono-faisceau multicanal ou à barrette de diodes [35].

Le spectrophotomètre mesure l'absorbance et la transmission d'un échantillon. Il est formé d'une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-visible. Un monochromateur permet de sélectionner des longueurs d'onde et donc de faire un balayage de la gamme en déplaçant ce monochromateur. Le faisceau lumineux traverse l'échantillon à étudier. Les molécules de l'échantillon absorbent plus ou moins le rayon.

Le domaine spectral de l'UV-visible est largement exploité en analyse quantitative, et cela en appliquant la loi de Beer-Lambert qui établit une relation entre l'absorbance A ; l'épaisseur de l'échantillon l ; et la concentration C des espèces absorbantes; et ε qui représente le coefficient d'extinction.

Elle s'écrit :

$$A = \varepsilon.l.C = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log\left(\frac{1}{T}\right) \quad (2.1)$$

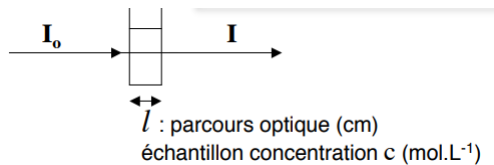


FIGURE 2.2 – rayon d'intensité I_0 traversant une cuve contenant la solution à étudier.

2.1.2 Le zétamètre

Le zétamètre permet d'effectuer des mesures de deux paramètres physico-chimiques des colloïdes : La taille des particules et le potentiel zêta.

Concernant la taille des particules la méthode consiste à mesurer le coefficient de diffusion des colloïdes par PCS (photon correlations spectroscopy) ou DLS (dynamic light scattering). Le coefficient de diffusion est relié à la taille par la relation de Stokes-Einstein définie dans le chapitre précédent. Cependant, pour le potentiel zêta, la méthode consiste à mesurer le déplacement des colloïdes dans un champ électrique. Cette mobilité électrophorétique est ensuite reliée au potentiel zêta par la relation de Henry en connaissant la viscosité et la constante diélectrique du milieu de dispersion.

Potentiel zêta

Le potentiel zêta représente la charge électrique qu'une particule acquiert grâce au nuage d'ions qui l'entourent quand elle est en solution. Lorsque la particule se déplace (en raison d'une diffusion brownienne ou force appliquée) dans un liquide, elle s'entoure d'ions organisés en une double couche électrique. La première couche formée par les ions fortement liés à la surface de la particule dite couche dense ou de Stern, une deuxième couche diffuse est composée d'ions faiblement liés. Le plan de cisaillement délimite ces deux couches. Une vision schématique est proposée sur la *figure (2.4)*.

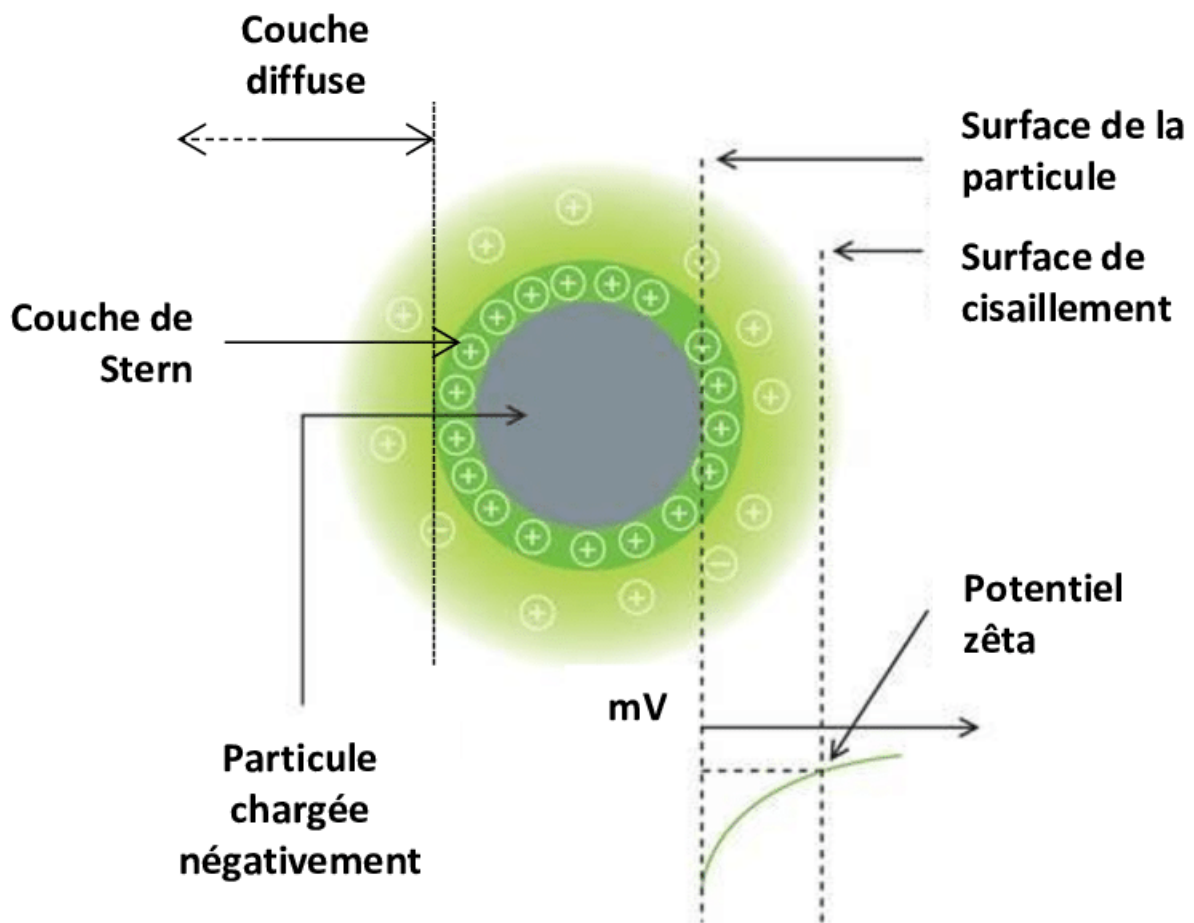


FIGURE 2.3 – Présentation schématique du potentiel zêta [36].

Le potentiel zêta ζ ne peut être mesuré directement, mais doit être déterminé via l'utilisation de modèles appropriés tel que le modèle de Henry dont la relation est donnée par :

$$U_e = \frac{2\varepsilon\zeta f(Ka)}{3\eta} \quad (2.2)$$

Où U_e : est la mobilité électrophorétique, ε : constante diélectrique, η : la viscosité du milieu, $f(Ka)$: c'est la fonction de Henry, et K étant l'inverse de la longueur de Debye et a le rayon de la particule [37].

La valeur du potentiel zêta donne une indication des suspensions colloïdales. En effet, la dispersion et la stabilité dans le temps d'une suspension ou d'une émulsion sont régies par un équilibre entre les forces attractives de Van der waals et les forces électrostatiques répulsives. Une suspension présentant un potentiel zêta inférieur à 10 mV est souvent instable, alors qu'une valeur supérieure à 30 mV confère généralement une bonne stabilité. Il est souvent considéré que plus le potentiel zêta est élevé en valeur absolue, plus on se rapproche des conditions de stabilité des dispersions et inversement, plus le potentiel zêta est faible, plus on tend vers l'agrégation des particules [38].

