

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministre de l'enseignement supérieur et de la recherche**  
**scientifique**

Université Abderrahmane Mira – Bejaia



Faculté des Sciences Exactes  
Département de physique

**Mémoire de Master**  
**Spécialité : Physique des matériaux**

**Thème**

**Synthèse et caractérisation des nanoparticules d'argent**

Présenté par :

**M<sup>elle</sup> Bachiri Meriem**

**M<sup>elle</sup> Hocine Hanane**

Soutenu le 06/10/2021 devant le jury composé de :

Mme OULEBSIR Nadia	Univ. Bejaia	MCA	Présidente
M.OUHENIA Salim	Univ. Bejaia	Professeur	Examineur
M.SOUICI Abdelhafid	Univ. Bejaia	Professeur	Rapporteur

**Année universitaire : 2020-2021**

## **Remerciements**

*Ce travail a été effectué au laboratoire de physique atomique du département de physique de la faculté des sciences exactes, Université Abderrahmane Mira de Bejaia, sous la direction de monsieur **SOUICI**.*

*Après des mois de travail et de sacrifices, on est arrivé à mener à terme ce modeste mémoire de master par l'aide d'**Allah** le tout puissant, dont on le doit de le remercier pour toute la volonté et le courage qu'il nous a donné pour l'achèvement de ce travail.*

*Nous remercions également nos parents pour le soutien qu'ils nous ont apporté tout au long de notre période d'étude.*

*Nous désirons adresser, un merci tout particulier à notre encadreur **M.SOUICI**, professeur de l'université de Bejaia, pour nous avoir dirigé tout au long de cette période. Sa disponibilité, ses conseils et son encouragement nous ont permis de mener à terme ce travail.*

*Aussi, Nous tenons à remercier madame **OULEBSIR** maitre de conférence classe A de l'université de Bejaïa d'avoir accepté d'être la présidente de jury de ce travail.*

*Nous remercions également monsieur **OUHNENIA** professeur de l'université de Béjaia d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Nos sincères et vifs remerciements s'adressent également à tous nos proches, famille et amis, qui nous ont aidés, soutenus, encouragés et accompagnés tout au long de la réalisation de ce travail.*

*Nos remerciements s'adressent également à tous nos professeurs pour leur générosité et la grande patience dont ils ont su faire preuve malgré leurs charges administratives et pédagogique.*

# *Dédicace*

*Avec profonde gratitude et sincérité, je dédie ce modeste travail à ma chère mère **Samira** qui était la raison principale et ma motivation pour que j'atteigne cette phase de ma carrière d'étude, je prie Dieu de l'accorder santé, bien-être, bonheur et longue vie.*

*Je dédie ce travail :*

*A mes grands-parents maternels **M<sup>d</sup> Salah et Ferroudja**.*

*A mes deux petits frère **Ahcen et Adam**.*

*A mon beau père **Samir**.*

*A mes oncles :*

***Mhend** et sa femme **Lila**, **Hamid** et sa femme **Nadia** et leurs enfants, **Khaled** et sa femme **Ghnima** et leurs enfants, **Sofiane et Abdeslam**.*

*A mes tantes **Karima** et son mari **Rachid** et leurs fils, **Nabila** et son mari **Nassim** et leurs enfants.*

*A mes proches amies **Meriem, Cyssa, Khelfia et Lydia**.*

*Au parents de ma binôme **Meriem** que je considère comme ma deuxième famille.*

*A tout mes amis de la promotion physique des matériaux **2021**.*

*A la mémoire de mon père **Abdelghani**, que dieu l'accueille dans son vaste paradis, j'espère qu'il soit fier de moi.*

# *Dédicace*

*Avec profonde gratitude et sincérité, je dédie ce modeste travail à mes chers parents **Karima et Cherif** qui étaient la raison principale et ma motivation pour que j'atteigne cette phase de ma carrière d'étude, je prie Dieu de les accorder santé, bien-être, bonheur et longue vie.*

*Je dédie ce travail :*

*A mon cher frère **Samir**.*

*A mes chers oncles et tantes.*

*A mes chères cousines **Dida et Nawel** que je considère comme mes sœurs.*

*A mes proches amis **Hanane, Cyssa, Moumen et Farid**.*

*Au parents de ma binôme **Hanane** que je considère comme ma deuxième famille.*

*A tout mes amis de la promotion physique des matériaux **2021**.*

*A la mémoire de mes grands-parents que dieu les accueille dans son vaste paradis.*

# Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale.....01

## Chapitre I : Etude bibliographique

I.1 Nanoparticules.....	02
I.1.1 Classification des nanoparticules.....	02
I.1.1.1 Nanoparticules organique.....	02
I.1.1.1.1 Système micellaire/lipidique.....	02
I.1.1.1.2 Nanoparticules à base des polymères.....	03
I.1.1.1.3 Nanotubes de carbone (NTC).....	03
I.1.1.2 Nanoparticules inorganiques.....	03
I.2 Nanoparticules métalliques .....	03
I.2.1 Nanoparticules d'argent .....	03
I.2.1.1 Propriétés des nanoparticules d'argent.....	04
I.2.1.1.1 Propriétés optiques.....	04
I.2.1.1.2 Propriétés électriques.....	05
I.2.1.1.3 Propriétés magnétiques.....	05
I.2.1.1.4 Propriétés mécaniques.....	05
I.2.1.1.5 Propriétés surfaciques.....	06
I.2.1.1.6 Propriétés catalytiques.....	06
I.2.1.1.7 Propriétés physico-chimiques.....	06
I.2.1.1.8 Propriétés antibactériennes.....	07
I.2.1.1.9 Propriétés désodorisantes.....	07
I.3 Méthodes de synthèse des nanoparticules d'argent.....	07
I.3.1 Méthodes physiques.....	07
I.3.1.1 Evaporation-condensation.....	08
I.3.1.2 Décomposition thermique.....	08
I.3.1.3 Décharge en arc électrique.....	08
I.3.1.4 La pyrolyse laser.....	09

I.3.2 Méthode chimique.....	09
I.3.3 Méthode biologique.....	10
I.4 Application des nanoparticules d'argent.....	11
I.4.1 Application biologique.....	11
I.4.2 Application dans l'industrie alimentaire.....	12
I.4.3 Application optique.....	12
I.4.4 Application catalytique.....	13
I.4.5 Application des NP d'Ag dans la purification de l'eau potable.....	13

## **Chapitre II : Synthèse et techniques de caractérisation.**

II.1 Introduction.....	15
II.2 Méthode chimique.....	15
II.2.1 Synthèse chimique des nanoparticules d'Argent.....	15
II.2.1.1 Méthode de synthèse des nanoparticules d'Argent.....	15
II.2.1.2 Manipulation.....	16
▪ Matériels utilisés.....	16
▪ Produits chimiques utilisés.....	16
✓ Procédure 1 : PH=3 (acide).....	17
▪ Préparation des solutions mères.....	17
▪ Synthèse des nanoparticules d'argent.....	18
✓ Procédure 2 : pH=11 (Basique).....	18
▪ Préparation des solutions mères.....	18
▪ Synthèse des nanoparticules d'argent.....	19
II.2.1.3 Analyse des nanoparticules d'argent avec DRX et FTIR.....	20
II.3 Techniques de caractérisation.....	21
II.3.1 Diffraction des rayons X.....	21
▪ Principe de fonctionnement.....	22
▪ Instrumentation.....	22
▪ Méthode de Rietveld.....	23
II.3.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	24
▪ principe de fonctionnement.....	24

▪ Instrumentation.....	25
II.4 Conclusion.....	26

### **Chapitre III : Interprétation et discussion des résultats**

III.1 Introduction.....	27
III.2 Nanoparticules d'argent formées en milieu acide (pH≈3).....	27
III.2.1 Etude structurale des nanoparticules d'argent formées sans PEG.....	27
a. Résultats d'affinement des nanoparticules d'argent formées sans PEG.....	29
b. Affinement Rietveld des diffractogramme : paramètre de maille, taille moyenne et forme des nanoparticules d'argent.....	30
III.2.2 Etude structurale des nanoparticules d'argent formées en présence de PEG.....	31
a. Résultats d'affinement des nanoparticules d'argent formées avec 1ml de PEG.....	32
b. Résultats d'affinement des nanoparticules d'argent formées avec 2ml de PEG.....	33
c. Résultats d'affinement des nanoparticules d'argent formées avec 3ml de PEG.....	35
III.3 Nanoparticules d'argent formées en milieu basique (pH≈11).....	37
III.3.1 Résultats d'affinement des nanoparticules d'argent formées sans PEG.....	38
III.3.2 Nanoparticules d'argent formées en présence de PEG.....	39
• Résultats d'affinement des nanoparticules d'argent formées en présence de 1ml de PEG.....	40
• Résultats d'affinement des nanoparticules d'argent formées en présence de 2ml de PEG.....	41
• Résultats d'affinement des nanoparticules d'argent formées en présence de 3ml de PEG.....	43
III.4 Caractérisation des nanoparticules d'argent par spectroscopie infrarouge ATR.....	45
III.5 Conclusion.....	47
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>48</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>50</b>

## Liste des Figures

### Chapitre I : Etude bibliographique

<b>Figure I.1:</b> Liposome.....	02
<b>Figure I.2 :</b> Images par microscopie électronique à transmission (MET) de nanoparticules d'argent d'un diamètre de 20 nm (produit n° 730793), 60 nm (produit n° 730815) et 100 nm (produit n° 730777) respectivement. Les barres d'échelle sont de 50 nm.....	04
<b>Figure I.3 :</b> Résonance plasmonique de surface où les électrons libres dans la nanoparticule métallique sont mis en oscillation en raison d'un couplage fort avec une longueur d'onde spécifique de la lumière incidente.....	05
<b>Figure I.4 :</b> Image TEM de nanoparticules d'argent portées sur des sphères de silice.....	06
<b>Figure I.5 :</b> Méthode descendante top down.....	08
<b>Figure I.6 :</b> Méthode Pyrolyse laser.....	09
<b>Figure I.7 :</b> Méthode ascendante Bottom up.....	10
<b>Figure I.8 :</b> Les bio-réducteurs utilisés dans la méthode biologique pour la synthèse des nanoparticules d'argent.....	11
<b>Figure I.9 :</b> Diverses applications des NP d'Ag.....	12

### Chapitre II : Synthèse et techniques de caractérisation.

<b>Figure II.1 :</b> Les solutions de différentes couleurs obtenues.....	20
<b>Figure II.2 :</b> La cuve utilisée pour sécher la poudre.....	21
<b>Figure II.3 :</b> Diffraction des rayons X par des plans atomiques d'un cristal.....	22
<b>Figure II.4 :</b> Un diffractomètre à rayon X de marque Rigaku MiniFlex au laboratoire de chimie physique des matériaux et catalyse (LPCMC), université de Béjaia.....	23
<b>Figure II.5 :</b> Représentation schématique d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier.....	25
<b>Figure II.6 :</b> Un Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) de marque au laboratoire de chimie physique des matériaux et catalyse (LPCMC), université de Béjaia.....	26

### Chapitre III : Interprétation et discussion des résultats

<b>Figure III.1:</b> Diffractogramme calculé de la structure cubique d'argent de groupe d'espace Fm-3m (n°225), représenté par le programme VESTA de la structure cristallographique.....	28
<b>Figure III.2 :</b> Représentation graphique de la structure cubique d'argent de groupe d'espace fm-3m (n°225), représenté par le programme VESTA de la structure cristallographique.....	28
<b>Figure III.3 :</b> Diffractogramme des nanoparticules d'argent (petits cercles noirs) avec spectre calculé par affinement Reitveld (ligne en rouge).....	29
<b>Figure III.4 :</b> Paramètres de maille calculé après affinement.....	30
<b>Figure III.5 :</b> Taille des nanoparticules estimée suivant les principales directions.....	30
<b>Figure III.6 :</b> Taille moyenne des nanoparticules d'argent.....	31
<b>Figure III.7 :</b> Forme allongée des nanoparticules d'argent.....	31
<b>Figure III.8 :</b> Diffractogramme des nanoparticules d'argent (petits cercles noirs) avec spectre calculé par affinement Reitveld (ligne en rouge).....	32
<b>Figure III.9 :</b> Taille des nanoparticules suivant les principales directions.....	33
<b>Figure III.10 :</b> Forme quasi sphérique des nanoparticules d'argent.....	33
<b>Figure III.11 :</b> Diffractogramme des nanoparticules d'argent (petits cercles noirs) avec spectre calculé par affinement Reitveld (ligne en rouge).....	34
<b>Figure III.12 :</b> Taille des nanoparticules suivant les principales directions. ....	35
<b>Figure III.13 :</b> Forme quasi sphérique des nanoparticules d'argent.....	35
<b>Figure III.14 :</b> Diffractogramme des nanoparticules d'argent (petits cercles noirs) avec spectre calculé par affinement Reitveld (ligne en rouge).....	36
<b>Figure III.15 :</b> Taille des nanoparticules suivant les principales directions.....	37
<b>Figure III.16 :</b> Forme quasi sphérique des nanoparticules d'argent.....	37
<b>Figure III.17 :</b> Diffractogramme des nanoparticules d'argent (petits cercles noirs) avec spectre calculé par affinement Reitveld (ligne en rouge).....	38
<b>Figure III.18 :</b> Taille des nanoparticules suivant les principales directions.....	39
<b>Figure III.19 :</b> Forme quasi sphérique des nanoparticules d'argent légèrement allongée suivant le direction (111).....	39
<b>Figure III.20 :</b> Diffractogramme des nanoparticules d'argent (petits cercles noirs) avec spectre calculé par affinement Reitveld (ligne en rouge).....	40
<b>Figure III.21 :</b> Taille des nanoparticules suivant les principales directions.....	40
<b>Figure III.22 :</b> Forme des nanoparticules d'argent formées en milieu basique et en présence de 1ml PEG.....	41

<b>Figure III.23 :</b> Diffractogramme des nanoparticules d'argent (petits cercles noirs) avec spectre calculé par affinement Reitveld (ligne en rouge).....	41
<b>Figure III.24 :</b> Taille des nanoparticules suivant les principales directions.....	42
<b>Figure III.25 :</b> Forme des nanoparticules d'argent formées en milieu basique et en présence de 2ml PEG.....	42
<b>Figure III.26 :</b> Diffractogramme de diffraction des nanoparticules d'argent (petits cercles noirs) avec spectre calculé par affinement Reitveld (ligne en rouge).....	43
<b>Figure III.27 :</b> Taille des nanoparticules suivant les principales directions.....	43
<b>Figure III.28 :</b> Forme des nanoparticules d'argent formées en milieu basique et en présence de 3ml PEG.....	44
<b>Figure III.29 :</b> Spectre infrarouge des nanoparticules d'argent sans et avec 1 ml PEG.....	45
<b>Figure III.30 :</b> Spectre infrarouge des nanoparticules d'argent sans et avec 1 ml PEG. ....	46

## Liste des tableaux

### Chapitre I : Etude bibliographique

<b>Tableau I.1 :</b> Les différentes utilisations des NP d'Ag.....	14
--	----

### Chapitre II : Synthèse et techniques de caractérisation.

<b>Tableau II.1 :</b> Caractéristiques générales des produits utilisés.....	16
<b>Tableau II.2 :</b> Les différents volumes des solutions mères utilisées.....	18
<b>Tableau II.3 :</b> Les différents volumes des solutions mères utilisée.....	19

### Chapitre III : Interprétation et discussion des résultats

<b>Tableau III.1 :</b> Paramètre de maille et taille moyenne des nanoparticules d'argent synthétisées en milieu acide et milieu basique.....	44
--	----

# **Introduction générale**

# Introduction générale

Les nanosciences et nanotechnologies font depuis plus de vingt ans l'objet de nombreux travaux de recherche, au sein et à l'interface de multiples disciplines scientifiques, comme la physique, la chimie, les STIC, la biologie, les sciences de l'ingénieur ou les sciences humaines et sociales. Les recherches sur les nanotechnologies suscitent des espoirs importants en raison des propriétés particulières de la matière à l'échelle nanométrique qui permettent d'envisager de nouvelles fonctions jusqu'ici inimaginables.

Ces dernières années, des nanoparticules de métaux précieux comme l'or et l'argent ont été élaborées et caractérisées en raison de leurs propriétés physiques particulières. L'objectif de recherche de ces nanomatériaux nobles élargis leur champ d'application notamment en biologie, en médecine et également en catalyse.

Particulièrement les nanoparticules d'argent (NP-Ag) ont les perspectives les plus larges en nanotechnologie. Ces dernières années, elles ont également été largement utilisées dans diverses applications, telles que la biomédecine comme biocapteur, la catalyse et les produits pharmaceutiques.

Dans cette recherche, nous présentons un travail sur la synthèse et la caractérisation des NP-Ag. Nous suivrons différents protocoles pour étudier le mécanisme de croissance et le développement du réseau cristallin, la taille ainsi que la stabilité. Ce manuscrit est organisé de la manière suivante : Le premier chapitre est dédié à rappeler quelques généralités sur les nanoparticules, nous nous intéressons à la recherche théorique de différentes propriétés et applications principalement les propriétés optiques, catalytiques, physico-chimiques, antibactériennes et désodorisantes. Nous fournissons également une bibliographie de diverses méthodes de préparation des NP-Ag.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons la méthode chimique et les protocoles expérimentaux pour la préparation des NP-Ag et les différentes techniques de caractérisation ; spectrophotométrie ultraviolette visible, diffraction des rayons X, spectrophotométrie infrarouge (ATR).

Le troisième chapitre est consacré à l'interprétation et discussion des résultats obtenus. Nous terminons par une conclusion générale.

# **Chapitre 1 : Etude bibliographique**

# Chapitre 1 : Etude bibliographique

## I.1 Les nanoparticules

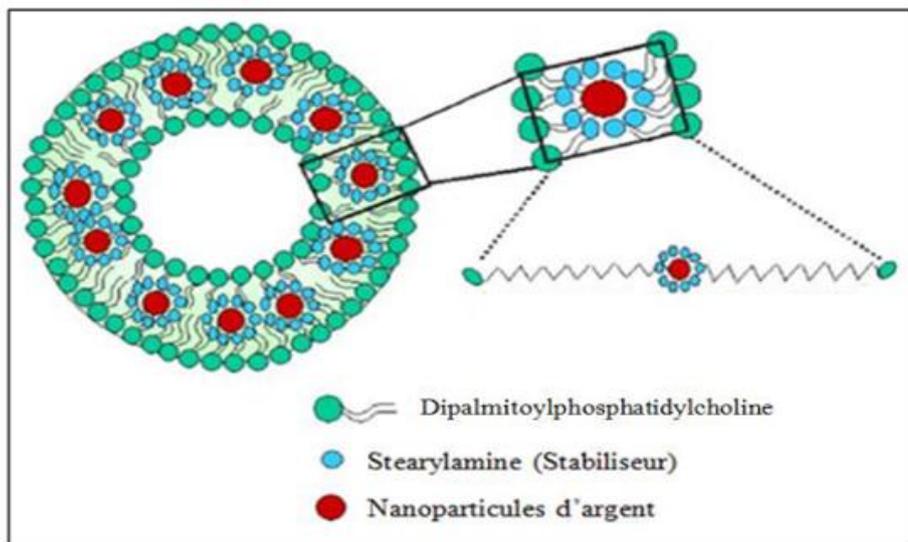
Les nanoparticules (NP) sont des structures composées de centaines à des milliers d'atomes. En raison de leur taille (1 à 100 nanomètres), les propriétés physiques et chimiques de ces nano-objets sont différentes de celles des matériaux conventionnels, à l'état massif. Leurs domaines de développement sont très larges. On distingue deux grandes catégories, les NP organiques (système micellaire, NP à base de polymères, nanotubes de carbone...etc.) et les NP inorganiques (NP d'oxyde de fer magnétique, NP de métaux nobles (comme l'or et l'argent), nanoparticules semi-conductrices telles que l'oxyde de titane ou le zinc). [1]

### I.1.1 Classification des nanoparticules

#### I.1.1.1 Nanoparticules organiques

##### I.1.1.1.1 Système micellaire/lipidique

Ce sont des agrégats particuliers souples déformables s'inspirant de l'organisation des membranes cellulaires [2]. Ils sont formés par l'auto-assemblage d'une monocouche de phospholipides dont la tête polaire est hydrophile et la queue hydrophobe [3].