Distribution de taille

Étant donné que les particules étudiées n'ont pas généralement la même taille, on représente la variation de taille d'une population sous forme d'histogrammes appelé distributions granulométriques.

Les distributions sont difficiles à utiliser à l'état brut : on est amené très tôt à synthétiser l'information par des paramètres qui décrivent la tendance centrale et la dispersion des distributions. Il faut noter que les valeurs prises par ces paramètres sont différentes selon le type de distribution exprimée que ce soit en nombre, en surface, en volume ou en masse.

La tendance centrale décrit la taille des particules majoritaires dans la population. Les notions de mode, de médiane et de moyenne, classiques en statistique sont également utilisées en granulométrie. Le mode est la valeur la plus fréquente de la distribution. Une distribution peut avoir un seul mode ou plusieurs modes. La médiane correspond au diamètre équivalent pour laquelle la valeur de la distribution cumulée est de 50 %. Le diamètre médian est généralement

noté d_{50} . Le diamètre moyen dépend de la grandeur prise en compte : longueur, surface ou volume. Lorsque l'échelle des dimensions est logarithmique, on parle alors de moyenne géométrique ou logarithmique [39].

Le mode de représentation, le plus classique et le plus fréquent, des distributions granulométriques est le diagramme semi-log. Les tailles sont représentées sur l'axe des abscisses en échelle logarithmique de base 10 et les ordonnées en échelle arithmétiques de 0 à 100 %. On rencontre parfois des représentations log-normale (distribution normale gaussienne).

A noter aussi que la distribution de taille lors de la mesure expérimentale du spectre d'absorption optique des NPs présent dans un échantillon, induit un élargissement de la bande d'absorption. Plus la dispersion de la taille est grande, plus la bande d'absorption est large.

2.2 Méthodes d'élaboration

La synthèse des NPs métalliques est réalisée par deux approches : la subdivision mécanique des métaux massifs (approche descendante "top-down"), et la nucléation et la croissance d'atomes métalliques à partir de précurseurs (approches ascendante "bottom-up").

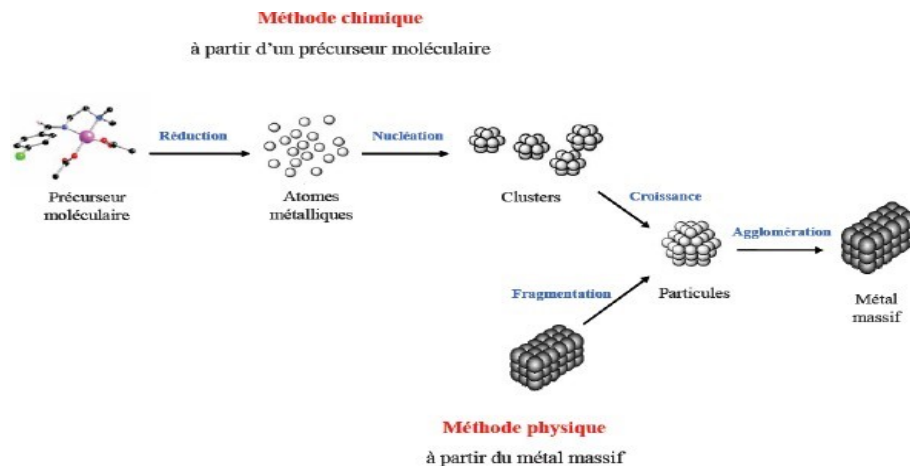


FIGURE 2.4 – Synthèse des NPs métalliques [40].

Michael Faraday fut le premier à étudier la formation de colloïdes d'or. La méthode qu'il utilisa était basée sur la réduction d'ion $AuCl_4^-$ par un agent phosphoré. Depuis ces travaux, nombreuse furent les méthodes de synthèse des NPs d'or, utilisant différents types de réducteurs et conduisent à des tailles et des morphologies différentes. Cette réduction d' $Au(III)$ où $Au(I)$ sous formes de sels en $Au(0)$ par différents types de réducteurs est due au fait que l'or est le plus électronégatif des métaux de transition.

Dans ce qui suit on va citer quelques méthodes de synthèse de colloïdes d'or qui comprennent la réduction d'un sel métallique. Pour la préparation, un agent stabilisant est généralement ajouté pour éviter l'agrégation de ces NPs.

2.2.1 Méthode de Turkevich

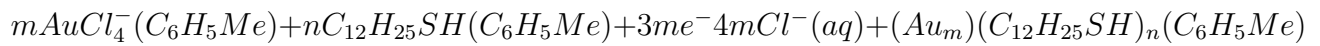
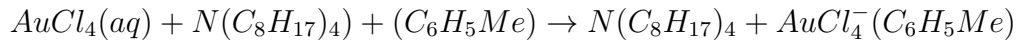
L'une des techniques de synthèse les plus connues des NPs d' Au est basée sur la réduction de $HAuCl_4$ par le citrate dans l'eau, qui a été conçu par Turkevich en 1951. Dans cette méthode la solution de $HAuCl_4$ est chauffée jusqu'à ébullition, et le citrate de sodium est ensuite rapidement ajouté dans la solution sous agitation vigoureuse. Après quelques minutes, la couleur de la solution passe du jaune clair au rouge vin. Cette méthode permet l'obtention des NPs d'environ 20 nm. Dans cette technique les ions citrate jouent un double rôle, agent stabilisant et réducteur [41].

2.2.2 Méthode de Brust

La méthode décrite par Brust en 1994 permet de préparer des solutions colloïdales d'or dans des solvants organiques non miscibles avec l'eau.

La stratégie consiste à faire croître les amas métalliques avec la fixation simultanée de mono couches de thiol auto-assemblées sur les noyaux en croissance. Afin de permettre à la réaction de surface d'avoir lieu pendant la nucléation et la croissance du métal, les particules sont dispersées dans un système à deux phases. Les réactions d'oxydo-réduction en deux phases peuvent être réalisées par un choix approprié de réactifs d'oxydo-réduction présents dans les phases adjacentes.

Dans ce cas, l' $AuCl_4^-$ est transféré d'une solution aqueuse au toluène en utilisant le bromure de tetraoctylammonium comme réactif de transfert de phase et réduit avec du brohydruure de sodium ($NaBH_4$) aqueux en présence de dodécaneéthiol ($C_{12}H_{25}SH$). En ajoutant l'agent réducteur, la phase organique passe de l'orange au brun foncé en quelques secondes. La réaction globale est résumée par ces équations [42] :



Les NPs obtenues par cette méthode sont stables thermiquement avec une taille variant de 1 à 5 nm .

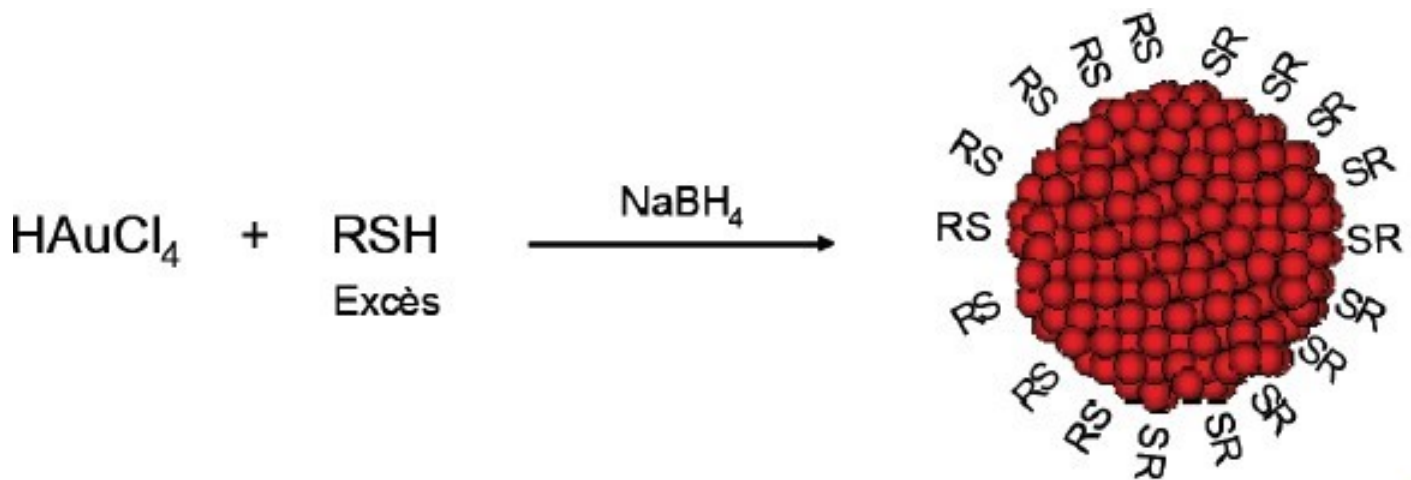


FIGURE 2.5 – Synthèse des NPs Au par la voie $NaBH_4$ [40].

2.3 Procédures de synthèse

Les nanoparticules d'or étudiées dans ce travail ont été synthétisées au niveau du laboratoire de Génie de l'environnement de l'université A. Mira-Bejaia. Elles ont été élaborées par la doctorante OUAREZ Lydia qui s'est basée sur l'article de Kamil Rahme [8]. Trois solutions colloïdales ont été élaborées :

2.3.1 Protocoles de la première solution

Pour une solution aqueuse de $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ de volume 150 ml et une concentration molaire 0.25 mmol.L^{-1} , une solution de 0.22 ml et de 340 mmol.L^{-1} de citrate de sodium a été ajoutée sous agitation vigoureuse dans un bain de glace ; ensuite on a injecté 0.375 ml de $NaBH_4$ glacé de 100 mmol.L^{-1} à la première solution.

On remarque un changement de couleur instantané lors de l'injection de $NaBH_4$ du jaune pâle à un rouge orangé.

2.3.2 Protocole de la deuxième solution

On a préparé une solution de 50 ml de $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ de concentration molaire de 0.25 mmol.L^{-1} et on l'a chauffé jusqu'à une température de 95°C ; en remuant la solution on a ajouté 0.17 ml de 340 mmol.L^{-1} d'une solution aqueuse de citrate de sodium.

La couleur de la solution est passée du jaune pâle au bleu foncé, puis au rouge-bordeaux profond après environ 8 min . L'agitation et le chauffage ont été maintenus pendant 1 heure après l'ajout de citrate de sodium. L'agitation a été maintenue jusqu'à refroidissement de la solution.



FIGURE 2.6 – solution de l'or colloïdal chauffé sous agitation rigoureuse.

2.3.3 Protocole de la troisième solution

Une méthode similaire utilisée pour la deuxième solution est utilisée avec un léger changement où le pH de la solution a été ajusté à ~ 7 avec ajout de 1 M de NaOH avant chauffage et la chaleur a été maintenue pendant 4 heures après l'addition de citrate de sodium.



FIGURE 2.7 – Les 3 échantillons obtenus après la synthèse où on remarque une différence de couleur entre eux.

Chapitre 3

Résultats et discussion

Dans ce chapitre, nous allons exposer et discuter les résultats de la caractérisation par spectrophotométrie et zétamètre. La première technique est utilisée pour mesurer l'absorption caractéristique des colloïdes, tandis que la seconde est employée pour déterminer la taille moyenne, la distribution de taille des nanoparticules, ainsi que leur potentiel zêta.

3.1 Analyse par spectrophotométrie UV-visible

Les nanoparticules d'or ont la particularité d'absorber dans le domaine visible du spectre. Cette bande d'absorption dite « bande plasmon » permet l'identification des caractéristiques des nanoparticules. En effet, la largeur et la position de cette bande, donnent des informations sur la dispersion et la taille des nanoparticules.

Les nanoparticules d'or représentent une bande d'absorption autour de 520 nm qui résulte de l'excitation des plasmons par la lumière incidente. La position de cette bande peut être affectée par des changements dans la constante diélectrique se produisant au voisinage de la particule.

Dans ce travail, nous avons utilisé le spectrophotomètre UV-visible de marque Safas UV mc2 du Laboratoire de Génie l'Environnement pour enregistrer les spectres d'absorption optique des colloïdes d'or dans le domaine UV-visible. *les figures 3.1, 3.2 et 3.3* représentent les spectres d'absorption des trois solutions préparées en utilisant les trois protocoles exposés dans le chapitre 2.

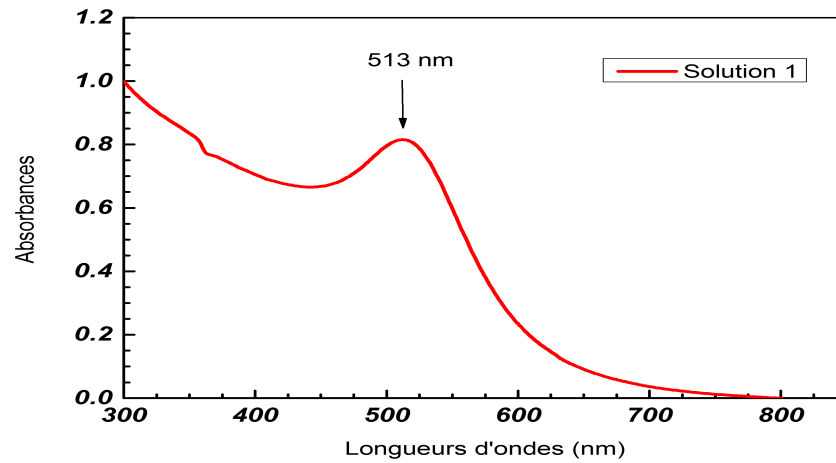


FIGURE 3.1 – Spectre UV-visible des nanoparticules d'or préparées avec le citrate de sodium dans un bain de glace.

Le spectre UV-visible de la solution 1 préparées avec le citrate de sodium dans un bain de glace présente une bande large avec une absorption maximale centrée à 513 *nm*.