**Figure I.1** : Liposome [4].

### **I.1.1.1.2 Nanoparticules à base des polymères**

Des nombreux polymères organiques sont produits à l'échelle nanométrique. Comme exemple, citons le chlorure de polyvinyle et le polystyrène. Ces composés peuvent être modifiés chimiquement [2].

### **I.1.1.1.3 Nanotubes de carbone (NTC)**

Ils sont composés soit par une simple paroi de graphène, soit par de multiples couches concentriques [5].

### **I.1.1.2 Nanoparticules inorganiques**

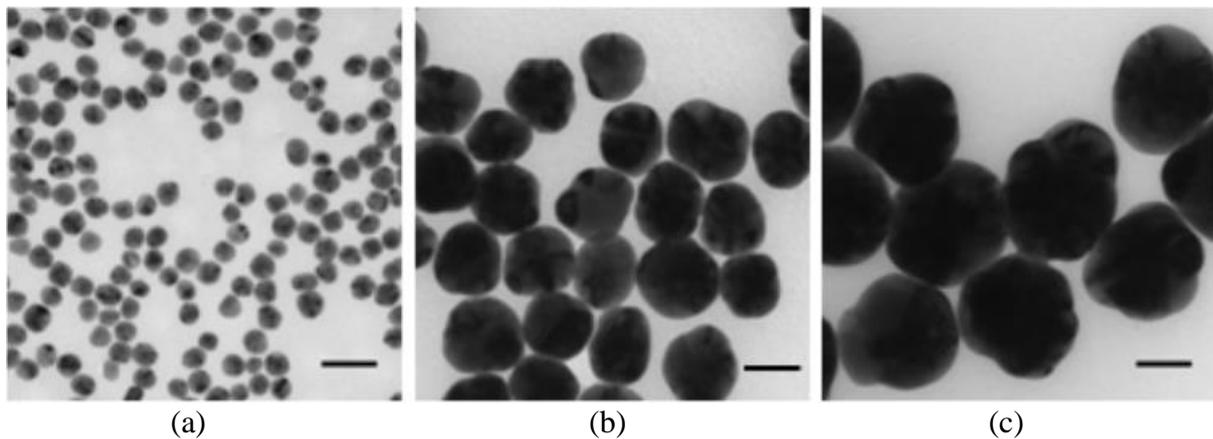
Les métaux peuvent être élaborés dans des dimensions nanométriques. Des oxydes métalliques aux dimensions nanométriques existent également. Les plus courants, produits à grande échelle, sont la silice (SiO<sub>2</sub>), le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>), l'oxyde de zinc (ZnO) et nitrate d'argent (AgNO<sub>3</sub>) [2].

## **I.2 Les nanoparticules métalliques**

Les nanoparticules métalliques sont des métaux de taille nanométrique dont les dimensions (longueur, largeur, épaisseur) sont comprises entre 1 et 100 nm. En 1857, Faraday a été le premier à étudier l'existence de nanoparticules métalliques en solution. En 1908, Mie a donné une explication quantitative de leur couleur. Aujourd'hui, ces nanomatériaux peuvent être préparés et modifiés avec divers groupes fonctionnels chimiques qui leur permettent de se lier à des anticorps, comme le cas des ligands et des médicaments [6].

### **I.2.1 Les nanoparticules d'argent**

Les nanoparticules d'argent sont des molécules d'une taille de 20 à 40 nm, figure I.1, composées de 80% atomiques d'argent et 20% d'ions argent. Elles sont devant les nanotubes de carbone et les nanoparticules de titane, les nanoparticules les plus vendues et relâché dans l'environnement. Le nano-argent est très apprécié dans les industries pharmaceutique et agroalimentaire, notamment en raison de son effet bactéricide [7].



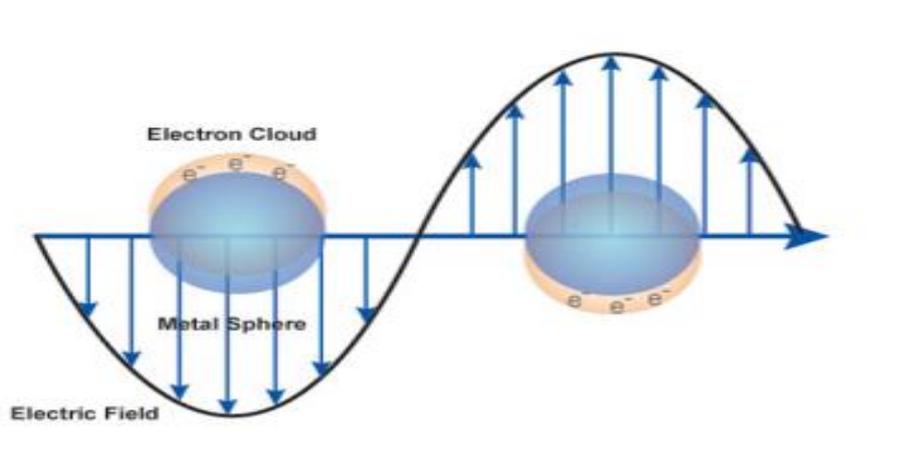
**Figure I.2** : Images par microscopie électronique à transmission (MET) de nanoparticules d'argent d'un diamètre de 20 nm (a), 60 nm (b) et 100 nm (c) respectivement. Les barres d'échelle sont de 50 nm [8].

### **I.2.1.1 Les propriétés des nanoparticules d'argent**

De nouvelles propriétés et caractéristiques apparaissent lors du passage de l'état massif vers l'état nano-objet. Dans ce qui suit nous présenterons un aperçu sur l'effet de la taille des nanoparticules sur quelques propriétés physiques, comme les propriétés optiques, électriques, magnétiques, mécaniques, surfaciques, catalytiques, physico-chimiques, antibactériennes et désodorisantes.

#### **I.2.1.1.1 Les propriétés optiques**

L'utilisation des propriétés optiques des nanoparticules d'argent comme composant fonctionnel dans divers produits et capteurs suscite un intérêt croissant. Les nanoparticules d'argent sont extraordinairement efficaces pour absorber et diffuser la lumière, contrairement à de nombreux colorants et pigments. Elles ont une couleur qui dépend de la taille et de la forme de la particule. La forte interaction des nanoparticules d'argent avec la lumière se produit parce que les électrons de conduction à la surface du métal subissent une oscillation collective lorsqu'ils sont excités par la lumière à des longueurs d'onde spécifiques, figure I.3. Connue sous le nom de résonance plasmonique de surface (SPR), cette oscillation se traduit par des propriétés de diffusion et d'absorption exceptionnellement fortes [8].



**Figure I.3** : Résonance plasmonique de surface où les électrons libres dans la nanoparticule métallique sont mis en oscillation en raison d'un couplage fort avec une longueur d'onde spécifique de la lumière incidente. [8]

### I.2.1.1.2 Propriétés électriques

A cause des électrons qui ne peuvent pas se déplacer librement au niveau nanométrique et dont le mouvement est restreint, ce confinement à l'échelle nanométrique a entraîné des modifications des propriétés électriques. Comme les matériaux conducteurs/semi-conducteurs de craie qui se comportent comme des supraconducteurs ou des condensateurs à l'échelle nanométrique. De même, le nano-or et le nano-argent de taille inférieure à 10 nm, ne sont pas considérées comme des conducteurs et ne peuvent pas donc produire l'électricité [9].

### I.2.1.1.3 Propriétés magnétiques

Pour les matériaux nanomagnétiques, chaque spin se comporte comme un petit aimant dans les nanomatériaux. L'interaction entre les spins voisins est dominée par l'interaction d'échange de spin. Habituellement, la plupart des matériaux ont  $j < 0$  et sont nanomagnétiques (paramagnétiques ou diamagnétiques). Dans le cas des matériaux paramagnétiques, les nanoparticules superparamagnétiques reviennent à une magnétisation nulle après un faible échange entre les moments individuels [9].

### I.2.1.1.4 Propriétés mécaniques

Au niveau nanométrique, on observe des changements dans les propriétés mécaniques du matériau. Ces propriétés sont notamment le module de Young, la résistance à la traction (quatre fois plus grande), une déformation plastique plus faible, une plus grande dureté, une plus grande fragilité, des déformations des joints de grains, une diminution de l'élongation, une

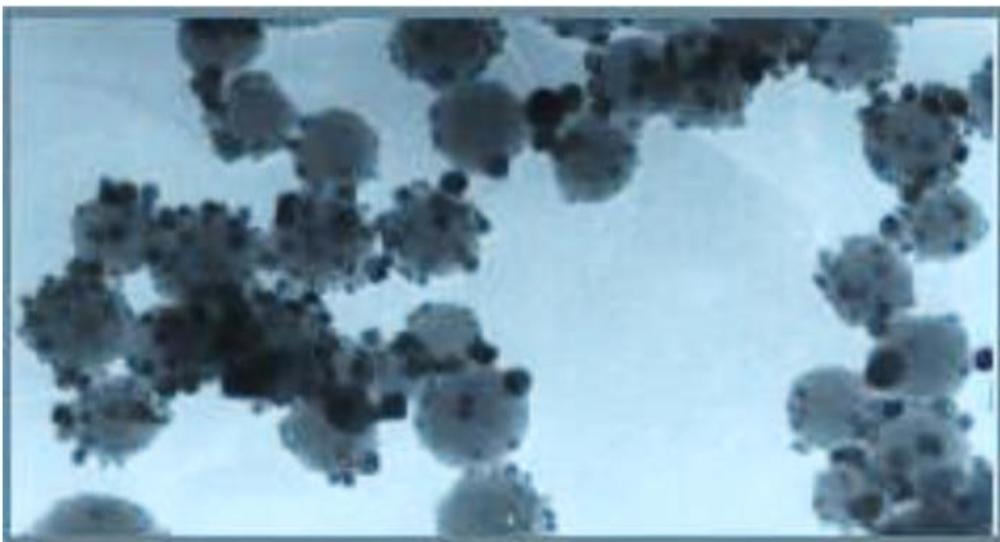
plus faible densité des moments de dislocation, une augmentation des moments de dislocation à courte distance [9].

#### **I.2.1.1.5 Propriétés surfaciques**

Les propriétés dominées par la surface, telles que le point de fusion, le taux de réaction, l'action capillaire et l'adhésion, sont contrôlées par leur surface. En raison du rapport surface/volume élevée des nanomatériaux, ces propriétés présentent des changements radicaux par rapport à leurs homologues massifs [9].

#### **I.2.1.1.6 Propriétés catalytiques**

D'un point de vue chimique, la réduction de la taille des nanoparticules rend le matériau plus réactif, ce qui en fait un candidat prometteur pour des applications catalytiques. Il a été prouvé expérimentalement que les nanoparticules métalliques ont une activité catalytique élevée pour l'hydrogénation. [10, 11]. Les performances catalytiques du NP-Ag supporté par des sphères de silice ont été étudiées. La répartition du NP-Ag sur les sphères de silice protège efficacement les particules métalliques agrégées, évitant ainsi la désactivation et l'empoisonnement du catalyseur lors de la réaction catalytique [12].



**Figure I.4** : Image TEM de nanoparticules d'argent portées sur des sphères de silice [11].

#### **I.2.1.1.7 Propriétés physico-chimiques**

Parmi les nanoparticules de métaux nobles, le NP d'Ag a fait l'objet d'une attention considérable en raison de ses propriétés physiques et chimiques attractives [13]. Certaines propriétés physico-chimiques de NP d'Ag, y compris la taille (surface), la charge et la forme du revêtement de surface, l'agglomération et la vitesse de dissolution, sont particulièrement

importantes pour déterminer leur interaction et leurs effets biologiques. Les particules plus petites ont une plus grande surface et ont donc une plus grande toxicité potentielle [14]. Une petite quantité d'argent est inoffensive pour les cellules humaines, mais elle est fatale pour les micro-organismes [15].

#### **I.2.1.1.8 Propriétés antibactériennes**

Il existe différentes théories sur l'effet du NP-Ag sur les microbicides. Le NP-Ag a la capacité de s'accumuler, de s'ancrer sur la paroi cellulaire bactérienne et de s'infiltrer par la suite, provoquant des changements dans la structure de la membrane cellulaire et la mort cellulaire [16]. La formation de radicaux libres par le NP-Ag peut être considérée comme un autre mécanisme de mort cellulaire. Certains spectres de résonance de spin électronique indiquent que l'argent forme ces radicaux libres lorsqu'il entre en contact avec des bactéries. Ces radicaux libres peuvent endommager la membrane cellulaire et la rendre poreuse, entraînant la mort cellulaire [17].

#### **I.2.1.1.9 Propriétés désodorisantes**

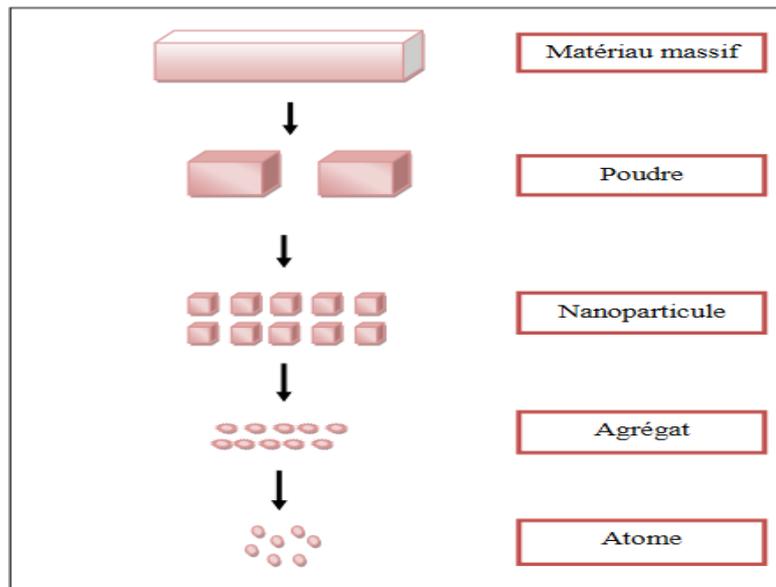
Le nano-argent a des propriétés désodorisantes employées dans des réfrigérateurs pour éliminer les mauvaises odeurs [18].

### **I.3 Méthode de synthèse des nanoparticules d'argent**

En règle générale, la synthèse de nanoparticules peut être réalisée à l'aide de trois approches différentes, notamment des méthodes physiques, chimiques et biologiques.

#### **I.3.1 Méthodes physiques (L'approche descendante, ou top down)**

Dans les méthodes physiques, les nanoparticules sont préparées par évaporation-condensation, décomposition thermique, décharge en arc électrique.



**Figure I.5** : Méthode descendante top down.

### I.3.1.1 Évaporation-condensation

Cette formule a pour objectif d'évaporer le métal argent par chauffage en utilisant un four tubulaire à pression atmosphérique [19]. Ensuite à condenser la vapeur dans le but d'avoir des nanoparticules nanométriques dispersées. La difficulté de ce procédé est le contrôle absolu et homogène des particules à l'échelle nanométrique. Les nanoparticules sont récupérées par refroidissement très rapide de la vapeur en métal [2].

### I.3.1.2 Décomposition thermique

Cette méthode a été développée pour synthétiser le NP-Ag sous forme de poudre. Le NP-Ag est préparé en faisant réagir le complexe acide oléique  $Ag1^+$  avec  $AgNO_3$  et l'oléate de sodium dans une solution aqueuse à  $290^\circ C$ . Ainsi, la taille moyenne du NP-Ag est de  $9,5 \pm 0,7$  nm. Cela montre que la distribution de taille de NP-Ag est très étroite [20].

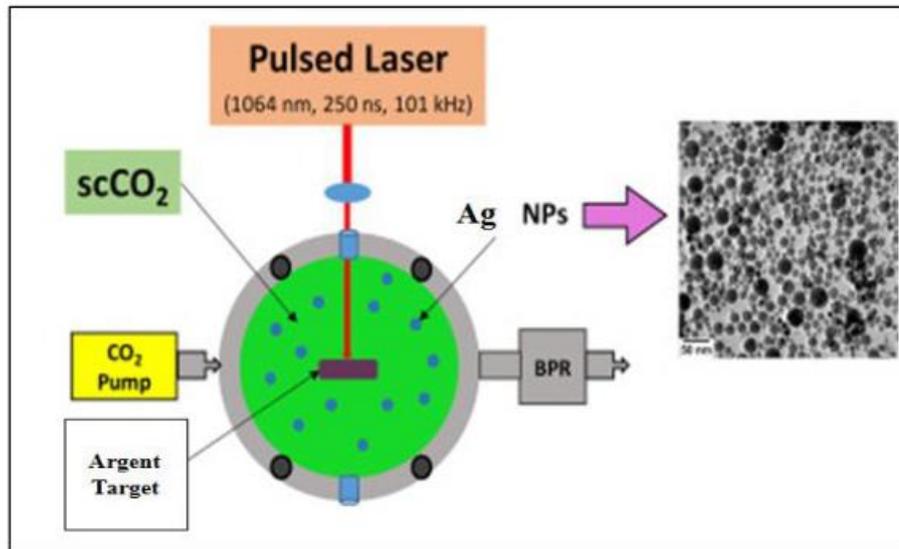
### I.3.1.3 Décharge en arc électrique

Cette méthode permet de synthétiser une suspension de NP-Ag dans de l'eau déminéralisée sans ajout de tensioactifs. Dans cette synthèse, du fil d'argent (Gredmann, 99,99 %, 1 mm de diamètre) a été immergé dans de l'eau déminéralisée et utilisé comme électrode. Les résultats expérimentaux montrent que la suspension de NP-Ag préparée par la méthode de décharge à l'arc contient du NP-Ag métallique et des ions argent sans ajout de tensioactifs. Le taux de consommation de bâtonnets d'argent est de 100 mg/min, donnant des NP-Ag

métalliques de 10 nm et des ions d'argent obtenus à des concentrations d'environ 11 ppm et 19 ppm, respectivement [21].

### I.3.1.4 La pyrolyse laser

Il est une méthode simple et efficace pour produire des nanoparticules d'argent, elle se fait par l'interaction entre un laser CO<sub>2</sub> et un flux de métal.

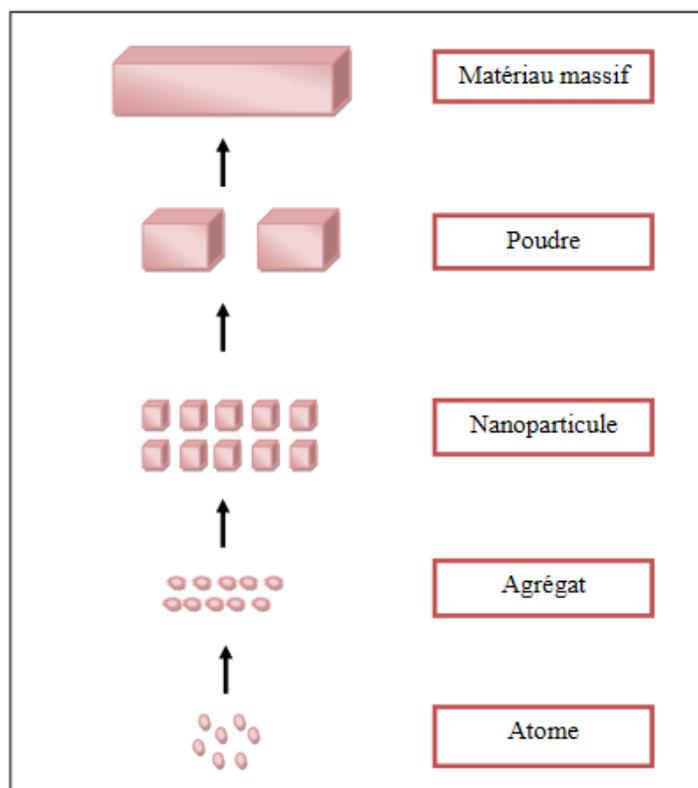


**Figure I.6** : Méthode Pyrolyse laser [22].

### I.3.2 Méthode chimique (L'approche ascendante, ou bottom up)

Les méthodes chimiques utilisent de l'eau ou des solvants organiques pour préparer les nanoparticules d'argent [23,24]. Ce procédé utilise généralement trois composants principaux, tels que des précurseurs métalliques, des agents réducteurs et des agents stabilisateurs.