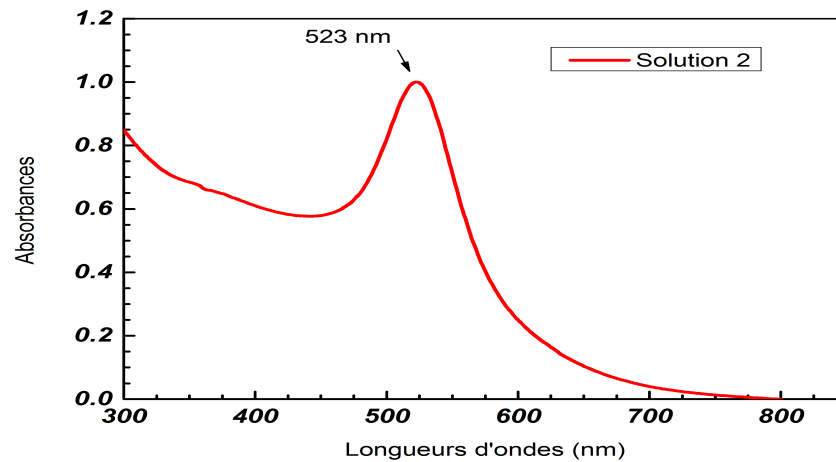


FIGURE 3.2 – Spectre UV-visible des nanoparticules d'or préparées à une température de 95 °C avec l'ajout de citrate de sodium.

Le spectre UV-visible de la solution 2 préparée avec le citrate de sodium dans une solution colloïdale chauffée présente une bande quasi large avec une absorption maximale centrée à 523nm .

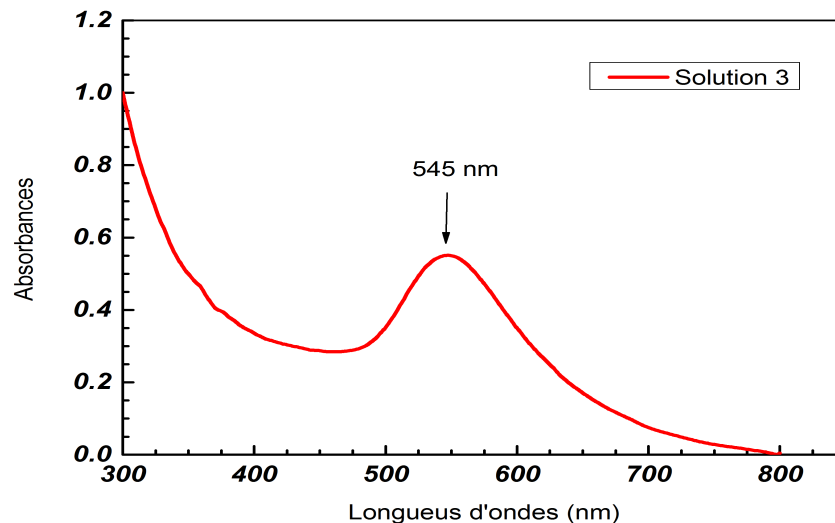


FIGURE 3.3 – Spectre UV-visible des nanoparticules préparées en ajustant le pH à 7.

Pour la troisième solution préparée en fixant le pH à 7 avec le NaOH, le spectre UV-visible obtenu montre une bande large avec une absorption maximale centrée à 545 nm .

Discussion

Les spectres d'absorption obtenus pour les trois solutions préparées montrent des pics centrés dans le domaine de visible qui représentent une signature de la résonance plasmon caractéristique des NPs d'or. La position de ces pics dépend de protocole utilisé ; elle donne des informations sur la taille des nanoparticules, plus la taille est grande plus le pic d'absorbance se décale vers le rouge. Tandis que la largeur de la bande d'absorbance renseigne sur la distribution de taille, en effet plus la dispersion de la taille est grande, plus la bande d'absorption est large.

3.2 Analyse par zétamètre

La mesure a été effectuée avec un zétamètre de type HORIBA nanoPARTICA Sz-100 de l'unité de recherche matériaux émergent de l'université sétif 1, sous une température de 25 °C.

3.2.1 Taille moyenne et distribution de taille

Taille moyenne des nanoparticules de solution 1 préparé par citrate de sodium dans un bain glacé :

La taille moyenne et la distribution de taille des nanoparticules préparées par le protocole utilisant le citrate de sodium comme agent réducteur et stabilisant dans un bain de glace est représentée par l'histogramme de *figure (3.4)* . On remarque que la distribution de taille est bimodale de taille moyenne de 14 nm et de 183.9 nm . Ceci indique qu'une synthèse dans des basses températures favorise une distribution en deux modes.

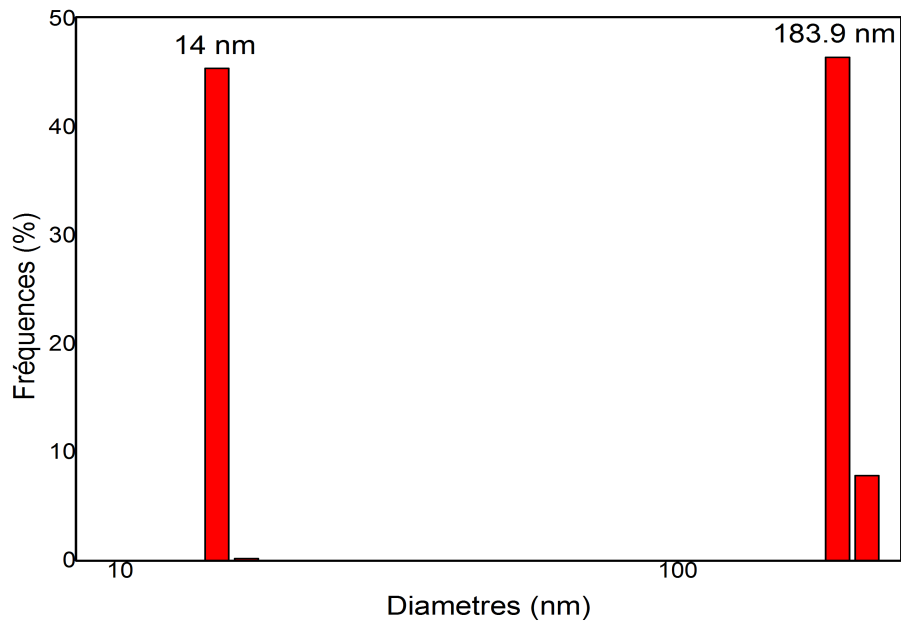


FIGURE 3.4 – Histogramme de taille de la solution préparé dans un bain de glace.

Taille moyenne des nanoparticules de solution 2 préparée avec le citrate de sodium sous une température de 95 °C

La *figure (3.5)* représente l'histogramme de la taille et la distribution de taille des nanoparticules d'or ou la solution de chlorure d'or (III) trihydraté a été chauffé puis on lui a ajouté le citrate de sodium. On remarque une distribution de taille assez large unimodale de taille moyenne de 68.4 nm

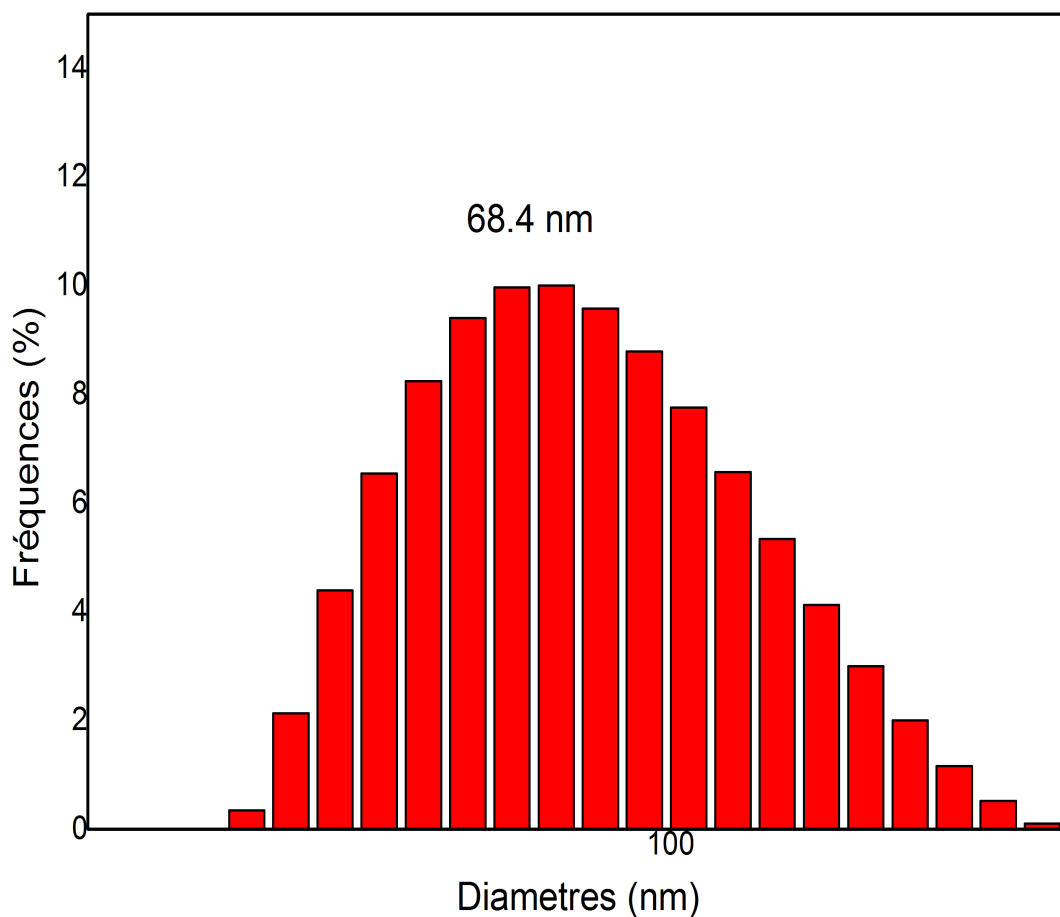
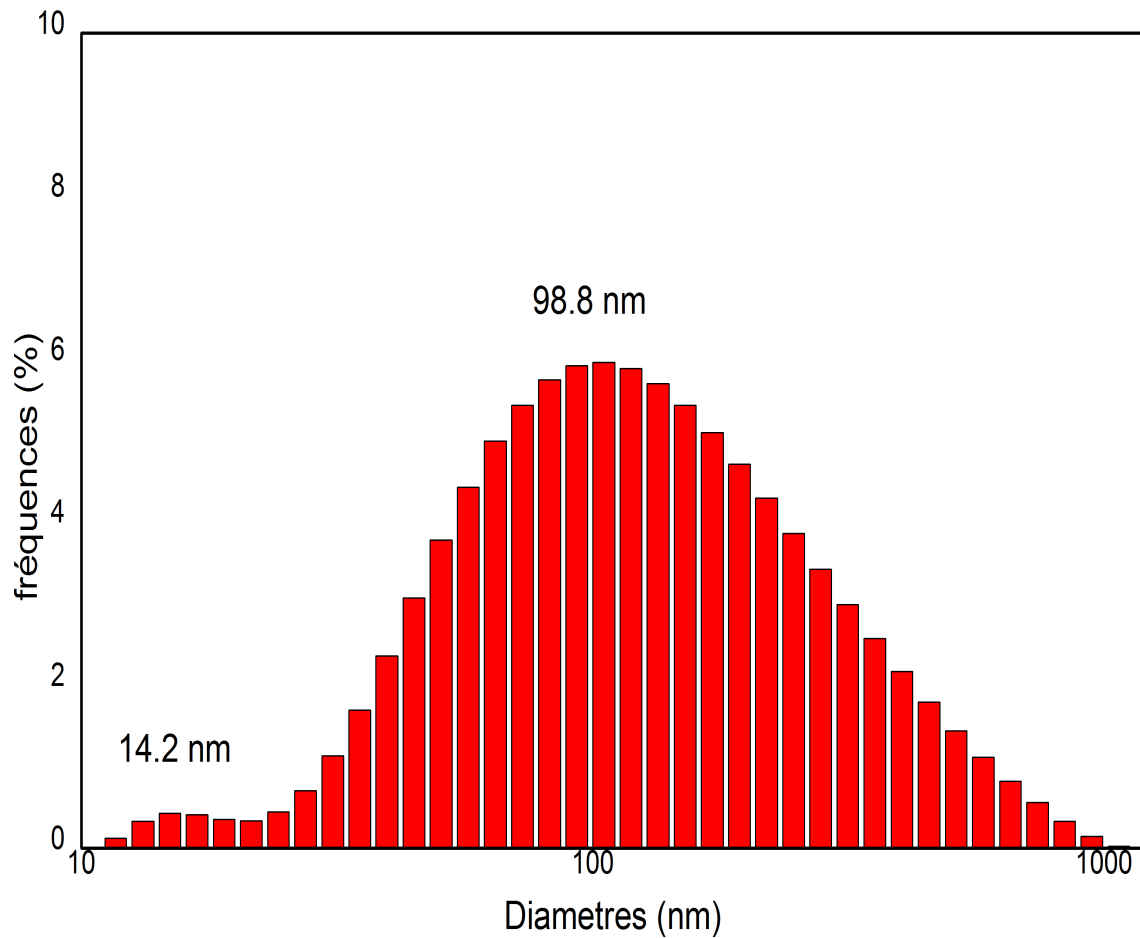


FIGURE 3.5 – Histogramme de taille de la solution 2 préparé avec les citrate de sodium à une température de 95 °C .

Taille moyenne des nanoparticules de solution 3 préparé avec le NaOH

Dans le cas de la troisième solution où on a ajouté 1 M de $NaOH$ à la solution colloïdale qui contient les nanoparticules d'or, on remarque que la distribution des nanoparticules dans la solution aqueuse représenté par l'histogramme de la *figure (3.6)* est très large. La distribution de taille est bimodale avec une taille moyenne de 14.2 nm et 98.8 nm.

FIGURE 3.6 – Histogramme de taille de la solution 3 préparé avec l'ajout de $NaOH$.

3.2.2 La stabilisation des solutions colloïdales

La stabilisation d'une suspension est la clé pour maîtriser les performances d'une formule à long terme d'où la nécessité de la mesure du potentiel zêta qui donne des informations sur la stabilité.