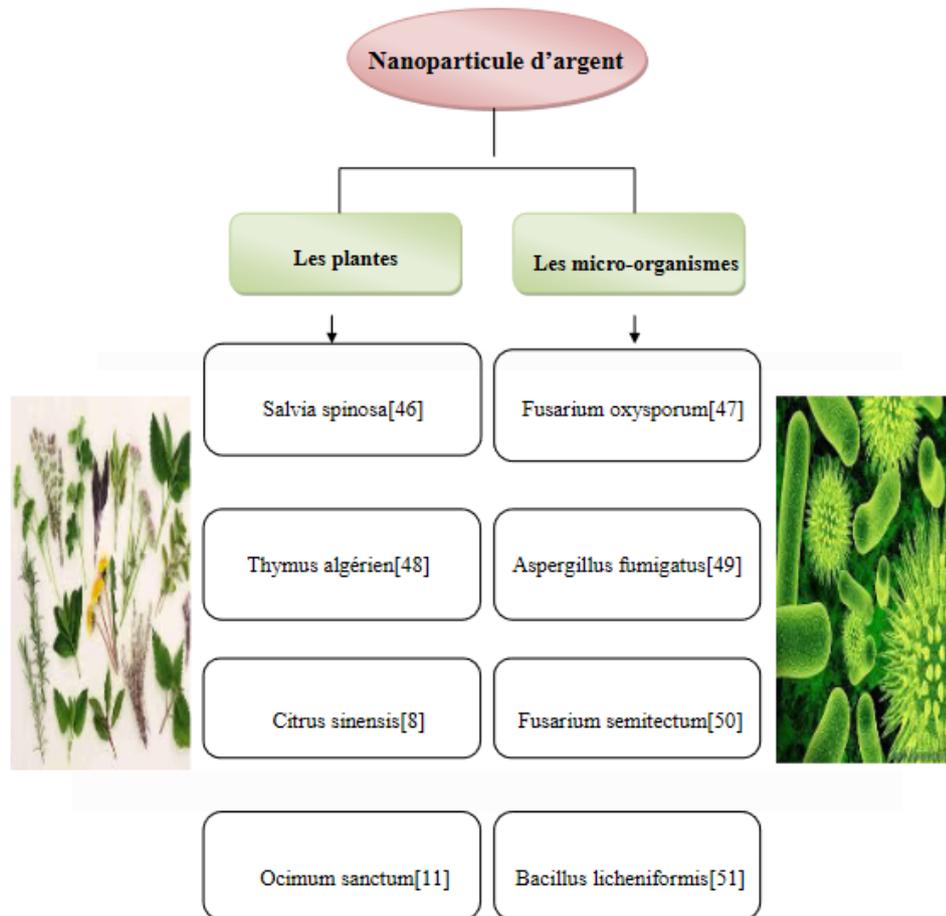
Les avantages de la synthèse chimique des nanoparticules sont la facilité de production, le faible coût et le rendement élevé. Cependant, l'utilisation d'agents réducteurs chimiques est nocive pour les organismes vivants [25].



**Figure I.7** : Méthode ascendante Bottom up.

### I.3.3 Méthode biologique

Pour pallier les insuffisances des méthodes chimiques, les méthodes biologiques sont apparues comme des options viables. Récemment, la synthèse de nanoparticules par voie biologique s'est révélée être une approche simple, rentable, fiable et respectueuse de l'environnement. Une grande attention a été accordée à la production à haut rendement de nanoparticules d'argent de taille définie en utilisant divers systèmes biologiques, notamment des bactéries, des champignons, des extraits de plantes et de petites biomolécules comme les vitamines et les acides aminés, comme méthode alternative aux méthodes chimiques, non seulement pour les nanoparticules d'argent, mais aussi pour la synthèse de plusieurs autres nanoparticules, comme l'or et le graphène. [26 ,27].



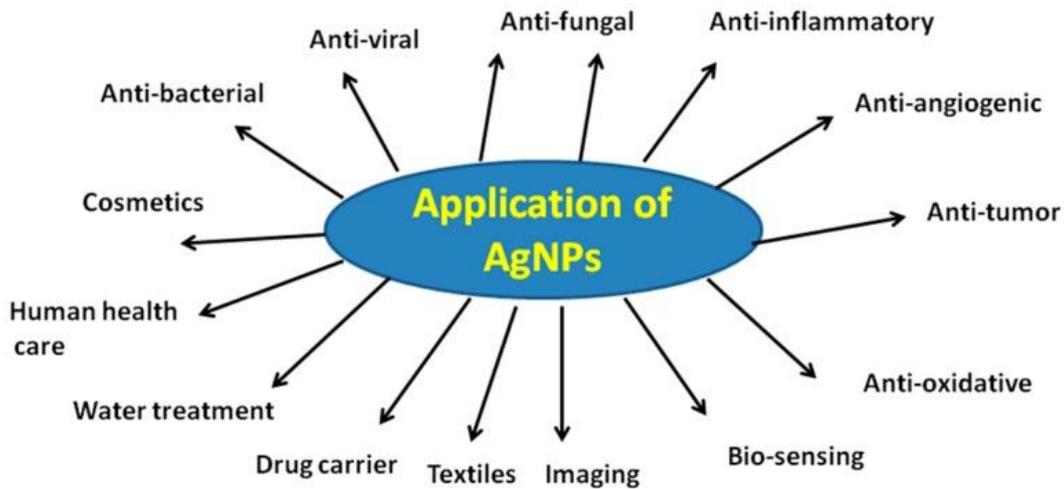
**Figure I.8** : Les bio-réducteurs utilisés dans la méthode biologique pour synthèse des nanoparticules d'argent.

## I.4 Application des nanoparticules d'argent

Les NP-Ag sont utilisées dans de nombreuses technologies :

### I.4.1 Application biologique des nanoparticules d'argent

En raison de leurs propriétés uniques, les NP d'Ag ont été largement utilisées dans les ustensiles ménagers, dans l'industrie, des soins de santé et dans les applications de stockage des aliments, ainsi que dans la protection de l'environnement et aussi en biomédicales. Plusieurs revues et chapitres de livres ont été consacrés à divers domaines d'application des NP d'Ag. Nous souhaitons ici mettre l'accent sur les applications des NP d'Ag dans diverses applications biologiques et biomédicales, telles que les applications antibactériennes, antifongiques, antivirales, anti-inflammatoires, anticancéreuses et anti-antigéniques.



**Figure I.9** : Diverses applications des NP d'Ag [28].

### I.4.2 Application dans l'industrie alimentaire

Les nanoparticules d'argent sont déjà utilisées pour diverses applications dans des domaines tels que les compléments alimentaires, l'emballage alimentaire et les ingrédients alimentaires fonctionnels. Pour protéger les aliments de la poussière, des gaz ( $O_2$ ,  $CO_2$ ), de la lumière, des agents pathogènes et de l'humidité, les films LDPE nano composites contenant des nanoparticules d'Ag et de ZnO seraient une solution plus sûre, inerte, moins chère à produire, facile à éliminer et à réutiliser.

Des films LDPE nano composites contenant des nanoparticules d'Ag et de ZnO ont été préparés par mélange en fusion dans une extrudeuse à double vis. Dans une extrudeuse à double vis. Des emballages préparés à partir des films ci-dessus ont été utilisés pour transporter/stocker du jus d'orange frais, de la viande fraîche (denrée hautement périssable) afin d'éviter la prolifération de microorganismes indésirables et également pour éviter la prolifération d'insectes, pour donner la texture souhaitée à l'aliment, encapsuler des composants alimentaires (par exemple, le contrôle de la qualité de l'aliment, augmenter la biodisponibilité des composants nutritionnels [29].

### I.4.3 Applications optiques

En raison de ses propriétés optiques extraordinaires, le NP-Ag a été utilisé dans les biocapteurs optiques. L'effet de résonance plasmonique de surface rend NP-Ag plus sensible et peut être mesuré en temps réel [30]. Le NP-Ag est également utilisé pour collecter efficacement la lumière et améliorer la spectroscopie, y compris la fluorescence des métaux (MEF) et la diffusion de surface Raman (SERS) [31].

#### **I.4.4 Applications catalytiques**

Ces dernières années, l'une des applications les plus importantes des NP d'Ag a été observée dans la catalyse des réactions chimiques. Les "catalyseurs nano-argentés" avec leur réactivité et leur sélectivité uniques, stabilité, ainsi que leur recyclabilité. Dans les réactions catalytiques avec une économie d'atomes et une nature inoffensive pour l'environnement, ont accru l'intérêt pour la synthèse organique médiée par le nano-argent au cours des dernières années.

Des nano-argent de différentes formes et tailles ont catalysé de nombreuses transformations organiques telles que cyclisation, addition de Michael, alkylation, alcynylation, oxydation, réaction de couplage croisé, la réaction de Friedal-crafts, la réaction de Diel-Alder, et bien d'autres encore [32]. Les chercheurs sont fascinés par les nanoparticules d'argent, car elles ont permis des transformations sans précédent ou peu sélectives à des produits hautement réactifs et chimiquement dangereux [33].

#### **I.4.5 Application des NP d'Ag dans la purification de l'eau potable**

Des études ont montré que la nanoparticule d'argent peut fonctionner comme un excellent antiviral, antimicrobien et désinfectant. Les résultats obtenus ont montré que les nanoparticules d'argent dans les eaux de surface, les eaux souterraines et les eaux saumâtres sont stables. Cependant, dans des conditions d'eau de mer, les NP d'argent ont tendance à s'agréger. La comparaison entre les filtres à eau en céramique imprégnés de NP d'argent et des filtres en céramique imprégnés de nitrate d'argent a été effectuée. Les résultats ont montré que les filtres à eau en céramique imprégnés de NP d'argent sont plus appropriés pour cette application en raison de la moindre quantité d'argent désorbée par rapport aux filtres en céramique imprégnés de nitrate d'argent sans perturber les conditions chimiques de l'eau et la performance des filtres [34].

Quelques utilisations des NP d'argent sont listées dans le tableau I.1 :

UTILISATION	INTÉRÊT	REMARQUE
Textiles Chaussures	Lutte contre les bactéries à l'origine des mauvaises odeurs Prévention des mycoses	Les AgNP sont introduites lors du filage ou de l'ennoblissement du textile
Linge de maison Literie	Lutte contre les acariens	
Compléments alimentaires	Amélioration des défenses immunitaires	
Ustensiles de cuisine (planche à découper, couteau)	Hygiène	Les AgNP sont présentes dans les revêtements des ustensiles
Biberons, tasses pour enfants, objets à mâcher	Lutte contre la prolifération de germes pathogènes	
Boîtes de conservation	Lutte contre le développement des moisissures Amélioration de la conservation des aliments	Les AgNP sont mélangées au plastique
Réfrigérateurs	Lutte contre les bactéries à l'origine des mauvaises odeurs Amélioration de la conservation des aliments	Les AgNP sont mélangées au plastique
Lave-linge	Meilleure désinfection du linge	Libération d'ions Ag <sup>+</sup>
Réservoirs d'aspirateurs sans sac	Lutte contre les bactéries à l'origine des mauvaises odeurs	
Fers à friser, rasoirs, tondeuses à cheveux	Limitation de la prolifération de germes entre les clients	Utilisation professionnelle
Filtres de système de traitement de l'air	Lutte contre les micro-organismes à l'origine des mauvaises odeurs émises au cours du fonctionnement	Procédé disponible pour les habitations, les véhicules, les salles d'opération et pour certains bâtiments accueillant du public
Traitement de l'eau	Amélioration de la qualité du traitement si les nanoargents sont supportés sur les fibres de charbon actif Limitation de l'apparition d'un biofilm sur les parois des canalisations	
Électronique (plastiques des claviers, des souris informatiques, des téléphones...)	Limitation de la prolifération de germes sur les surfaces	Les AgNP sont mélangées au plastique
Peintures et vernis	Lutte contre les champignons et moisissures	
Barres de maintien dans les métros en Asie	Limitation de la prolifération de germes et des contaminations entre passagers	
Encres	Impression de structures conductrices	Les encres sont utilisées dans les circuits imprimés, les panneaux photovoltaïques
Filtres optiques	Création de filtres optiques spécifiques	Amélioration des caractéristiques

**Tableau I.1** : Les différentes utilisations des NP d'Ag [35].

## **Chapitre II : Synthèse et techniques de caractérisation**

## **II.1 Introduction**

Dans ce chapitre, nous expliquerons la méthode choisie et les différents protocoles expérimentaux utilisés pour synthétiser les NP d'Ag ainsi les différentes techniques de caractérisation utilisées.

## **II.2 Méthode chimique**

Parmi les méthodes existantes, les méthodes chimiques ont été les plus utilisées pour la production des NP d'Ag. La réduction chimique des ions métalliques est la voie la plus universelle et la plus facile pour la préparation des nanoparticules métalliques. La transformation chimique des ions d'argent en nanostructures d'argent peut se produire en utilisant une méthode photochimique, [1, 2] une synthèse chimique humide avec. ou sans modèle, en utilisant des cristaux liquides, des plaques de polymère, des méthodologies basées sur des solutions telles que la réduction de l'aspartate [3], et la réduction médiée par l'amidon, etc . Généralement, le processus de synthèse chimique des NP d'Ag en solution utilise les trois composants principaux suivants : (i) des précurseurs métalliques (pour la formation des AgNP :  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{AgClO}_4$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $(\text{PPh}_3)_3\text{AgNO}_3$ ,  $\text{CF}_3\text{CooAg}$ , (ii) des agents réducteurs, et (iii) des agents stabilisants/chapeaux. Quelques-uns des agents réducteurs représentatifs sont :  $\text{NaBH}_4$ , glucose, N,N-diméthylformamide,  $\text{N}_2\text{H}_4$ , citrate de sodium, polyols, (tels que l'éthylène glycol, le diéthylène glycol ou un mélange de ceux-ci), formaldéhyde, etc... [4-5].

Il est connu que les différents réducteurs ont un degré de réductibilité différent qui peut jouer un rôle important dans la détermination de la forme finale des nanostructures. De plus, ces réducteurs favorisent la croissance des nano cristaux le long de leurs différentes facettes.

### **II.2.1 Synthèse chimique des nanoparticules d'Argent**

#### **II.2.1.1 Méthode de synthèse des nanoparticules d'Argent**

Pour la préparation des nanoparticules d'argent nous avons choisi la synthèse des nanoparticules en phase liquide et à température ambiante. Les éléments utilisés sont :

- Précurseur qui est le réactif.
- Un agent réducteur.
- Un stabilisant.

Le contrôle de la vitesse de croissance et de la taille des nanoparticules se fait par le contrôle de différents paramètres de la réaction chimique notamment le pH du milieu et la concentration

des précurseurs. La recherche des conditions optimales peut conduire à la formation des nanoparticules de taille souhaitée.

### II.2.1.2 Manipulation

- **Matériels utilisés**

Le matériel utilisé dans ce travail est :

- balance électronique de précision, une étuve, Agitateur magnétique, bécher, micropipettes, pipete, des spatules et des portes échantillons.

- **Produits chimiques utilisés** : les produits utilisés sont listés dans le tableau II.1 :

<i>Produits Chimiques</i>	<i>Formule chimique</i>	<i>Masses molaires (g/mol)</i>	<i>Masses(g)/volumes (ml) utilisés</i>	<i>L'état d'utilisation</i>
<i>Nitrate d'argent</i>	<i>AgNO<sub>3</sub></i>	<i>169.87</i>	<i>0.93</i>	<i>Poudre</i>
<i>Borohydrure de Sodium</i>	<i>NaBH<sub>4</sub></i>	<i>37.83</i>	<i>0.20</i>	<i>Poudre</i>
<i>Polyéthylène glycol 600 (PEG)</i>	<i>HO(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>n</sub>H</i>	<i>570-630</i>	<i>1.00 puis 2.00 puis 3</i>	<i>Gel</i>
<i>Hydroxyde de sodium</i>	<i>NaOH</i>	<i>39.997</i>	<i>0.6</i>	<i>Poudre</i>

**Tableau II.1** : Caractéristiques générales des produits utilisés.

## ✓ Procédure 1 : A PH=3 (acide)

### ▪ Préparation des solutions mères

Avant de commencer la préparation des solutions mères, premièrement nous avons préparé les béchers dont on a besoin, nous les avons bien nettoyés avec de l'eau afin d'éviter toute contamination et présence d'impureté, ensuite nous les avons rincés avec de l'eau distillé.

La deuxième étape consiste à préparer 100 ml d'une solution de Nitrate de Sodium ( $\text{AgNO}_3$ ) de concentration de (0.05M), et de 50 ml d'une solution de Borohydrure de Sodium ( $\text{NaBH}_4$ ) de concentration de (0.1M) selon l'équation :

$$m = C \cdot M \cdot V$$

Ou :

**m** : la masse de la poudre qu'on doit utiliser (g).

**M** : masse molaire (g/mol).

**C** : concentration ou molarité (M).

**V** : volume de l'eau déminéralisé (l).

Quand nous appliquons cette relation nous obtenons les masses suivantes :

Pour l' $\text{AgNO}_3$  : Nous prenons 0.93g d' $\text{AgNO}_3$  et nous le versons dans 100 ml d'eau distillée sous une agitation magnétique et une température qui est égale à  $40^\circ\text{C}$  jusqu'à une dissolution totale de poudre, la solution obtenue est parfaitement homogène.

Cette réaction chimique est représentée par la relation II.1 :



Pour le  $\text{NaBH}_4$  : nous prenons 0.20g de  $\text{NaBH}_4$  et nous le versons dans 50 ml d'eau distillée sous une agitation magnétique et une température de  $40^\circ\text{C}$  jusqu'à une dissolution totale de poudre, la solution obtenue est parfaitement homogène.

Cette réaction chimique est représentée par la relation II.2 :



▪ **Synthèse des nanoparticules d'argent**

- Les nanoparticules d'Ag ont été synthétisées à partir d'un mélange contenant les volumes listés dans le tableau II.2 :

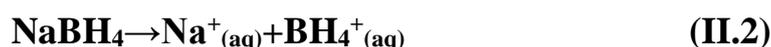
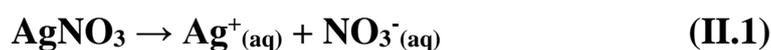
	<b>Volume de (Ag<sup>+</sup>+NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)(ml)</b>	<b>Volume de (Na<sup>+</sup>+BO<sub>2</sub><sup>-</sup>)(ml)</b>	<b>Volume de PEG concentré (ml)</b>
<b>1 er Bécher</b>	25	10	0
<b>2ème Bécher</b>	25	10	1
<b>3ème Bécher</b>	25	10	2
<b>4ème Bécher</b>	25	10	3

**Tableau II.2** : Les différents volumes des solutions mères utilisées.

Les solutions obtenues vont être chauffées à une température qui est égale à 40°C et agitées avec un agitateur magnétique.

Après cette étape, des solutions de différentes couleurs sont obtenues.