Si le potentiel Zêta tend vers zéro, les forces inter-particulaires diminuent. Les forces attractives deviennent alors prépondérantes et les particules s'agrègent et le système se déstabilise. Pour obtenir une suspension stable, le potentiel zêta doit être plus élevé (en valeur absolue).

Les figures 3.6, 3.7, et 3.8 illustrent l'évolution de potentiel zêta. Par mesure de diffusion électrophorétique, les valeurs du potentiel zêta sont comprise entre -100 mV et 0 mV avec un pic moyen de -56.6 mV , -39.5 mV , -50.7 mV pour les solutions 1, 2 et 3 respectivement.

Le diagramme de distribution de potentiel zêta pour la première et la troisième solution contient deux pics correspondant aux deux tailles moyennent dans la solution, contrairement à la deuxième solution monodispersée qui contient qu'un seul pic.

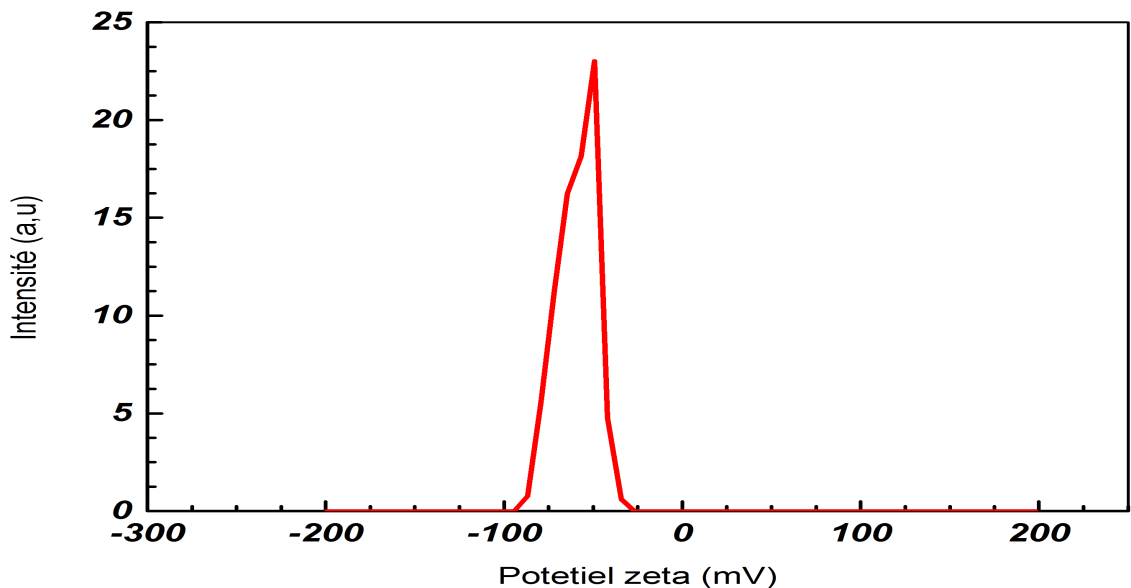


FIGURE 3.7 – Potentiel zêta de la solution préparé dans un bain de glace.

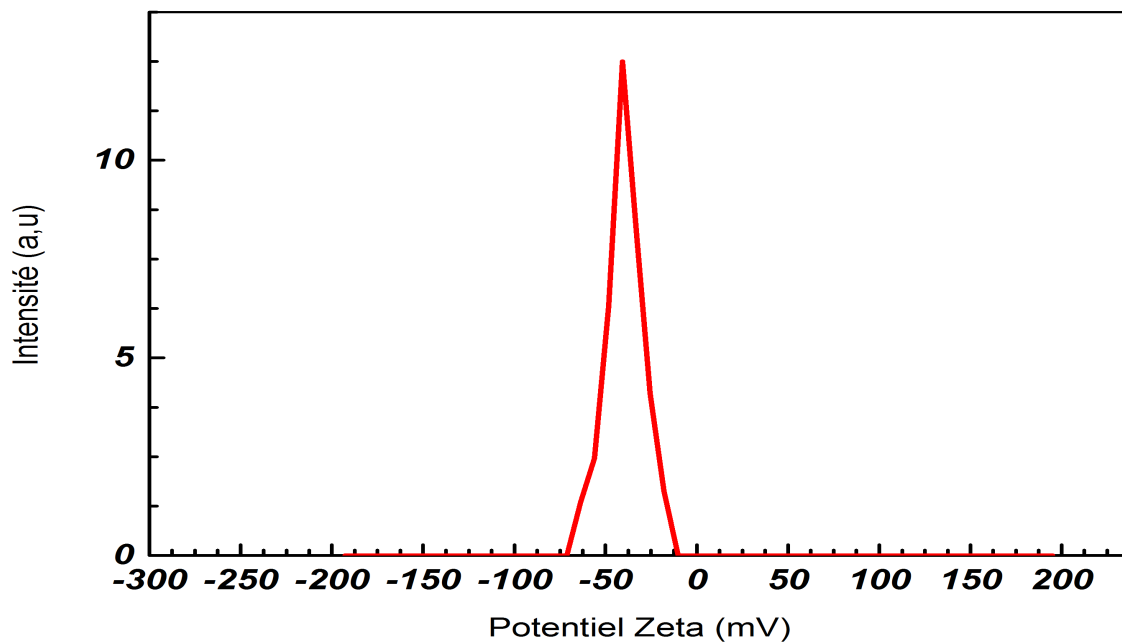


FIGURE 3.8 – Potentiel zêta de la solution 2 préparées avec le citrate de sodium à une température de 95 °C.

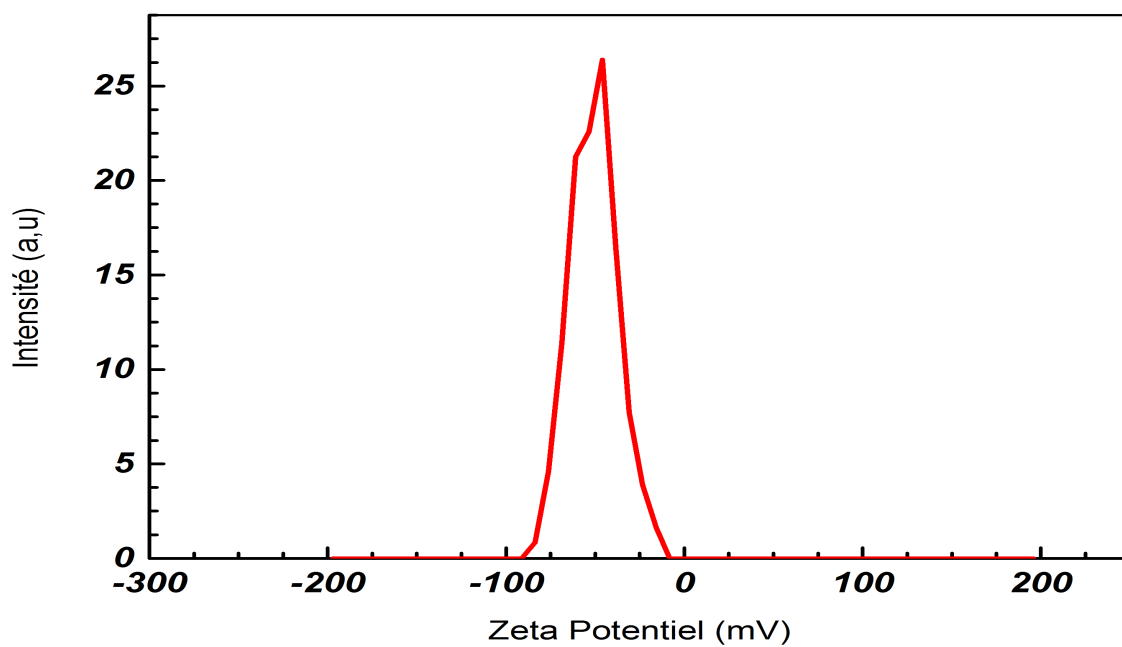


FIGURE 3.9 – Potentiel zêta de la solution 3 préparées en ajustant le pH à 7.