Les réactions chimiques mises en jeu afin de former les nanoparticules d'argent selon les relations II.1, II.2 et II.3 :



✓ **Procédure 2 : pH=11 (Basique)**

▪ **Préparation des solutions mères**

Avant de commencer la préparation des solutions mères, premièrement nous avons préparé les béchers dont on a besoin, nous les avons bien nettoyés avec de l'eau afin d'éviter toute contamination et présence d'impureté, ensuite nous les avons rincés avec de l'eau distillé. La deuxième étape consiste à préparer 100 ml d'une solution de Nitrate de Sodium de concentration de (0.05M), et de 50 ml d'une solution de Borohydrure de Sodium (NaBH<sub>4</sub>) de concentration de (0.1M) et une solution de 50 ml d'hydroxyde de sodium (NaOH) de concentration de (0.3M) selon l'équation :

$$m=C.M.V$$

Quand nous appliquons la relation nous obtenons les masses suivantes :

Pour l'AgNO<sub>3</sub> : Nous prenons 0.93g d'AgNO<sub>3</sub> et nous le versons dans 100 ml d'eau distillée sous une agitation magnétique et une température qui est égale à 40°C jusqu'à une dissolution totale de poudre, la solution obtenue est parfaitement homogène.

Pour le NaBH<sub>4</sub> : nous prenons 0.20g de NaBH<sub>4</sub> et nous le versons dans 50 ml d'eau distillée sous une agitation magnétique et une température de 40°C jusqu'à une dissolution totale de poudre, la solution obtenue est parfaitement homogène.

Finalement, pour le NaOH : nous prenons 0.6 g de NaOH et nous le versons dans 50 ml d'eau distillée sous une agitation magnétique et une température de 40°C jusqu'à une dissolution totale de poudre, la solution obtenue est parfaitement homogène.

#### ▪ Synthèse des nanoparticules d'argent

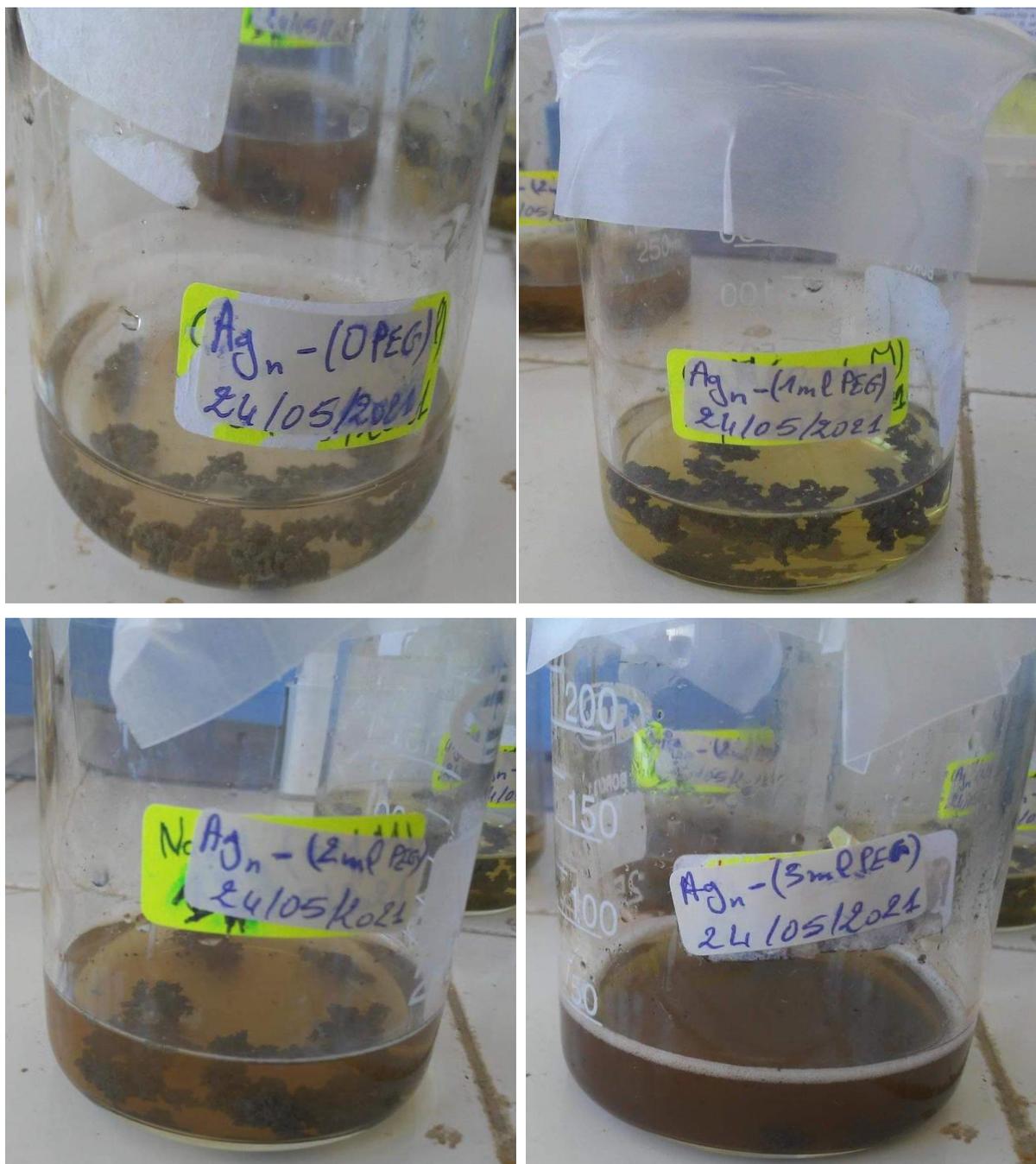
- Les nanoparticules d'Ag ont été synthétisées à partir d'un mélange contenant les volumes listés dans le tableau II.3 :

	<b>Volume de (Ag<sup>+</sup>+NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) (ml)</b>	<b>Volume de (Na<sup>+</sup>+BO<sub>2</sub><sup>-</sup>) (ml)</b>	<b>Volume de PEG concentré (ml)</b>	<b>Volume de NaOH (ml)</b>
<b>1 er Bécher</b>	25	10	0	6
<b>2ème Bécher</b>	25	10	1	6
<b>3ème Bécher</b>	25	10	2	6
<b>4ème Bécher</b>	25	10	3	6

**Tableau II.3 :** Les différents volumes des solutions mères utilisées.

Les solutions obtenues vont être chauffées à une température qui est égale à 40°C et agitées avec un agitateur magnétique.

Après cette étape, des solutions de différentes couleurs sont obtenues, figure II.1 :



**Figure II.1 :** Les solutions de différentes couleurs obtenues.

La réaction chimique mise en jeu afin de former les nanoparticules d'argent selon la relation (II.3)

### II.2.1.3 Analyse des nanoparticules d'argent avec DRX et FTIR

Ensuite, pour faire la caractérisation des nanoparticules d'argent résultants avec DRX et FTIR, nous avons récupéré les poudres des 8 béchers (4 avec pH acide et 4 avec pH basique) avec une spatule et les réserver dans des portes échantillons après avoir retiré l'eau à l'aide

d'une pipette puis les maitre dans une cuve afin de les bien sécher à une température  $T^{\circ}=70C^{\circ}$ , figure II.2 :



**Figure II.2 :** La cuve utilisée pour sécher la poudre.

### **II.3 Techniques de caractérisation**

La caractérisation des nanoparticules est importante pour évaluer les caractéristiques des nanoparticules. Elle peut être effectuée en utilisant la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

#### **II.3.1 Diffraction des rayons X**

La diffraction des rayons X est une technique analytique populaire qui a été utilisée pour la caractérisation structurale des matériaux cristallisés massif ou sous forme de poudres, l'identification qualitative de divers composés, la résolution quantitative d'espèces chimiques, la mesure du degré de cristallinité, la taille des particules. [6]

Lorsque les rayons X se réfléchissent sur un cristal, elle conduit à la formation d'un diagramme de diffraction, qui reflète les caractéristiques physico-chimiques des structures cristallines.

L'analyse de ces matériaux dépend largement de la formation de motifs de diffraction. Chaque matériau possède un diagramme de diffraction unique qui permet de le définir et de l'identifier en comparant les faisceaux diffractés avec la base de données de référence de la bibliothèque, Les modèles diffractés expliquent également si les matériaux de l'échantillon sont purs ou contiennent des impuretés. Par conséquent, la XRD est utilisée depuis longtemps pour définir et identifier les matériaux en vrac et les nanomatériaux. [7].

## ▪ Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement de la diffraction des rayons X est la loi de Bragg :

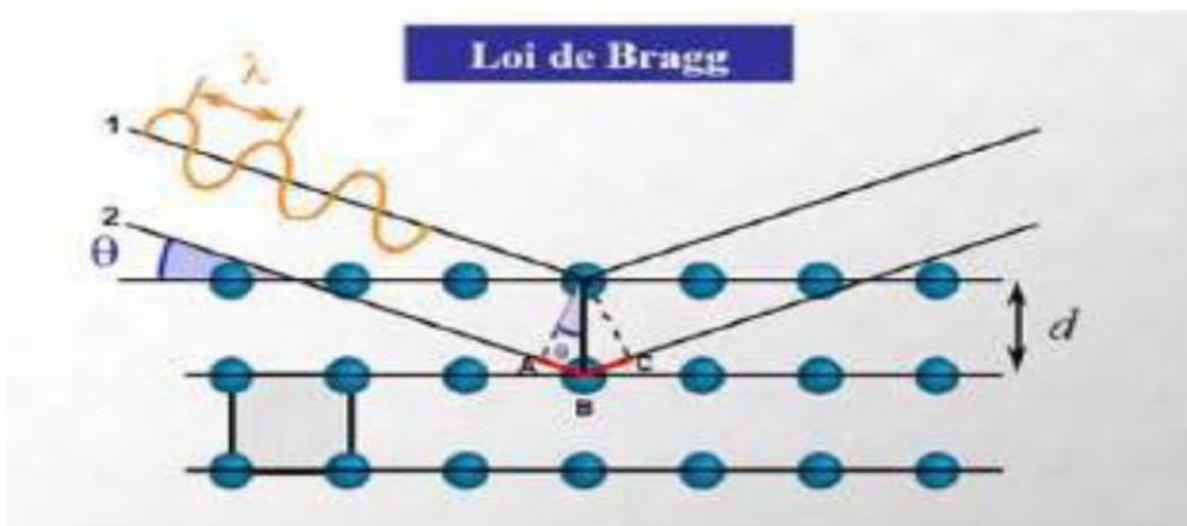
$$2d.\sin\theta=n\lambda$$

Avec :

$d$  : la distance interatomique.

$\lambda$  : la longueur d'onde des rayons incidents.

$n$  : nombre entier l'ordre de diffraction et  $\theta$  est l'angle formé par le faisceau incident sur le plan horizontal.



**Figure II.3** : Diffraction des rayons X par des plans atomiques d'un cristal. [8]

## ▪ Instrumentation

Un diffractomètre à rayons X en poudre consiste en une source de rayons X (généralement un tube à rayons X), un échantillon, un détecteur et une disposition pour changer l'angle  $\theta$ . La radiographie est centrée sur l'échantillon sous un certain angle  $\theta$ , tandis que le détecteur opposé à la source lit l'intensité du rayon X qui reçoit à  $2\theta$  du chemin source. L'angle d'incidence est l'augmentation dans le temps, tandis que l'angle du détecteur reste toujours  $2\theta$  au-dessus du chemin source. La figure montre la représentation schématique du diffractomètre aux rayons X.

Dans notre travail nous avons utilisé :

- Un diffractomètre à rayon X de marque Rigaku MiniFlex au laboratoire de chimie physique des matériaux et catalyse (LPCMC), université de Bejaïa, figure II.4 :



**Figure II.4 :** Un diffractomètre à rayon X de marque Rigaku MiniFlex au laboratoire de chimie physique des matériaux et catalyse (LPCMC), université de Béjaia.

- Le programme X'pert High score pour identifier la phase dans laquelle les nanoparticules d'argent sont formées.
- Le programme MAUD « Material Analysis Using Diffraction » pour déterminer les paramètres de maille ainsi que la taille des nanoparticules basées essentiellement sur la méthode de Rietveld.

#### ▪ **Méthode de Rietveld**

En 1969, H. M. Rietveld a développé une méthode permettant d'affiner la structure cristalline d'un composé à partir de son profil de diagramme de diffraction. Cette méthode est la plus couramment utilisée pour l'affinement de la structure cristallographique. La procédure d'affinement minimise, par méthode des moindres carrés ou de maximum de vraisemblance, la fonction :

$$M = \sum_i W_i (Y_i - Y_{ci})^2$$

Où :

$W_i$  : est un coefficient dépendant du taux de comptage.

$W_i = 1/Y_{ci}$  (Lors de l'affinement par moindres carrés).

$Y_i$  : est l'intensité observée au point  $i$ .

$Y_{ci}$  : est l'intensité calculée pour le point  $i$ .

$Y_{bi}$  : est le nombre de coups calculés au pas  $i$  et défini par :

$$Y_{ci} = Y_{bi} + \sum_{\phi=1}^{phase} S \phi \sum_{K=1}^K J_{\phi k} \cdot L_{P\phi k} \cdot O_{\phi k} M |F_{\phi k}| \Omega_{I\phi k}$$

Où :

- $Y_{bi}$  : est l'intensité du fond continu à la position de  $\theta_i$ .
- $S$  : est un facteur d'échelle, proportionnel à la fraction volumique de chaque phase affinée.
- $J_{\phi k}$  : est le facteur de multiplicité de la raie.
- $L_{P\phi k}$  : est le facteur de Lorentz (incluant le facteur de polarisation pour les rayons X).
- $O_{\phi k}$  : est un facteur de correction décrivant l'orientation préférentielle.
- $M$  : est une fonction empirique de la correction du micro absorption.
- $F_{\phi k}$  : est le module du facteur de structure.
- $\phi_{I\phi k}$  : décrit la fonction d'approche du profil des pics, il représente les effets des paramètres.

### II.3.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

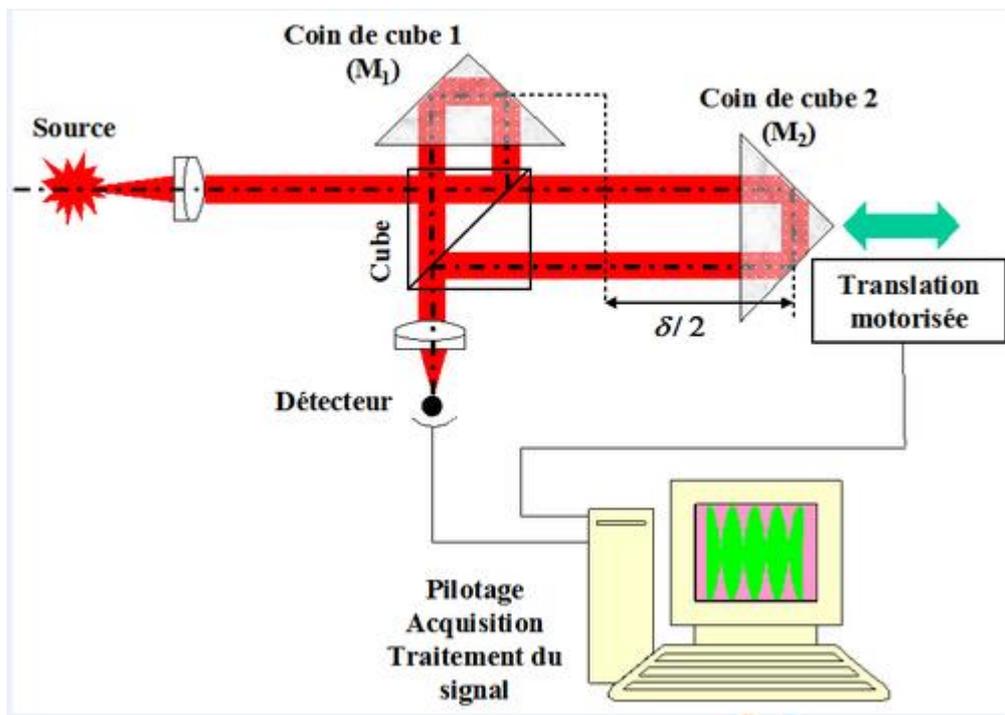
La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est capable d'offrir la précision, reproductibilité et un rapport signal/bruit favorable. En utilisant la spectroscopie FTIR, il devient possible de détecter de petits changements d'absorbance de l'ordre de  $10^{-3}$ , ce qui permet de réaliser une spectroscopie de différence, où l'on peut distinguer les petites bandes d'absorption des résidus fonctionnellement actifs de la grande absorption de fond de la protéine entière. [9] La spectroscopie IRTF est fréquemment utilisée pour déterminer si des biomolécules sont impliquées dans la synthèse de nanoparticules, ce qui est plus prononcé dans la recherche universitaire et industrielle. [10]

En outre, l'IRTF a également été étendu à l'étude de matériaux de taille nanométrique. Il s'agit d'une technique non invasive. Enfin, ses avantages par rapport aux spectromètres dispersifs sont une collecte rapide des données, un signal fort, un rapport signal/bruit élevé et un réchauffement moindre de l'échantillon. [11]

#### ▪ Principe de fonctionnement

Le principe de la spectroscopie par transformée de Fourier est une façon moins intuitive d'obtenir la même information. Plutôt que d'illuminer l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique, cette technique utilise un faisceau contenant une combinaison de multiples

fréquences de la lumière, et on mesure l'absorption par l'échantillon. Le faisceau est ensuite modifié pour contenir une combinaison de fréquences différentes, on mesure de nouveau l'absorption par l'échantillon, et l'opération est répétée de nouveau, de multiples fois. Une fois toutes les données acquises, un ordinateur prend toutes ces données et calcule l'absorption à chaque longueur d'onde.



**Figure II.5 :** Représentation schématique d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier. [12]

Un spectre infrarouge est traditionnellement présenté en transmission (fraction de l'intensité transmise par rapport à l'intensité incidente) exprimée en pourcentage et l'axe des abscisses en fonction du nombre d'onde (inverse de la longueur d'onde), sur un axe dirigé vers la gauche. La loi de Beer-Lambert ( $A = f[C]$ ) est vérifiée en infrarouge, ce qui en fait une méthode d'analyse quantitative.

### ▪ Instrumentation

Les spectres d'absorption optique des échantillons investit dans le cadre de notre travail sont réalisés à une température ambiante à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier au laboratoire de chimie physique des matériaux et catalyse (LPCMC). Université de Bejaia, figure II.6 :



**Figure II.6 :** Un Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) au laboratoire de chimie physique des matériaux et catalyse (LPCMC), université de Bejaïa

## II.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons discuté les méthodes de synthèses des nanoparticules et nous avons présenté la méthode de synthèse en milieu chimique utilisée pour la synthèse des nanoparticules d'argent (Ag) ainsi que les produits chimiques utilisés. Nous avons également parlé des techniques de caractérisation utilisés dans notre travail, diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

# **Chapitre III : Interprétation et discussion des résultats**

### **III.1 Introduction**

Dans ce chapitre nous allons caractériser puis discuter les résultats obtenus sur les nanoparticules d'argent à pH acide et pH basique, avec et sans le polyéthylène glycol (PEG) comme agent stabilisant. Les poudres des nanoparticules d'argent formées quelques jours après la synthèse ont été analysées par la diffraction des rayons X (DRX) afin d'identifier la phase cristallographique et déterminer les paramètres de mailles ainsi que la taille moyenne et la forme des nanoparticules. La caractérisation de ces nanoparticules d'argent a été complétée par la spectroscopie infrarouge (ATR) dans l'objectif d'étudier les réponses vibrationnelles en surface entre la nanoparticule (Ag)<sub>n</sub> et la molécule organique (PEG).

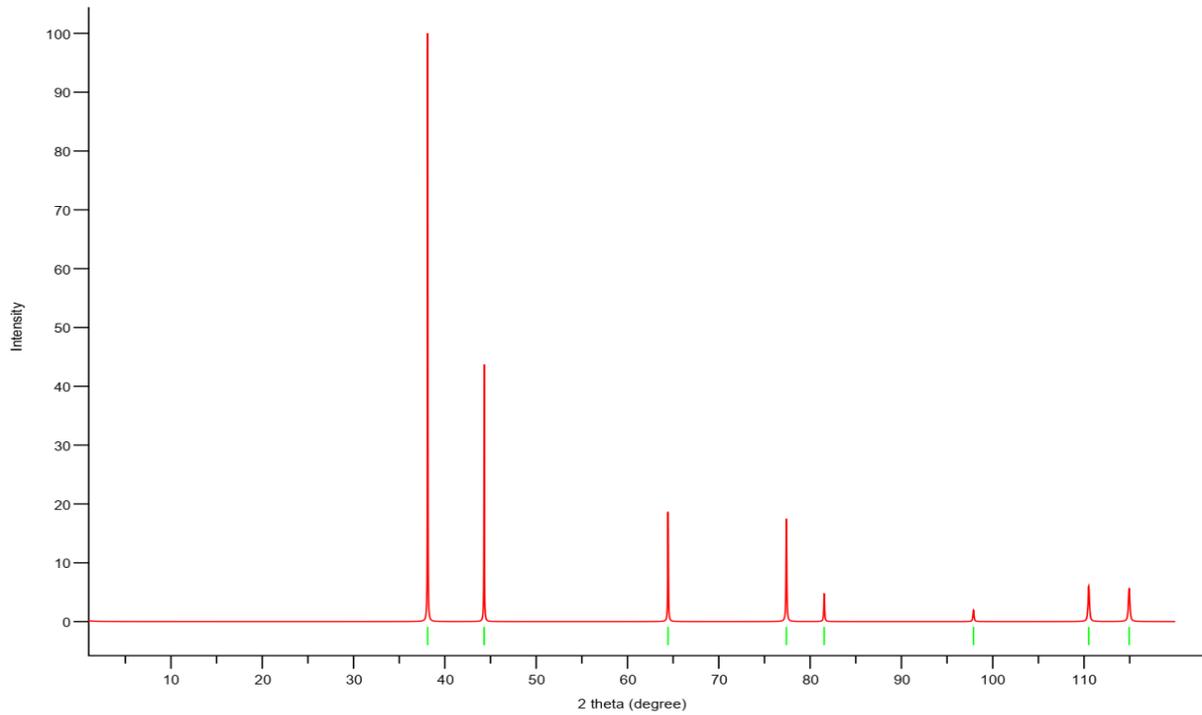
### **III.2 Nanoparticules d'argent formées en milieu acide (pH≈3)**

#### **III.2.1 Etude structurale des nanoparticules d'argent formées sans PEG**

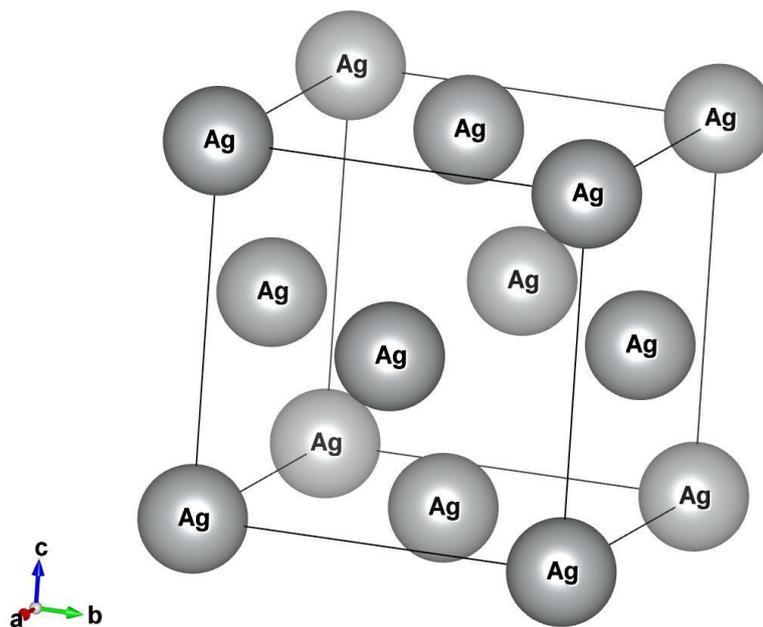
La caractérisation structurale des nanoparticules d'argent est effectuée par la diffraction des rayons X (DRX) à l'aide d'un diffractomètre de marque Rigaku MiniFlex 600 du laboratoire de chimie physique des matériaux et catalyse (LPCMC). Nous avons analysé sur une lame de verre les poudres formées par précipitation. Les spectres de diffraction obtenus montrent plusieurs pics de diffraction caractéristiques à la structure cubique de l'argent massif. Les spectres ont été par la suite traités par le programme X'pert Highscore pour identifier la phase cristallographique dans laquelle les nanoparticules d'argent sont formées. Une fois la phase est identifiée, un traitement par le programme MAUD (Materials Analysis Using Diffraction) est indispensable pour déterminer les paramètres de maille, la taille et la forme. Ce traitement de diffractogramme des nanoparticules d'argent est basé sur la méthode affinement de Rietveld

La recherche dans la base de données COD, Crystallography Open Database, de la phase cristalline des nanoparticules d'argent a permis d'identifier la structure cubique de ces nanoparticules de groupe d'espace Fm-3m (N°= 225), figure III.2. Le numéro du fichier *cif* est : 1100136 et les paramètres de maille sont :  $a=b=c= 4.08550 \text{ \AA}$  et  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

La figure III.1, illustre le diffractogramme calculé par VESTA à partir de la structure précédente du fichier (*cif*). Cette structure est prise comme modèle initial dans l'affinement des paramètres par la méthode de Rietveld et aussi dans l'estimation de la taille moyenne et la forme. Les diffractogrammes des nanoparticules d'argent formées sont enregistrés dans un intervalle entre  $20^\circ$  à  $70^\circ$ - $80^\circ$ .



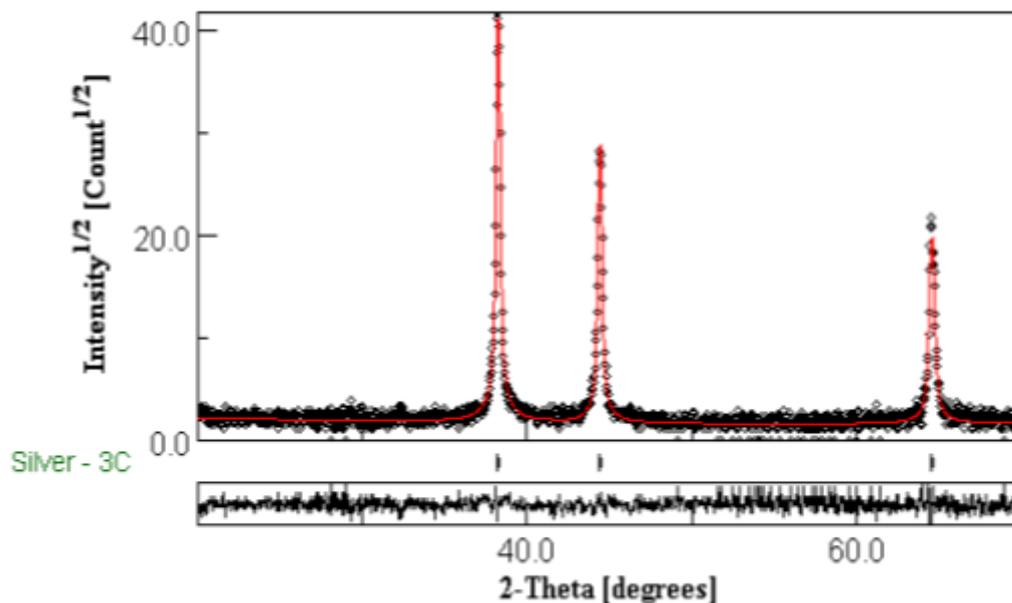
**Figure III.1 :** Diffractogramme calculé de la structure cubique d'argent de groupe d'espace Fm-3m (n°225), représenté par le programme VESTA de la structure cristallographique.



**Figure III.2 :** Représentation graphique de la structure cubique d'argent de groupe d'espace Fm-3m (n°225), représenté par le programme VESTA de la structure cristallographique.

### a. Résultats d'affinement des nanoparticules d'argent formées sans PEG

Le diffractogramme présenté dans la figure III.3, montre les trois principaux pics de la structure cubique des nanoparticules d'argent sans présence du PEG. Ces pics situés aux positions respectives  $38,28^\circ$  ;  $44,52^\circ$  ;  $64,66^\circ$  sont légèrement décalés vers la droite. Ils correspondent respectivement aux plans atomiques (111), (200) et (220) de la structure cubique de l'argent massif de groupe d'espace Fm-3m ( $N^\circ= 225$ ) et de paramètre de maille  $a=4.085 \text{ \AA}$ . Il est à noter que la largeur des pics de diffraction est un signe de la taille nanométrique des particules, plus est large les particules sont petites.



**Figure III.3 :** Diffractogramme des nanoparticules d'argent (petits cercles noirs) avec spectre calculé par affinement Rietveld (ligne en rouge).

#### ▪ Paramètres d'affinement Rietveld:

sig= 1.07

Rwp (%) = 22.71

Rwpnb (% , no bkg) = 24.77

Rwpnb1 (% , no bkg rescaled) = 23.21

Rwpnb2 (% , no bkg rescaled<sup>2</sup>) = 26.42

Rb (%) = 13.43

Rexp (%) = 21.25

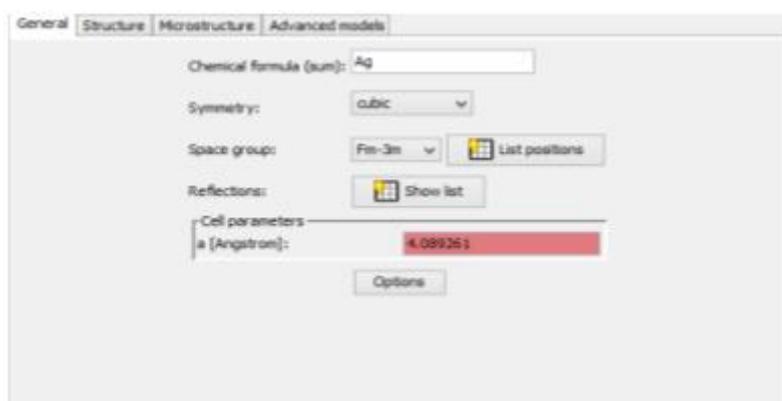
Silver - 3C , weight %: 100.0 +- 0.0

Après affinement de la structure par la méthode de Rietveld, les valeurs de sig, Rb(%) et de Rexp (%) indiquent la qualité de l'affinement. Cette opération permet notamment de

déduire les paramètres de mailles et d'estimer avec est bonne précision la taille moyenne des nanoparticules d'argent.

### **b. Affinement Rietveld des diffractogrammes : paramètre de maille, taille moyenne et forme des nanoparticules d'argent**

A partir de la structure cristallographique décrite précédemment en III.2., l'analyse par affinement Rietveld du diffractogramme de la poudre des nanoparticules d'argent nous a permis d'estimer le paramètre de maille, la taille moyenne et la forme des nanoparticules formées. Les résultats montrent bien que le paramètre de maille est en parfaite accord avec celui de la structure de départ,  $a=4.089 \text{ \AA}$ , les résultats après affinement sont présentés dans la figure III.4.

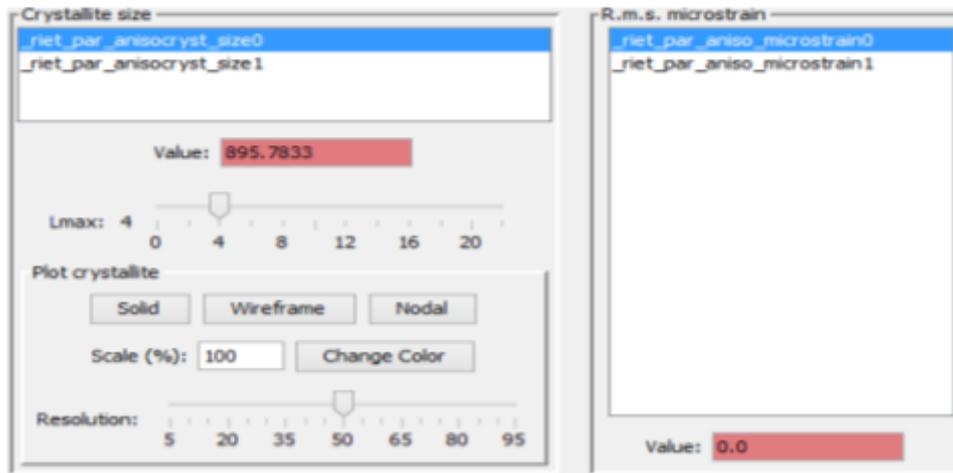


**Figure III.4 :** Paramètre de maille calculé après affinement.

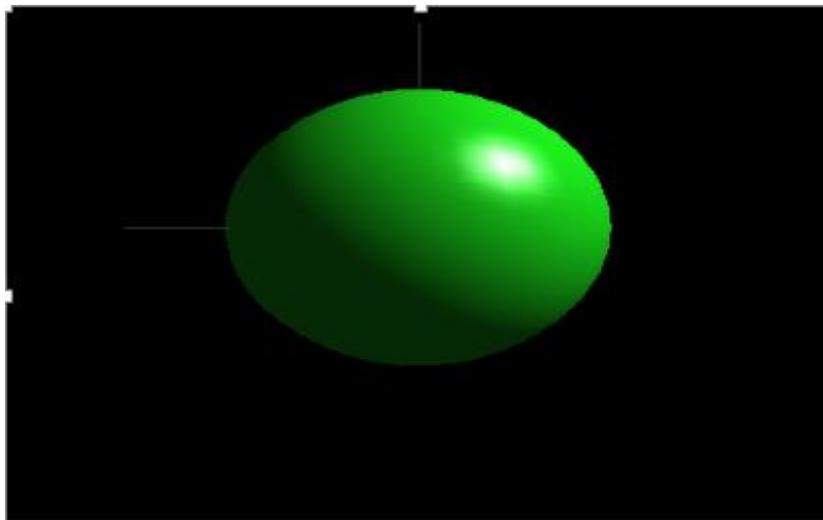
Les figures III.5, III.6 et III.7, présentent les résultats sur la taille et la forme des nanoparticules d'argent, la taille moyenne estimée suivant les trois principales directions est 89,57nm avec une forme légèrement allongée suivant la direction (200).

number	h	k	l	multiplicity	D-spacing	Crystallite	Microstran
1	1	1	1	8	2.36093593...	889.012171...	0.0
2	2	0	0	6	2.0446305	905.939992...	0.0
3	2	2	0	12	1.44577209...	893.244126...	0.0
4	3	1	1	24	1.23295858...	897.965729...	0.0

**Figure III.5 :** Taille des nanoparticules estimée suivant les principales directions.



**Figure III.6 :** Taille moyenne des nanoparticules d'argent.



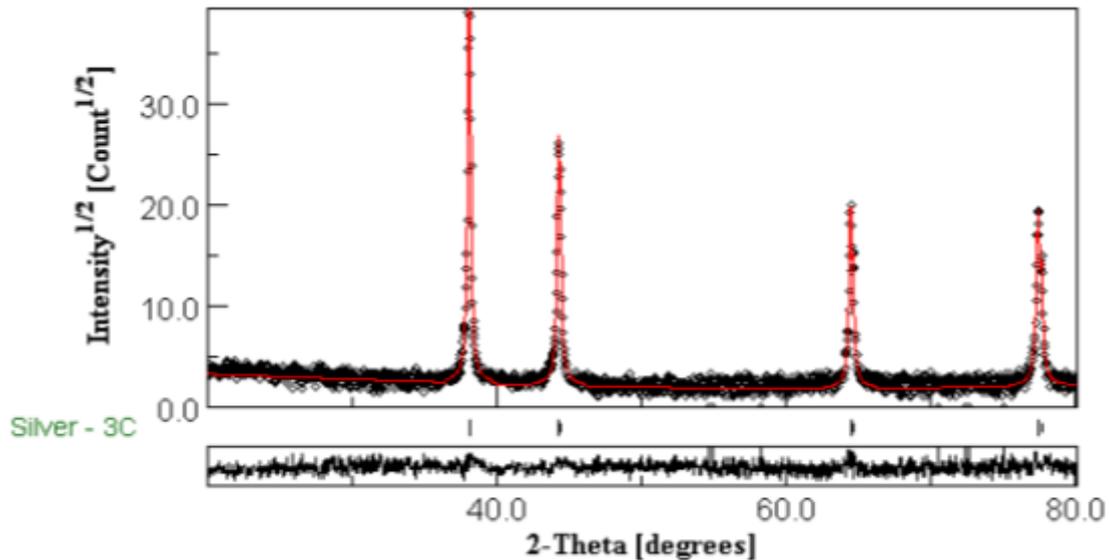
**Figure III.7 :** Forme allongée des nanoparticules d'argent.

### III.2.2 Etude structurale des nanoparticules d'argent formées en présence de PEG

Afin d'étudier l'effet de la molécule PEG sur la taille moyenne et les propriétés structurales des nanoparticules d'argent nous avons utilisé trois concentrations différentes de PEG. La molécule de PEG est mélangée avec le précurseur des ions d'argent avant d'ajouter le  $\text{NaBH}_4$ . Au cours du processus de formation des nanoparticules, la molécule de PEG va réduire la mobilité des nanoparticules d'argent et empêcher le phénomène de coalescence des nanoparticules.

### a. Résultats d'affinement des nanoparticules d'argent formées avec 1ml de PEG

La figure III.8 présente le diffractogramme des nanoparticules d'argent préparées en présence d'un volume de 1ml de PEG. Les pics de diffraction sont situés aux positions  $38,14^\circ$ ;  $44,28^\circ$ ;  $64,47^\circ$  et  $77,43^\circ$ , ils correspondent aux plans atomiques respectifs (111), (200), (220) et (311) de la structure cubique de l'argent massif de groupe d'espace Fm-3m ( $N^\circ = 225$ ) et de paramètre de maille  $a = 4.085 \text{ \AA}$ .



**Figure III.8 :** Diffractogramme des nanoparticules d'argent (petits cercles noirs) avec spectre calculé par affinement Rietveld (ligne en rouge).