Discussion

La variation du potentiel zêta permet de comprendre la stabilité d'une dispersion. Plus le potentiel zêta est élevé, plus les répulsions ioniques entre particules sont dominantes devant les forces d'attraction. Généralement, il est considéré qu'une dispersion est stable si le potentiel zêta des particules est supérieur à 30 mV en valeur absolue. Ici les mesure de potentiel zêta indique que les trois solutions qu'on a préparées sont stables.

Si on compare les potentiels des 3 solutions, on trouve que la première solution est plus stable, d'où on remarque l'influence de la température de synthèse, ainsi que l'influence de pH sur la stabilité des solutions colloïdales.

Conclusion

Les propriétés fascinantes des nanoparticules d'or ainsi que leur large domaine d'application ont poussé les chercheurs à développer des méthodes d'élaboration afin de synthétiser des nanoparticules de taille et de forme contrôlés, stabilisées contre l'agrégation et fonctionnalisées pour atteindre les objectifs de performance spécifique. L'objectif principal de notre étude est de synthétiser des nanoparticules d'or et d'étudier l'effet des paramètres de synthèse sur la taille et la distribution de taille.

Dans ce travail on a préparé trois solutions colloïdales contenant des nanoparticules d'or par différentes méthodes en utilisant le citrate de sodium comme agent réducteur et stabilisant. Les solutions préparées ont été caractérisées par un spectrophotomètre UV-visible et un zêta mètre.

Les spectres d'absorption optique obtenus par le spectrophotomètre ont montré une forte absorption des nanoparticules d'or dans le domaine visible (centrée dans le vert). Les maximums des bandes d'absorbance des colloïdes 1, 2 et 3 sont respectivement centrés à 513 nm , 523 nm , 545 nm . Ces résultats indiquent la formation des nanoparticules d'or de taille différentes.

Les résultats des mesures par zétamétrie nous ont permis de déterminer la taille moyenne et la distribution de taille des nanoparticules d'or. Pour les colloïdes préparés avec le citrate de sodium dans un bain de glace, la distribution de taille est bimodale dont les tailles moyennes sont 14 nm et 183.9 nm . Les colloïdes préparés avec une solution chauffée à $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ à laquelle est ajoutée le citrate de sodium, a donné une distribution unimodale de taille moyenne de 64.8 nm . Cependant, les colloïdes obtenus en ajustant le pH à 7 ont donné une distribution de taille très large qui est bimodale dont les tailles moyennes sont 14.2 nm et 98.8 nm .

Le zétamètre donne aussi des informations sur l'évaluation de potentiel zêta qui est considéré comme un indice de stabilité des solutions colloïdales. A partir des pics on déduit que les nanoparticules d'or synthétisées sont stables. Cette stabilité est influencée par la température de synthèse. On remarque que les nanoparticules synthétisées dans des bases températures ont le potentiel le plus élevé en valeur absolue. Le pH influe aussi sur la stabilité des colloïdes. En effet, les colloïdes préparés en ajustant le pH à 7, présentent un potentiel zêta intermédiaire signifiant une stabilité moyenne.

Bibliographie

- [1] RICAUD. M, et WITSCHGER. O, *Les nanomatériaux : Définitions, risques toxicologiques, caractérisation de l'exposition professionnelle et mesures de prévention* Institut National de Recherche et de Sécurité. Technical Report ED 6050, INRS, (2012).
- [2] LANONE. S, et BOCZKOWSKI. J, *Les sources de nanoparticules*, Revue française d'allergologie, (2010), vol. 50, no 3, p. 211-213..
- [3] HORIKOSHI. SATOSHI et SERPONE. N. I. C. K. *Introduction to nanoparticles. Microwaves in nanoparticle synthesis : fundamentals and applications*, (2013), p. 1-24.
- [4] DANIEL. Marie-Christine et ASTRUC. Didier, *Gold nanoparticles : assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology*, Chemical reviews, 2004, vol. 104, no 1, p. 293-346.
- [5] WANG. Changlong et ASTRUC. Didier, *Nanogold plasmonic photocatalysis for organic synthesis and clean energy conversion*, Chemical Society Reviews, (2014), vol. 43, no 20, p. 7188-7216.
- [6] BITTON. O, GUTMAN. D, BERKOVITS. R, et al, *Multiple periodicity in a nanoparticle-based single-electron transistor*. Nature communications, (2017), vol. 8, no 1, p. 1-6.
- [7] TOKONAMI. Shiho, YAMAMOTO. Yojiro, MIZUTANI. Yuta, et al, *Green electroless plating method using gold nanoparticles for conducting microbeads : Application to anisotropic conductive films*. Journal of The Electrochemical Society, (2009), vol. 156, no 12, p. D558.

- [8] RAHME. Kamil et HOLMES. Justin D, *Gold nanoparticles : synthesis, characterization, and bioconjugation*. In : *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Third Edition. CRC Press, Taylor and Francis, (2015). p. 1-11.
- [9] TURKEVICH. John, STEVENSON. Peter Cooper, et HILLIER. James, *A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold*. Discussions of the Faraday Society, (1951), vol. 11, p. 55-75.
- [10] LOUIS. Catherine et PLUCHERY. Olivier, *Gold nanoparticles for physics, chemistry and biology*, World Scientific, (2012).
- [11] CHAPUS. Lionel, *Organisation de nanoparticules de métaux nobles : application à la spectroscopie Raman exaltée de surface et à l'électrochimie*, (2017), Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI.
- [12] BELKHIR.A, *Extension de la modélisation par FDTD en nano-optique*, (2008), Thèse de doctorat, Sciences de l'ingénieur [physics], Université de Franche-Comté.
- [13] PORTALES. Hervé, *Etude par diffusion Raman de nanoparticules métalliques en matrice diélectrique amorphe*, (2001), Thèse de doctorat, Université Claude Bernard-Lyon I.
- [14] PALIK. Edward D. (ed.), *Handbook of optical constants of solids*, vol I et II Academic press, (1991).
- [15] SHARIFI. Majid, HOSSEINALI. Sara Haji, ALIZADEH. Reza Hossein, et al, *Plasmonic and chiropasmonic nanobiosensors based on gold nanoparticles*, *Talanta*, (2020), vol. 212, p. 120782.
- [16] MOKHBI. Wahiba, *Etude des plasmons de surface dans une fibre optique attaquée chimiquement*, (2018), Mémoire de magister en optique appliqué, Université Ferhat Abbas-Setif.