#### ▪ Paramètres d'affinement Rietveld:

sig= 1.04

Rwp (%) = 23.22

Rwpnb (% , no bkg) = 27.65

Rwpnb1 (% , no bkg rescaled) = 24.21

Rwpnb2 (% , no bkg rescaled^2) = 27.26

Rb (%) = 14.02

Rexp (%) = 22.40

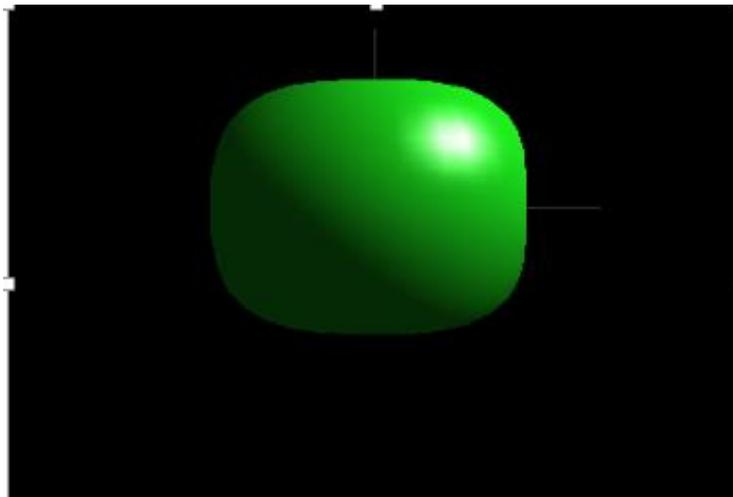
Silver - 3C , weight %: 100.0 +- 0.0

De la même façon que précédemment, l'analyse par affinement Rietveld du diffractogramme des nanoparticules d'argent a permis d'estimer la taille moyenne et la forme des nanoparticules formées. Les figures III.9 et III.10, présentent les résultats sur la taille et la forme des nanoparticules d'argent, la taille moyenne estimée suivant les

principales directions est 99.87 nm avec une forme quasi sphérique. Le paramètre de maille est :  $a=4.089 \text{ \AA}$ .

number	h	k	l	multiplicity	D-spacing	Crystallite	Microstrain
1	1	1	1	8	2.36082832...	1078.23870...	1.12042841...
2	2	0	0	6	2.04453730...	879.545312...	1.12728885...
3	2	2	0	12	1.44570618...	1028.56535...	1.12214745...
4	3	1	1	24	1.23290238...	973.144680...	1.12406229...
5	2	2	2	8	1.18041416...	1078.23870...	1.12042841...

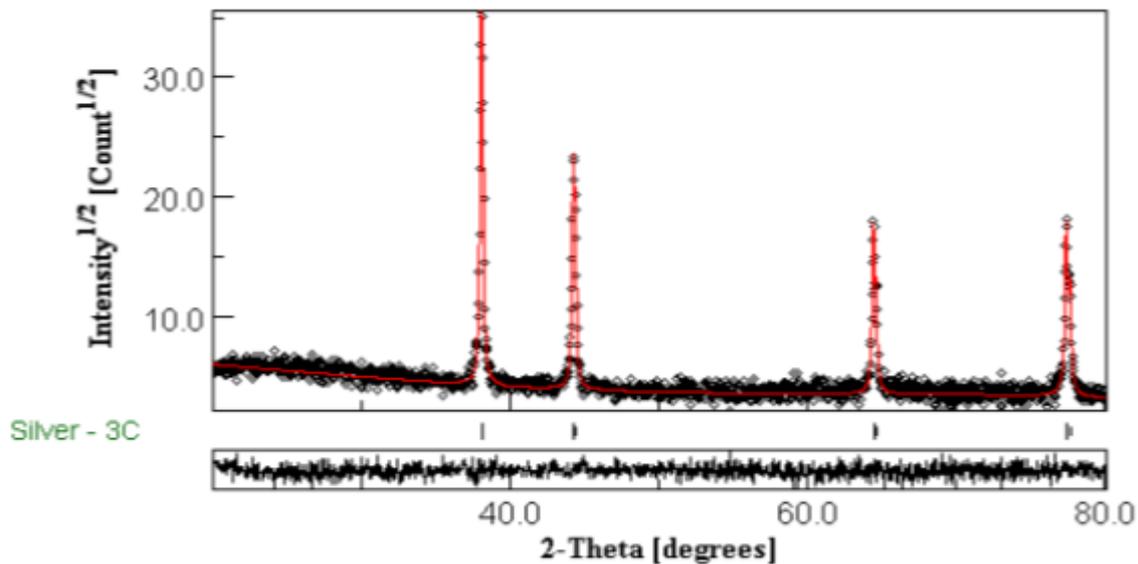
**Figure III.9 :** Taille des nanoparticules suivant les principales directions.



**Figure III.10 :** Forme quasi sphérique des nanoparticules d'argent.

### **b. Résultats d'affinement des nanoparticules d'argent formées avec 2ml de PEG**

La figure III.11 présente le diffractogramme des nanoparticules d'argent préparées en présence d'un volume de 2ml de PEG. Les pics de diffraction sont situés aux positions  $38,14^\circ$  ;  $44,28^\circ$  ;  $64,52^\circ$  et  $77,38^\circ$ . Ces positions de diffraction correspondent aux plans atomiques respectifs (111), (200), (220) et (311) de la structure cubique de l'argent massif de groupe d'espace Fm-3m ( $N^\circ= 225$ ) et de paramètre de maille  $a=4.085 \text{ \AA}$ .



**Figure III.11 :** Diffractogramme des nanoparticules d'argent (petits cercles noirs) avec spectre calculé par affinement Rietveld (ligne en rouge).

▪ **Paramètres d'affinement Rietveld:**

sig= 0.96

Rwp (%) = 18.28

Rwpnb (% , no bkg) = 30.20

Rwpnb1 (% , no bkg rescaled) = 19.20

Rwpnb2 (% , no bkg rescaled^2) = 14.68

Rb (%) = 12.93

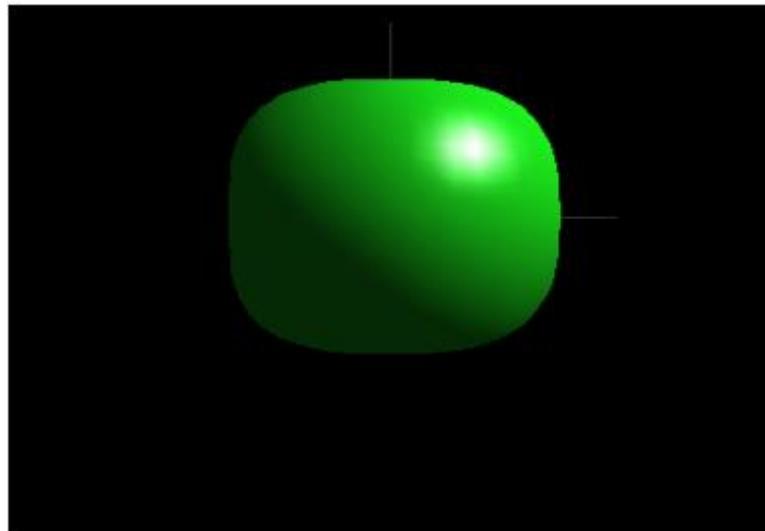
Rexp (%) = 18.95

Silver - 3C, weight % : 100.0 +- 0.0

L'analyse par affinement Rietveld du diffractogramme des nanoparticules d'argent a permis d'estimer la taille moyenne et la forme des nanoparticules formées. Les figures III.12 et III.13, présentent les résultats sur la taille et la forme des nanoparticules d'argent, la taille moyenne estimée suivant les principales directions est 104,21 nm avec une forme quasi sphérique. Le paramètre de maille est :  $a=4.091 \text{ \AA}$ .

number	h	k	l	multiplicity	D-spacing	Crystallite	Microstrain
1	1	1	1	8	2.36198844...	1118.01119...	0.0
2	2	0	0	6	2.045542	928.328701...	0.0
3	2	2	0	12	1.44641661...	1070.59057...	0.0
4	3	1	1	24	1.23350823...	1017.68326...	0.0
5	2	2	2	8	1.18099422...	1118.01119...	0.0

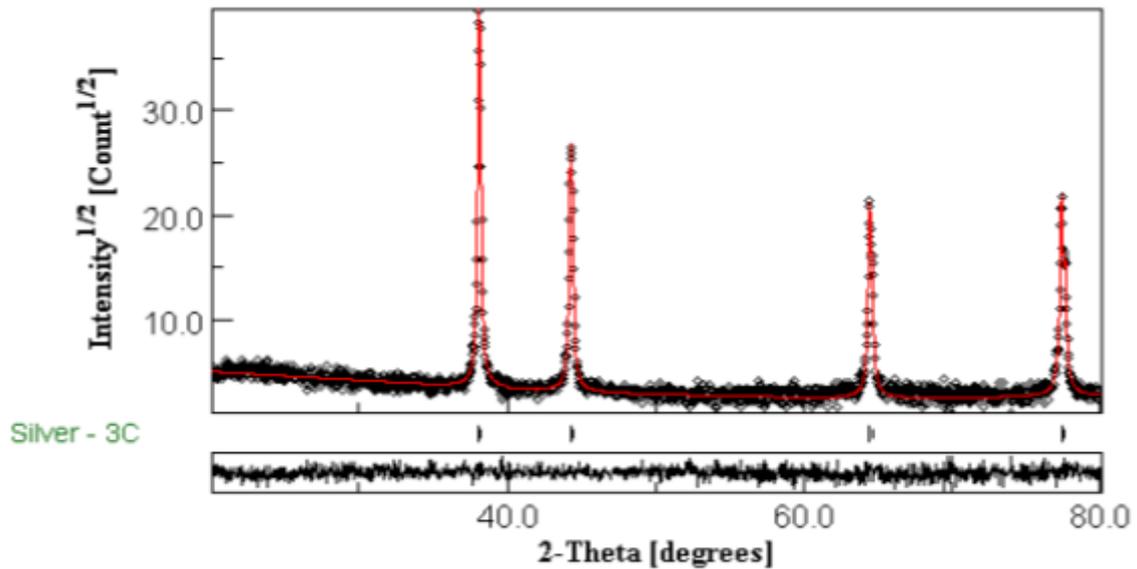
**Figure III.12 :** Taille des nanoparticules suivant les principales directions.



**Figure III.13 :** Forme quasi sphérique des nanoparticules d'argent.

### c. Résultats d'affinement des nanoparticules d'argent formées avec 3ml de PEG

La figure III.14 présente le diffractogramme des nanoparticules d'argent préparées en présence d'un volume de 2ml de PEG. Les pics de diffraction sont situés aux positions  $38,09^\circ$  ;  $44,33^\circ$  ;  $64,44^\circ$  et  $77,38^\circ$ . Ces positions de diffraction correspondent aux plans atomiques respectifs (111), (200), (220) et (311) de la structure cubique de l'argent massif de groupe d'espace Fm-3m ( $N^\circ= 225$ ) et de paramètre de maille  $a=4.085 \text{ \AA}$ .



**Figure III.14 :** Diffractogramme des nanoparticules d'argent (petits cercles noirs) avec spectre calculé par affinement Rietveld (ligne en rouge).

▪ **Paramètres d'affinement Rietveld:**

sig= 0.98

Rwp (%) = 18.98

Rwpnb (% , no bkg) = 25.19

Rwpnb1 (% , no bkg rescaled) = 21.84

Rwpnb2 (% , no bkg rescaled^2) = 30.24

Rb (%) = 11.60

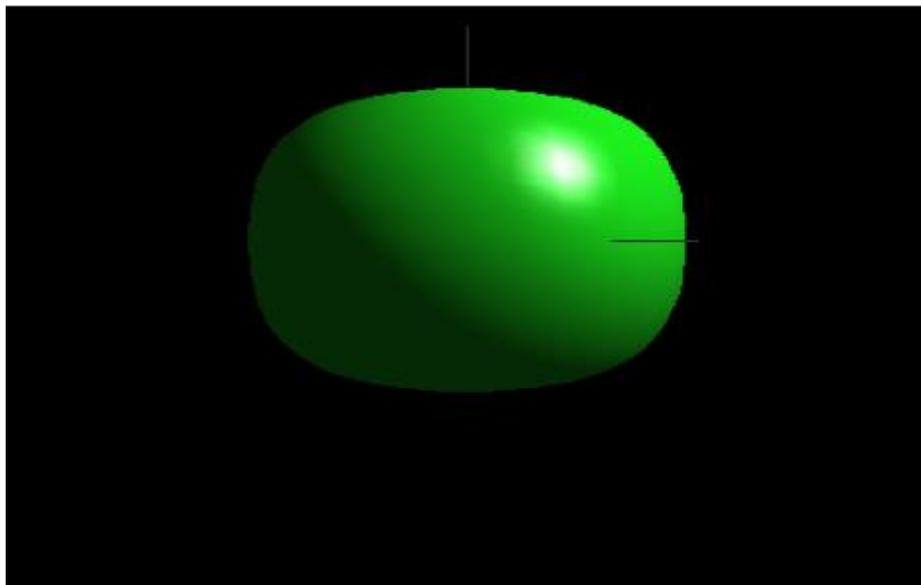
Rexp (%) = 19.44

Silver - 3C, weight %: 100.0 + -0.0

L'analyse par affinement Rietveld du diffractogramme des nanoparticules d'argent a permis d'estimer la taille moyenne et la forme des nanoparticules formées. Les figures III.15 et III.16, présentent les résultats sur la taille et la forme des nanoparticules d'argent, la taille moyenne estimée suivant les trois principales directions est 99,56 nm avec une forme quasi sphérique et le paramètre de maille est estimé à 4.093 Å.

number	h	k	l	multiplicity	D-spacing	Crystallite	Microstrain
1	1	1	1	8	2.36333944...	1065.16049...	0.0
2	2	0	0	6	2.04671200...	891.399886...	0.0
3	2	2	0	12	1.44724393...	1021.72034...	0.0
4	3	1	1	24	1.23421377...	973.254056...	0.0
5	2	2	2	8	1.18166972...	1065.16049...	0.0

**Figure III.15 :** Taille des nanoparticules suivant les principales directions.



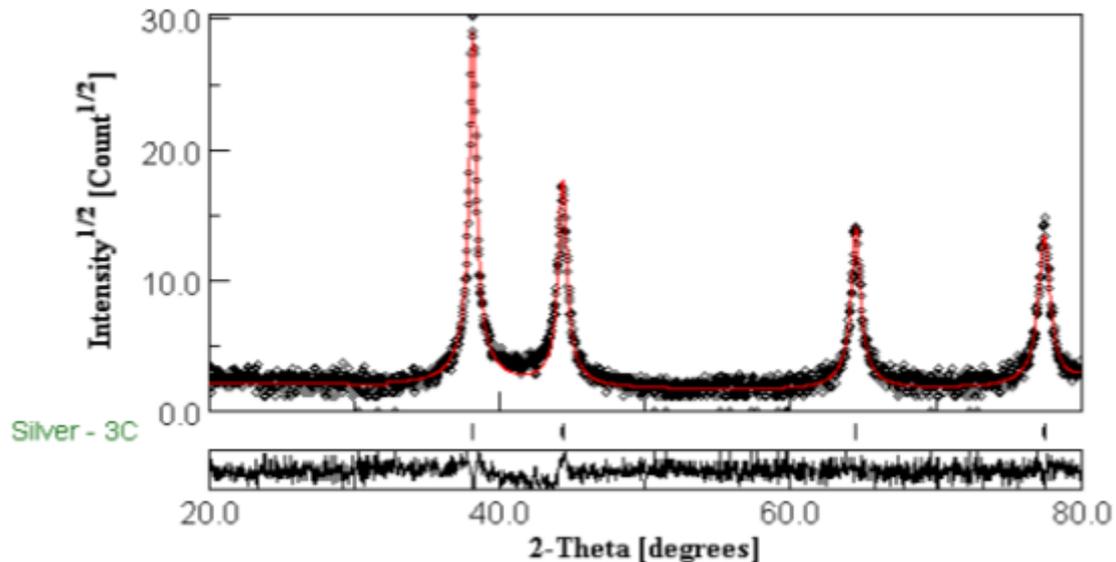
**Figure III.16 :** Forme quasi sphérique des nanoparticules d'argent.

### III.3 Résultats d'affinement des nanoparticules d'argent formées en milieu basique (pH $\approx$ 11)

Dans cette partie expérimentale, nous avons préparé des nanoparticules d'argent en milieu basique sans et en présence de la molécule PEG. Le pH du milieu est en alentours de 11. L'effet de la molécule PEG sur les propriétés structurales et vibrationnelles est étudié à différentes concentrations.

### III.3.1 Résultats d'affinement des nanoparticules d'argent formées sans PEG

Le diffractogramme présenté dans la figure III.17, montre les quatre principaux pics de la structure cubique des nanoparticules d'argent sans présence du PEG. Ces pics situés aux positions  $38,19^\circ$  ;  $44,33^\circ$  ;  $64,57^\circ$  ;  $77,52^\circ$  correspondent respectivement aux plans atomiques (111), (200), (220) et (311) de la structure cubique de l'argent massif de groupe d'espace Fm-3m (N°= 225) et de paramètre de maille  $a=4.085 \text{ \AA}$ .



**Figure III.17 :** Diffractogramme des nanoparticules d'argent (petits cercles noirs) avec spectre calculé par affinement Rietveld (ligne en rouge).

▪ **Paramètres d'affinement Rietveld:**

sig= 1.08

Rwp (%) = 22.93

Rwpnb (% , no bkg) = 25.53

Rwpnb1 (% , no bkg rescaled) = 24.60

Rwpnb2 (% , no bkg rescaled^2) = 28.87

Rb (%) = 14.78

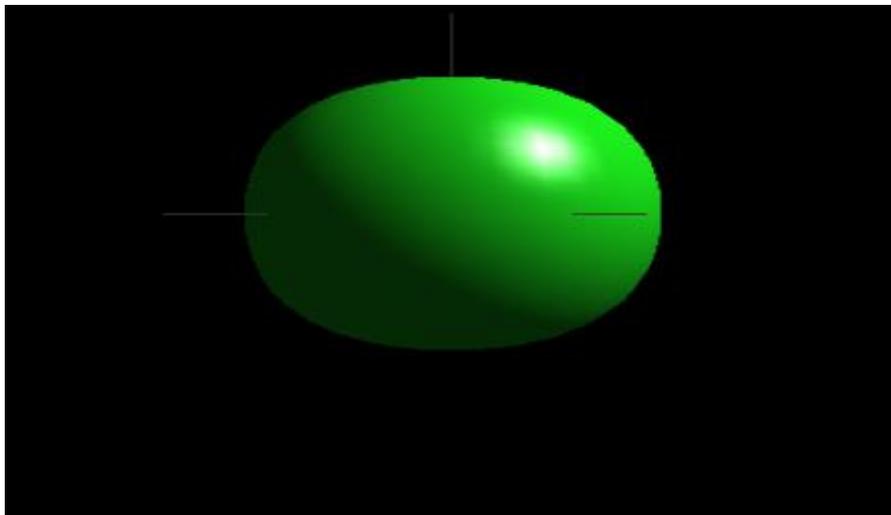
Rexp (%) = 21.24

Silver - 3C, weight % : 100.0 +- 0.0

L'affinement Rietveld du diffractogramme des nanoparticules d'argent permet d'estimer la taille moyenne et la forme des nanoparticules. Les figures III.18 et III.19, présentent les résultats sur la taille et la forme des nanoparticules d'argent, la taille moyenne estimée suivant les principales directions est 96.24 nm avec une forme quasi sphérique légèrement allongée suivant la direction (111). Le paramètre de maille est estimé à  $4.082 \text{ \AA}$ .

number	h	k	l	multiplicity	D-spacing	Crystallite	Microstrain
1	1	1	1	8	2.35695106...	990.785191...	8.71157040...
2	2	0	0	6	2.0411795	920.066462...	0.0020322655
3	2	2	0	12	1.44333186...	973.105509...	6.80690695...
4	3	1	1	24	1.23087755...	953.380243...	0.00135167...
5	2	2	2	8	1.17847553...	990.785191...	8.71157040...

**Figure III.18 :** Taille des nanoparticules suivant les principales directions.

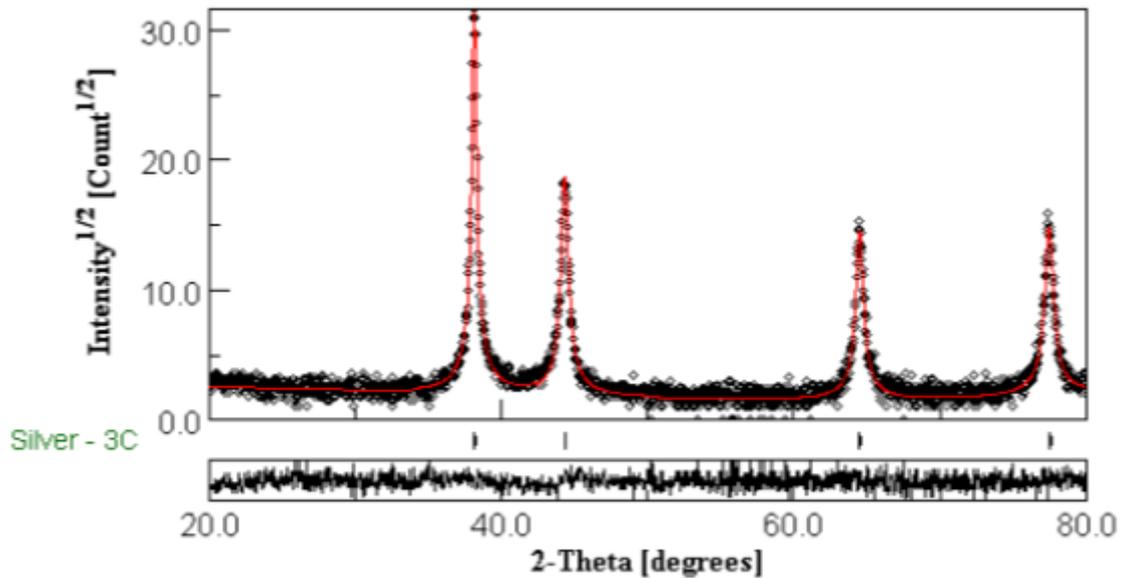


**Figure III.19 :** Forme quasi sphérique des nanoparticules d'argent légèrement allongée suivant la direction (111).

### III.3.2 Nanoparticules d'argent formées en présence de PEG

Comme nous l'avons déjà illustré dans la première partie de ce chapitre, synthèse des nanoparticules en milieu acide, et afin de mieux comprendre l'effet de pH du milieu sans et avec la molécule PEG, nous avons préparée des nanoparticules d'argent en présence de la molécule PEG pour les mêmes concentrations 1ml, 2ml et 3ml. Après traitement par affinement Rietveld, les résultats obtenus sur les paramètres de maille, la taille moyenne et la forme des nanoparticules sont présentées par les figures III.20 – III.28 et regroupés dans le tableau III.1.

- **Résultats d'affinement des nanoparticules d'argent formées en présence de 1ml de PEG**



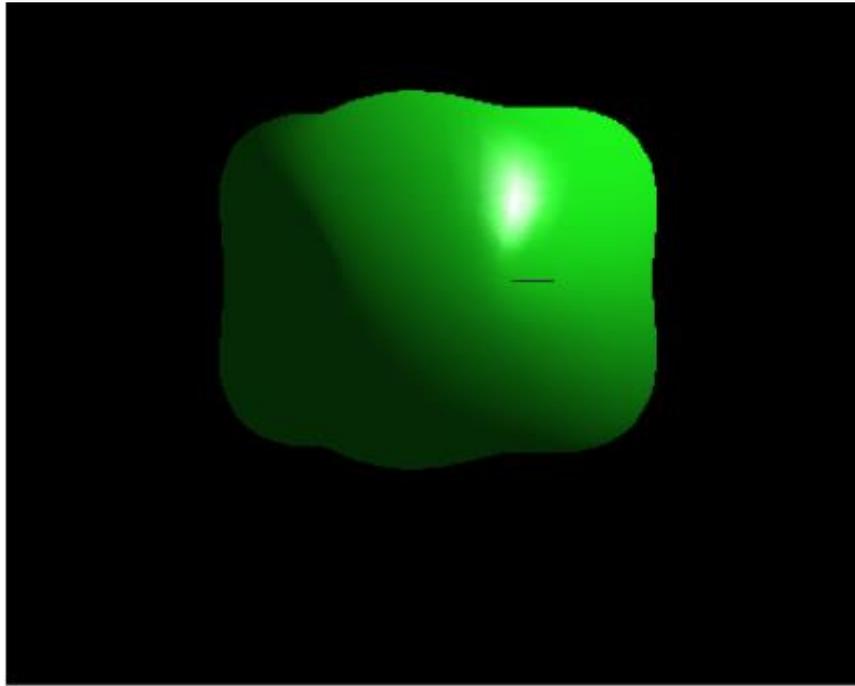
**Figure III.20 :** Diffractogramme des nanoparticules d'argent (petits cercles noirs) avec spectre calculé par affinement Rietveld (ligne en rouge).

▪ **Paramètres d'affinement Rietveld :**

- sig= 1.00
- Rwp (%) = 21.95
- Rwpnb (% , no bkg) = 24.79
- Rwpnb1 (% , no bkg rescaled) = 23.84
- Rwpnb2 (% , no bkg rescaled^2) = 30.53
- Rb (%) = 12.65
- Rexp (%) = 21.93
- Silver - 3C, weight % : 100.0 +- 0.0

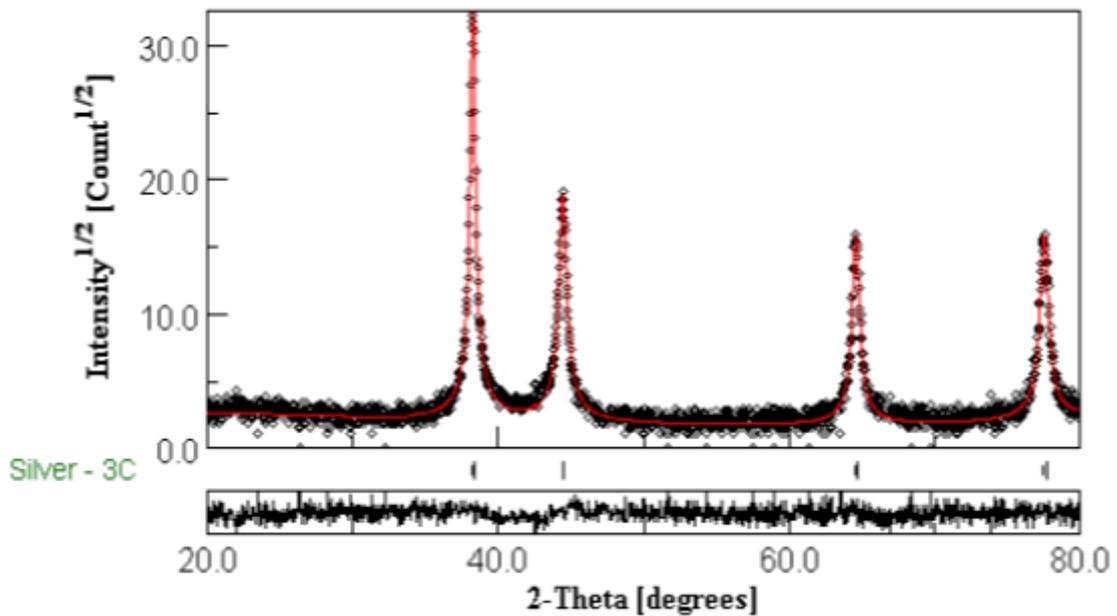
number	h	k	l	multiplicity	D-spacing	Crystallite	Microstrain
1	1	1	1	8	2.35612430...	1014.34029...	7.16980930...
2	2	0	0	6	2.0404635	485.207801...	0.0012418474
3	2	2	0	12	1.44282557...	882.057174...	8.78118717...
4	3	1	1	24	1.23044578...	734.468564...	0.00102852...
5	2	2	2	8	1.17806215...	1014.34029...	7.16980930...

**Figure III.21 :** Taille des nanoparticules suivant les principales directions.



**Figure III.22 :** Forme des nanoparticules d'argent formées en milieu basique et en présence de 1ml PEG.

- **Résultats d'affinement des nanoparticules d'argent formées en présence de 2ml de PEG**



**Figure III.23 :** Diffractogramme des nanoparticules d'argent (petits cercles noirs) avec spectre calculé par affinement Rietveld (ligne en rouge).

▪ **Paramètres d'affinement Rietveld:**

sig= 1.02

Rwp (%) = 21.10

Rwpnb (% , no bkg) = 23.94

Rwpnb1 (% , no bkg rescaled) = 23.91

Rwpnb2 (% , no bkg rescaled^2) = 32.80

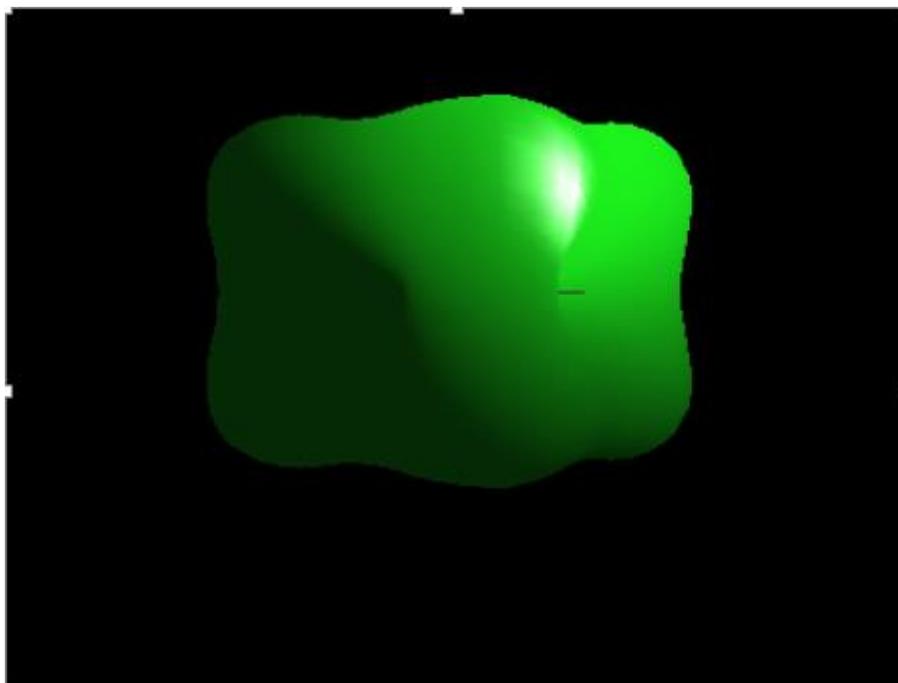
Rb (%) = 11.71

Rexp (%) = 20.75

Silver - 3C , weight %: 100.0 +- 0.0

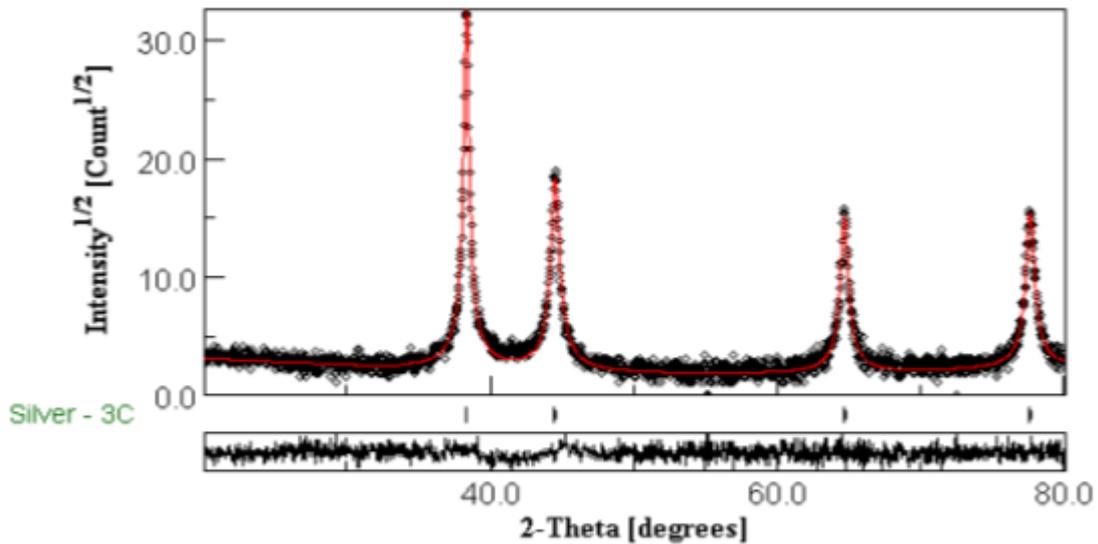
number	h	k	l	multiplicity	D-spacing	Crystalite	Microstrain
1	1	1	1	8	2.36084731...	969.201475...	8.91362830...
2	2	0	0	6	2.04455374...	341.224286...	8.05627299...
3	2	2	0	12	1.44571782...	812.207178...	8.70720740...
4	3	1	1	24	1.23291230...	637.048251...	8.47096845...
5	2	2	2	8	1.18042365...	969.201475...	8.91362830...

**Figure III.24 :** Taille des nanoparticules suivant les principales directions.



**Figure III.25 :** Forme des nanoparticules d'argent formées en milieu basique et en présence de 2ml.

- Résultats d'affinement des nanoparticules d'argent formées en présence de 3ml de PEG



**Figure III.26 :** Diffractogramme de diffraction des nanoparticules d'argent (petits cercles noirs) avec spectre calculé par affinement Rietveld (ligne en rouge).

▪ Paramètres d'affinement Rietveld:

sig= 1.03

Rwp (%) = 20.66

Rwpnb (% , no bkg) = 23.65

Rwpnb1 (% , no bkg rescaled) = 21.79

Rwpnb2 (% , no bkg rescaled<sup>2</sup>) = 26.73

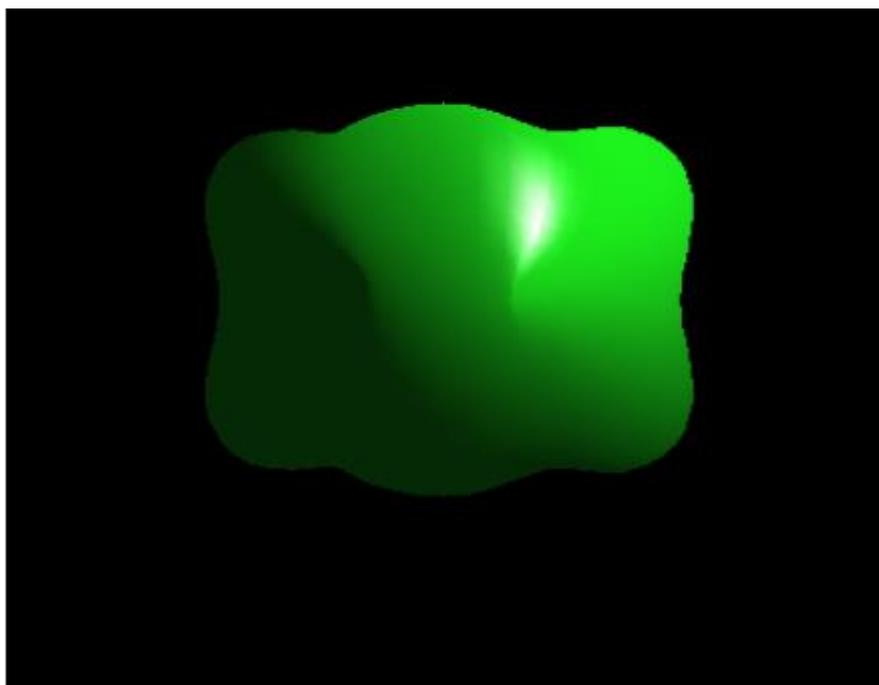
Rb (%) = 12.15

Rexp (%) = 20.03

Silver - 3C , weight %: 100.0 +- 0.0

number	h	k	l	multiplicity	D-spacing	Crystalite	Microstrain
1	1	1	1	8	2.35891775...	993.013321...	5.66346167...
2	2	0	0	6	2.04288270...	322.272617...	5.14208460...
3	2	2	0	12	1.44453621...	825.328145...	5.53772129...
4	3	1	1	24	1.23190461...	638.241378...	5.39397404...
5	2	2	2	8	1.17945887...	993.013321...	5.66346167...

**Figure III.27 :** Taille des nanoparticules suivant les principales directions.



**Figure III.28 :** Forme des nanoparticules d'argent formées en milieu basique et en présence de 3ml PEG.

**Tableau III.1 :** Paramètre de maille et taille moyenne des nanoparticules d'argent synthétisées en milieu acide et milieu basique.

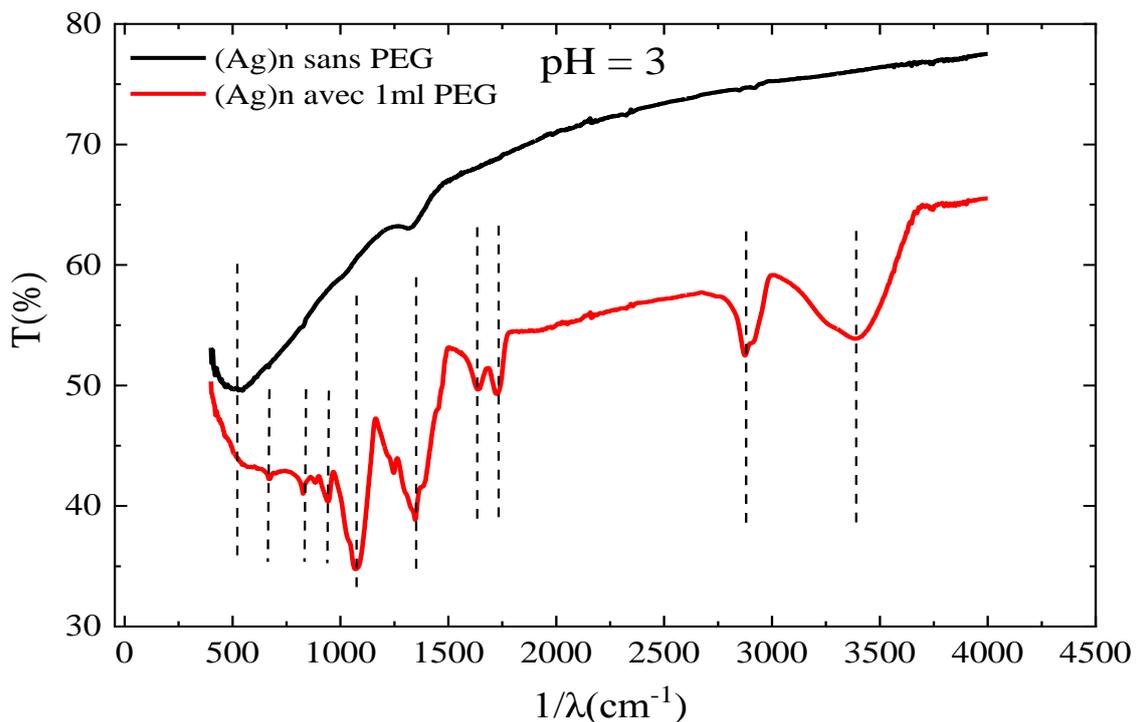
pH du milieu	Volume de PEG	Paramètre de maille (Å)	Taille moyenne (nm)
pH=3	0ml PEG	4.089	89.57
	1ml PEG	4.089	99.87
	2ml PEG	4.091	104.21
	3ml PEG	4.093	99.56
pH=11	0ml PEG	4.082	96.24
	1ml PEG	4.080	80.26
	2ml PEG	4.089	71.80
	3ml PEG	4.085	72.47

Les résultats illustrés dans le tableau III.1, montrent bien qu'en présence de la molécule PEG l'existence de l'effet du milieu, acide ou basique, sur la taille des nanoparticules d'argent. Il faut rappeler qu'à l'échelle du nanomètre les propriétés physiques sont étroitement liées à la taille. Ceci veut dire que leurs propriétés physiques et notamment les propriétés optiques dépendent également du pH du milieu. Selon les tailles des nanoparticules préparées en milieu basique, valeurs présentées dans le tableau en couleur verte, il est bien clair que ce milieu favorise les nanoparticules de petites tailles. Dans notre cas, les petites nanoparticules sont synthétisées dans le cas des concentrations de PEG les plus élevées, 2ml et 3ml dans un volume

total de 20ml. La valeur du paramètre de maille calculé pour ces concentrations est en bon accord avec celui du modèle proposé pour l'affinement,  $a=4.085 \text{ \AA}$ . L'absence d'un effet significatif de la molécule PEG sur le paramètre de maille est probablement due au caractère métallique des nanoparticules d'argent formées en fin de synthèse.