-
- [17] JAIN. Prashant K, HUANG. Wenyu, et EL-SAYED. Mostafa A. *On the universal scaling behavior of the distance decay of plasmon coupling in metal nanoparticle pairs : a plasmon ruler equation*. Nano Letters, (2007), vol. 7, no 7,p.2080-2088.
- [18] AUFAURE. Romain, *Synthèse et fonctionnalisation de nanoparticules d'or à l'aide de molécules phosphorées*, (2016), Thèse de doctorat, Sorbonne Paris Cité.
- [19] PILLET. Flavien, *Développement d'un outil d'analyse d'interactions moléculaires basé sur la résonance plasmonique de surface (SPRi)*, (2010), Thèse de doctorat, Toulouse, INSA.
- [20] MEZNI. Amine, *Synthèse et caractérisation de nanoparticules métalliques vers la nanomédecine*, (2013), Thèse de doctorat, Université Toulouse III-Paul Sabatier.
- [21] LINK. Stephan et EL-SAYED. Mostafa A. *Spectral properties and relaxation dynamics of surface plasmon electronic oscillation in gold and silver nanodots and nanorods*, The journal of physical chemistry B, 103(40), 8410-8426, (1999).
- [22] <http://or-nano.insp.upmc.fr/les-nanoparticules-Dor/plasmonique.html>, consulté le 08 août (2020).
- [23] MURRAY. W, Andrew et BARNES. William L, *Plasmonic materials*, Advanced materials, 2007, vol. 19, no 22, p. 3771-3782.
- [24] GARCÍA. Miguel A, *Surface plasmons in metallic nanoparticles : fundamentals and applications*, Journal of Physics D : Applied Physics, (2011), vol. 44, no 28, p. 283001.
- [25] SANHES. Delphine, *Nouveaux ligands dihydroanthracène vers la formation de nanoparticules et de complexes de palladium. Etudes de leur comportement catalytique dans différents milieux*, (2008), Thèse de doctorat, Université Toulouse III-Paul Sabatier.
- [26] MAINARD. Maëlle et JACOB. David, *Comprendre. La mesure de taille de nanoparticules par diffusion dynamique de la lumière*, Photoniques, (2016), no 83, p. 40-44.
-

-
- [27] KAHANE. Jean-Pierre, *Le mouvement brownien et son histoire, réponses à quelques questions*, Images des Mathématiques, CNRS, (2006), p. 2006.
- [28] CHU. Henry CW et ZIA. Roseanna N. *Toward a nonequilibrium Stokes-Einstein relation via active microrheology of hydrodynamically interacting colloidal dispersions*, Journal of colloid and interface science, (2019), vol. 539, p. 388-399.
- [29] EINSTEIN. Albert, et al, *On the motion of small particles suspended in liquids at rest required by the molecular-kinetic theory of heat*. Annalen der physik, (1905), vol. 17, no 549-560, p. 208.
- [30] HAUSSONNE. Jean-Marie, *Céramiques et verres : principes et techniques d'élaboration*, PPUR presses polytechniques, (2005).
- [31] PIARD. Jonathan, *Chimie générale expérimentale : Tout pour réussir les TP aux concours*, De Boeck Supérieur, (2018).
- [32] SCHÄRTL. Wolfgang, *Light scattering from polymer solutions and nanoparticle dispersions*, Springer Science and Business Media, (2007).
- [33] FILIPE. Vasco, HAWE. Andrea, et JISKOOT. Wim. *Critical evaluation of Nanoparticle Tracking Analysis (NTA) by NanoSight for the measurement of nanoparticles and protein aggregates*, Pharmaceutical research, (2010), vol. 27, no 5, p. 796-810.
- [34] LEKEUFACK. Diane Elodie Djoumessi, *Synthèse et fonctionnalisation des nanoparticules d'or pour des applications en optique : perspective en photocatalyse*, (2010), Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon I.
- [35] CAMUT. Alexandra, *Mise en place du contrôle terminal des préparations d'anticancéreux injectables par spectrométrie UV-visible-IRTF, Multispec® à l'Unité de Pharmacie Clinique et Cancérologique de l'Hôpital Bon Secours de Metz : aspects analytiques et organisationnels*, (2009), Thèse de doctorat, UHP-Université Henri Poincaré.

- [36] PLUSQUELLEC. Gilles, *Analyse in situ de suspensions de silicate de calcium hydraté : application aux interactions ioniques à la surface des particules*, (2014), Thèse de doctorat, Université de Bourgogne.
- [37] CLOGSTON. Jeffrey D et PATRI. Anil K, *Zeta potential measurement. In : Characterization of nanoparticles intended for drug delivery*, Humana Press, (2011), p. 63-70.
- [38] TOURBIN. Mallorie , *Caractérisation et comportement de suspensions concentrées de nanoparticules sous écoulement : Application aux processus d'agrégation et de rupture*, Thèse de doctorat, (2006), Institut National Polytechnique de Toulouse.
- [39] MELCION. J. P, *La granulométrie de l'aliment : principe, mesure et obtention. Productions animales*, (2000), vol. 13, no 2, p. 81-97.
- [40] ZARGOU. Salem, *Elaboration de nanoparticules hybrides par la méthode citrate : Fonctionnalisation et caractérisation*, Mémoire de magister, (2012), Université Abou Bekr Belkaid – Tlemcen.
- [41] HERIZCHI. Roya, ABBASI. Elham, MILANI. Morteza, et al, *Current methods for synthesis of gold nanoparticles*, Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology, (2016), vol. 44, no 2, p. 596-602.
- [42] BRUST. Mathias, WALKER. Merryl, BETHELL. Donald, et al, *Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase liquid-liquid system*, Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1994, no 7, p. 801-802.

Résumé

Dans cette étude, nous avons synthétisé des nanoparticules d'or en solution colloïdale en utilisant trois protocoles basés sur les citrates de sodium comme agent réducteur et stabilisant. L'absorption optique, la taille et la dispersion en taille ainsi que le potentiel zêta ont été déterminés en utilisant un spectrophotomètre UV-visible et un zétamètre. Les résultats de l'absorption optique ont montré un pic d'absorption caractéristique des nanoparticules d'or. La position du pic et la forme du spectre d'absorption dépendent du protocole utilisé. La mesure de la taille et la distribution de taille des nanoparticules dans les solutions colloïdales dépend également des méthodes d'élaboration. Cependant, la stabilité de ces solutions dépend de la température de synthèse et du pH.

Abstract

In this study, we synthesized gold nanoparticles in colloidal solution using three protocols based on sodium citrates as a reducing and stabilizing agent. Optical absorption, size and size dispersion and zeta potential were determined using a UV-visible spectrophotometer and a zetameter. The optical absorption results showed an absorption peak characteristic of gold nanoparticles. The position of the absorption peak depends on the protocol used. The measurement of the size and distribution of the nanoparticles in colloidal solutions also depends on the processing methods, whereas the stability of these solutions depends on the synthesis temperature and pH.