### III.4 Caractérisation des nanoparticules d'argent par spectroscopie infrarouge ATR

La caractérisation des nanoparticules d'argent a été suivie par une analyse en surface de l'interaction molécule organique PEG – nanoparticules d'argent. Pour cela, nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge ATR pour analyser, pour les deux milieux acide et basique, une poudre de nanoparticules sans molécule PEG et une autre poudre de nanoparticules synthétisées en présence de la molécule PEG. Les spectres de la figure III.29, illustrent la repense infrarouge des nanoparticules d'argent avec et sans la molécule PEG (1 ml) synthétisées dans un milieu acide (pH=3).

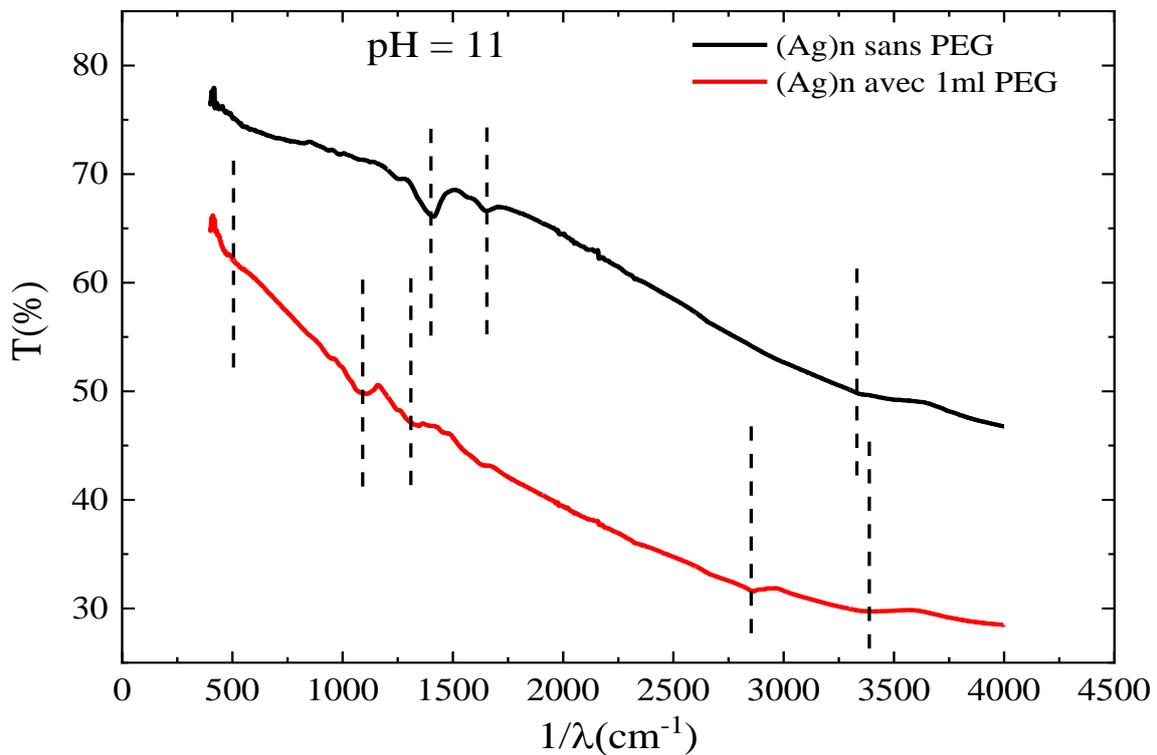


**Figure III.29 :** Spectre infrarouge des nanoparticules d'argent sans et avec 1ml PEG.

En absence de la molécule PEG, le spectre montre deux principales bandes, une faible bande d'absorption aux alentours de  $1346 \text{ cm}^{-1}$  et une autre bande autour de  $510 \text{ cm}^{-1}$ . La première est due à la présence d'une faible quantité de molécule d'eau alors que celle observée à  $510 \text{ cm}^{-1}$

est caractéristique aux nanoparticules d'argent à caractère massif. En présence de PEG, les bandes de vibration caractéristiques à la molécule PEG sont observées aux nombres d'ondes très élevés :  $3400\text{ cm}^{-1}$ ,  $2870\text{ cm}^{-1}$ ,  $1729\text{ cm}^{-1}$ ,  $1635\text{ cm}^{-1}$ ,  $1346\text{ cm}^{-1}$ ,  $1070\text{ cm}^{-1}$ ,  $944\text{ cm}^{-1}$  et  $826\text{ cm}^{-1}$ , représentées par un trait en pointillé. Par contre les bandes de vibration caractéristiques à l'interaction nanoparticules – molécule PEG sont celles observées aux petits nombres d'ondes  $668\text{ cm}^{-1}$  et à  $510\text{ cm}^{-1}$ .

Les spectres de la figure III.30, illustrent la repense infrarouge des nanoparticules d'argent avec et sans la molécule PEG (1 ml) synthétisées dans un milieu basique (pH=11).



**Figure III.30 :** Spectre infrarouge des nanoparticules d'argent sans et avec 1 ml PEG.

Dans cette analyse, il apparait clairement que la concentration de PEG dans le cas de la synthèse des nanoparticules d'argent en présence de PEG est très faible. Ceci est probablement dû à une quantité insuffisante de la poudre. En présence PEG, le spectre présente les mêmes bandes de vibration caractéristiques à la molécule PEG avec une faible absorbance. La bande caractéristique à la vibration nanoparticule d'argent – PEG est observée autour de  $505\text{ cm}^{-1}$  avec une très faible absorbance et un faible décalage par rapport à celle observée en milieu acide.

### III.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté l'ensemble des résultats obtenus sur les nanoparticules d'argent à pH acide et pH basique, sans présence PEG et avec PEG. La formation des nanoparticules d'argent a été réalisée par réaction chimique des précurseurs de nitrate d'argent, de Borohydrure de Sodium ( $\text{NaBH}_4$ ) et de Polyéthylène glycol 600 (PEG). La diffraction des rayons X nous a permis de révéler une structure cubique de groupe d'espace Fm-3m ( $N^\circ = 225$ ) et de paramètre de maille en très bon accord avec celui de la littérature. La taille moyenne estimée par la méthode d'affinement Rietveld en présence de PEG à pH basique est de 72 nm plus petite que celles préparées en milieu acide. La caractérisation avec la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier nous a permis d'observer les bandes de vibration caractéristiques à l'interaction nanoparticules d'argent – molécules PEG aux petits nombres d'ondes  $668 \text{ cm}^{-1}$  et à  $510 \text{ cm}^{-1}$ .

# **Conclusion générale**

## CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans ce travail, nous avons synthétisé par précipitation des nanoparticules d'argent avec et sans la présence d'un agent stabilisant. Nous avons choisi le Polyéthylène glycol 600 (PEG). Les précurseurs utilisés sont le Nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ), le Borohydrure de Sodium ( $\text{NaBH}_4$ ) comme réducteur, le Polyéthylène glycol 600 (PEG) comme agent stabilisant et l'Hydroxyde de Sodium ( $\text{NaOH}$ ) pour ajuster le pH du milieu. Cette méthode de synthèse nous a permis de préparer des nanoparticules d'argent de petite taille dans le milieu basique ( $\approx 70$  nm) et des nanoparticules de taille un peu plus grande en milieu acide ( $\approx 100$ ).

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) nous a permis d'identifier la phase cubique de groupe d'espace Fm-3m ( $N^\circ = 225$ ) des nanoparticules d'argent formées. Le paramètre de maille calculé par affinement Rietveld des diffractogrammes est en très bon accord avec celui de la littérature ( $a=4.085$  Å). Les traitements par affinement Rietveld montrent également, dans le cas de la synthèse en milieu basique, l'effet de la molécule PEG sur la taille et la forme des nanoparticules d'argent. Les formes reconstruites des nanoparticules montrent bien que la croissance en présence de la molécule PEG est bloquée suivant certaines directions et permise suivant d'autres directions.

Les résultats de la diffraction des rayons X montrent l'effet Polyéthylène glycol 600 (PEG) sur le mécanisme de formation des nanoparticules d'argent et leurs propriétés physique. En effet, en milieu basique lorsque la concentration de Polyéthylène glycol 600 (PEG) augmente la taille diminue de 96 nm à 72 nm. Par contre en milieu acide l'effet de la molécule Polyéthylène glycol 600 (PEG) sur la taille des nanoparticules est très faible, elle reste presque la même avec l'augmentation de la concentration de PEG, entre 96 et 100 nm.

Les analyses infrarouges ATR a permis d'identifier les liaisons chimiques situées entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ . La spectroscopie infrarouge des nanoparticules d'argent formées sans et en présence de PEG nous a permis d'observer, en milieu basique, les bandes de vibration caractéristiques à l'interaction nanoparticules d'argent – molécules PEG aux petits nombres d'ondes 668  $\text{cm}^{-1}$  et à 510  $\text{cm}^{-1}$ . La bande caractéristique à la vibration nanoparticule d'argent – PEG est observée avec un faible décalage par rapport à celle observée en milieu acide (505  $\text{cm}^{-1}$ ).

En perspective, la synthèse en milieu basique de nanoparticules d'argent en présence de PEG de concentration encore plus élevée peut conduire à la formation de très petites nanoparticules. La synthèse en présence d'un agent stabilisant peut être étendue à d'autres molécules capables de les stabiliser à des tailles très réduites, en quelques nanomètres seulement (de 1 à 4 nm), et d'améliorer considérablement leurs propriétés optiques.

## **Références bibliographiques**

## Références bibliographiques

### Références du chapitre I

- [1] G. Chuto, P. Chaumet-Riffaud / Médecine Nucléaire 34 (2010) 370–376.....02
- [2] Guitou, M.-A., Nanoparticules et santé : des applications aux risques potentiels. L'exemple du TiO<sub>2</sub>.....02
- [3] Chuto, G. and P. Chaumet-Riffaud, Les nanoparticules. Médecine Nucléaire, 2010. 34(6): p. 370-376.....02
- [4] Park, S.-H., et al., Effects of silver nanoparticles on the fluidity of bilayer in phospholipid liposome. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2005. 44(2-3): p. 117-122.....02
- [5] Donaldson, K. and C.A. Poland, Nanotoxicology: new insights into nanotubes. Nature Nanotechnology, 2009. 4(11): p. 708.....03
- [6] K. Watanabe, in Encyclopedia of Interfacial Chemistry, 2018.....03
- [7] Hemmerlin, M., Toxicité de deux types de nanoparticules d'argent sur la cyanobactérie modèle: *Synechococcus elongatus* PCC 7942, 2014, Université de Lorraine.....03
- [8] Steven J. Oldenburg, Ph.D., *President - nanoComposix, Inc.*.....04
- [9] Neelu Chouhan, Silver Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Applications, chapter 2.....05
- [10] F. Zaera, A. J. Gellman, G. A. Somarajai, Acc. Chem. Res. 19 (1986)24.....06
- [11] D. M. Hercules, A. Proctor, M. Houalla, Acc. Chem. Res. 27 (1994)387.....06
- [12] Z.-J. Jiang, C.-Y. Liu, L.-W. Sun, J. Phys. Chem. B, 109(5) (2005) 1730–1735.....06
- [13] Ip, M., et al., Antimicrobial activities of silver dressings: an in vitro comparison. Journal of medical microbiology, 2006. 55(1): p. 59-63.....06
- [14] Wei, L., et al., Silver nanoparticles: synthesis, properties, and therapeutic applications. Drug discovery today, 2015. 20(5): p. 595-601.....07
- [15] Krutyakov, Y.A., et al., Synthesis and properties of silver nanoparticles: advances and prospects. Russian Chemical Reviews, 2008. 77(3): p. 233.....07
- [16] I. Sondi, B. Salopek-Sondi, J. Colloid Interface Sci. 275(1): (2004) 177.....07
- [17] C. Pierard-Franchimont, P. Quatresooz, P. Paquet, F. Henry, G.E. Pierard. Rev. Med. Liège, 59 (2004)403.....07
- [18] Birla, S., et al., Fabrication of silver nanoparticles by *Phoma glomerata* and its combined effect against *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* and *Staphylococcus aureus*. Letters in Applied Microbiology, 2009. 48(2): p. 173-179.....07

- [19] Gurav A.S., Kodas T.T., Wang L.M., Kauppinen E.I., Joutsensaari J. Generation of nanometer-size fullerene particles via vapor condensation. *Chem. Phys. Lett.* 1994;218:304–308.....08
- [20] J. H. Jung, H. C.Oh, H. S.Noh, J. H. Ji, S. S.Kim,*J. Aerosol Sci.* 37(2006) 1662.....08
- [21] T. A.Saleh,*J. Chem.Health Saf.* 18(2) (2011) 3.....09
- [22] Singh, A., et al., Multiphase TixOy nanoparticles by pulsed laser ablation of titanium in supercritical CO2.*Applied Surface Science*, 2019. 476: p. 822-827.....09
- [23] Polyhedral silver nanocrystals with distinct scattering signatures.Tao A, Sinsermsuksakul P, Yang P *Angew Chem Int Ed Engl.* 2006 Jul 10; 45(28):4597-601.....09
- [24] Shape-controlled synthesis of metal nanostructures: the case of silver. Wiley B, Sun Y, Mayers B, Xia Y *Chemistry.* 2005 Jan 7; 11(2):454-63.....09
- [25] Gurunathan S, Han JW, Kim ES, Park JH, Kim JH *Int J Nanomedicine.* 2015; 10():2951-69.....09
- [26] Gurunathan S, Kalishwaralal K, Vaidyanathan R, Venkataraman D, Pandian SR, Muniyandi J, Hariharan N, Eom SH *Colloids Surf B Biointerfaces.* 2009 Nov 1; 74(1):328-35.....10
- [27] Gurunathan S, Han J, Park JH, Kim JH *Nanoscale Res Lett.* 2014; 9(1):248.....10
- [28] *Int J Mol Sci.* 2016 Sep; 17(9): 1534. Published online 2016 Sep 13.....12
- [29] ZhiLiang J, Yuan C, AiHui L, HuiLin T, NingLi T, FuXin Z. Silver nanoparticle labeled immunoresonance scattering spectral assay for trace fibrinogen. *Science in China Series B.* 2007;50:345-350.....12
- [30] G. Merga, R. Wilson, G. Lynn, B. H. Milosavljevic, D. Meisel, *J. Phys. Chem. C* 111(33) (2007) 12220.....12
- [31] A. D. McFarland, R. P. Van Duyne,*Nano letters*,3(8)(2009) 1057.....12
- [32] Dong XY, Gao ZW, Yang KF, Zhang WQ, Xu LW. Nanosilver as a new generation of silver catalysts in organic transformations for efficient synthesis of fine chemicals. *Catalysis Science & Technology.* 2015;5(5):2554-2574.....13
- [33] Chouhan N, Ameta R, Meena RK. Biogenic silver nanoparticles from *Trachyspermum ammi* (Ajwain) seeds extract for catalytic reduction of p-nitrophenol to p-aminophenol in excess of NaBH<sub>4</sub>. *Journal of Molecular Liquids.* 2017;230:74-84.....13
- [34] Hongyin Z. Application of Silver Nanoparticles in Drinking Water Purification. 2013. Open Access Dissertations. Paper 29.....13
- [35] Barabara Savary INRS, Département métrologie des polluants.....14

## **Références du chapitre II**

- [1] Jin R, Cao Y, Mirkin CA, Kelly KL, Schatz GC, Zheng JG. Photoinduced conversion of silver nanospheres to nanoprisms. *Science*. 2001 ;294(5548) :1901-1903.....15
- [2] Jin R, Cao YC, Hao E, Metraux GS, Schatz GC, Mirkin CA. Controlling anisotropic nanoparticle growth through plasmon excitation. *Nature*. 2003 ;425 :487-490.....15
- [3] Shao Y, Jin Y, Dong S. Synthesis of gold nanoplates by aspartate reduction of gold chloride. *Chemical Communications*. 2004 ;9 :1104-1105.....15
- [4] Pal T, Maity DS, Ganguly A. Use of a silver-gelatin complex for the determination of micro-amounts of hydrazine in water. *The Analyst*. 1986 ;111(12) :1413-1415.....15
- [5] Chou KS, Ren CY. Synthesis of nanosized silver particles by chemical reduction method. *Materials Chemistry and Physics*. 2000 ;64(3) :241-246.....15
- [6] Waseda Y., Matsubara E., Shinoda K. *X-ray Diffraction Crystallography : Introduction, Examples and Solved Problems*. Springer Verlag ; Berlin, Germany : 2011.....21
- [7] Zawrah M.F., Zayed H.A., Essawy R.A., Nassar A.H., Taha M.A. Preparation by mechanical alloying, characterization and sintering of Cu-20 wt. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites. *Mater. Des.* 2013 ;46 :485-490.....21
- [8] J. P. Mercier, G. Zambelli, W. Kurz, *Introduction à la science des matériaux (Vol. 1)*. PPUR presses polytechniques (1999).....22
- [9] Gerwert, K. Molecular reaction mechanisms of proteins monitored by time-resolved FTIR-spectroscopy. *Biol. Chem.* 1999.....24
- [10] Perevedentseva, E.V. ; Su, F.Y. ; Su, T.H. ; Lin, Y.C. ; Cheng, C.L. ; Karmenyan, A.V. ; Priezzhev, A.V. ; Lugovtsov, A.E. Laser-optical investigation of the effect of diamond nanoparticles on the structure and functional properties of proteins. *Quantum Electron.* 2010, 40, 1089-1093.....24
- [11] Kumar, S. ; Barth, A. Following enzyme activity with infrared spectroscopy. *Sensors* 2010, 10, 2626-2637.....24
- [12] [http ://optique-ingenieur.org/fr/cours/OPI\\_fr\\_M02\\_C05/res/Fig\\_40\\_1.jpg](http://optique-ingenieur.org/fr/cours/OPI_fr_M02_C05/res/Fig_40_1.jpg).....25

## **Résumé :**

Des nanoparticules d'argent ont été synthétisées par précipitation en présence et en absence de polyéthylène glycol 600 (PEG) comme agent stabilisant. La caractérisation par diffraction des rayons X suivie par un affinement Rietveld des diffractogrammes confirme la formation de la phase cubique de groupe d'espace Fm-3m ( $N^{\circ} = 225$ ) des nanoparticules d'argent de taille moyenne comprise entre 70 nm et 100 nm. Les résultats montrent clairement l'effet du pH du milieu et de la concentration de molécule PEG sur la taille et la forme des nanoparticules d'argent. La bande vibrationnelle nanoparticule d'argent – molécule PEG est observée aux nombres d'ondes 505 – 510  $\text{cm}^{-1}$ .

## **Mots clés :**

Nanoparticules d'argent, Effet de taille, Nanoparticules de métaux nobles, Spectroscopie infrarouge, Polyéthylène glycol 600 (PEG).

## **Abstract:**

Silver nanoparticles were synthesized by precipitation with and without the presence of polyethylene glycol 600 (PEG) as a stabilizing agent. X-ray diffraction characterization followed by Rietveld refinement of the diffractograms confirms the formation of silver nanoparticles in the cubic phase with Fm-3m space group ( $N^{\circ}=225$ ) and an average size between 70 nm and 100 nm. The results clearly show the effect of pH solution and PEG molecule concentration on the size and shape of silver nanoparticles. The nanoparticle silver vibrational band - PEG molecule is observed at wavenumbers 505 – 510  $\text{cm}^{-1}$ .

## **Key words:**

Silver nanoparticles, Size effect, Nobles' nanoparticles, Infrared spectroscopy, Polyethylene glycol 600 (PEG).